

RESUMO:

Foram estudados os efeitos da presença de surfatantes aniônicos (dodecilsulfato de sódio – SDS e dodecilbenzenossulfonato de sódio – SDBS) e catiônico (cloreto de dodecilamônio – DAC) em diferentes interfases metal/cloreto de sódio, em valores de pH iguais a 5,8 e 3,0. Platina, cobre e níquel foram utilizados como substratos. Técnicas eletroquímicas (polarizações potencioestáticas catódicas e anódicas; voltametria cíclica; cronoamperometria; impedância eletroquímica, com eletrodo parado e com eletrodo de disco rotativo - EDR) foram empregadas, bem como técnicas não eletroquímicas (Espectroscopia Raman “in situ”(SERS); MEV / EDS) a fim de caracterizar a ação destes surfatantes em processos anódicos e catódicos que ocorrem nas interfases citadas.

DAC apresentou ação inibidora acentuada para as reações de oxidação e redução da água, na interfase Pt/NaCl 0,1 mol.L⁻¹, não sendo eletroativo na faixa de potenciais compreendida entre estes dois processos. Utilizando-se eletrodo parado, o surfatante mostrou ação inibidora mais acentuada para os processos anódicos do que para os catódicos. Com convecção forçada empregando EDR, o surfatante apresentou graus de inibição da ordem de 90 % para ambos os processos, sugerindo que o transporte de massa favorece a adsorção do DAC sobre a platina. Tal comportamento pôde também ser comprovado quando se utilizou cobre e níquel como substratos, em meio de pH igual a 5,8.

Para a interfase Cu / NaCl 0,1 mol.L⁻¹ pH = 3, com EDR, os três surfatantes tiveram seus efeitos estudados na região catódica, a fim de se verificar a sua atuação na reação de desprendimento de hidrogênio. Os surfatantes aniônicos não apresentaram efeito inibidor sobre a referida reação, aumentando a sua velocidade para potenciais mais negativos do que -1,0 V / ECS. DAC, ao contrário, inibiu a reação H⁺ / H₂, com valores de grau de cobertura da ordem de 50 %. A adsorção dos surfatantes sobre cobre foi caracterizada por espectroscopia Raman (SERS), cujos estudos mostraram que os três surfatantes são adsorvidos através da cadeia carbônica (hidrofóbica), no potencial de corrosão (E_{corr}) e a valores de potencial mais positivos e mais negativos do que o E_{corr}. Os resultados espectroscópicos sugerem a presença da parte polar tanto do SDS quanto do SDBS, na interface, enquanto que, no caso do DAC, não foi possível caracterizar, por esta técnica, a adsorção do grupamento amônio.

Foram realizados também estudos sobre o efeito destes surfatantes em processo de eletrodeposição de níquel sobre cobre. SDS apresentou aumento de rendimento de 28% para 43% a um potencial de -1,10 V / ECS, em relação ao processo efetuado em ausência de surfatante. Os depósitos obtidos em presença de SDS e SDBS apresentaram-se mais brilhantes e visualmente mais homogêneos do que aquele obtido em ausência de surfatante, confirmando a ação abrillantadora destes aditivos utilizados em banhos comerciais

de deposição. A presença de DAC inibiu a reação Ni^{2+}/Ni , obtendo-se depósito de níquel apenas nas bordas do eletrodo de cobre. As superfícies de cobre niqueladas foram caracterizadas por medidas de potencial de circuito aberto, polarização anódica, cronoamperometria, impedância eletroquímica e por MEV / EDS. O comportamento eletroquímico da superfície de níquel, obtida a partir da deposição em presença de SDS, mostrou-se mais próximo daquele observado para níquel maciço, indicando que a superfície do cobre foi totalmente niquelada nestas condições. A análise de imagens por MEV, com caracterização por EDS, confirmaram os estudos eletroquímicos realizados em relação às características do depósito de níquel sobre cobre.

ABSTRACT

The effect of anionic (sodium dodecylsulphate – SDS and sodium dodecylbenzenesulphonate – SDBS) and cationic (dodecylammonium chloride – DAC) surfactants has been studied in different metal / sodium chloride interfaces, at $\text{pH} = 5.8$ and $\text{pH} = 3.0$.

Platinum, copper and nickel have been used as substrates. Electrochemical (anodic and cathodic potentiostatic polarisation, cyclic voltammetry, chronoamperometry, and electrochemical impedance, using stationary and rotating disk electrodes – RDE) and non-electrochemical techniques (Raman spectroscopy / SERS ; SEM / EDS) have been used to study the action of these surfactants on anodic and cathodic reactions that occur in the interfaces.

DAC has shown strong inhibitory action on reduction and oxidation water reactions, on Pt / 0.1 mol.L⁻¹ NaCl interface, without electroactivity in all the potential range studied. Stationary electrode, has shown that DAC is more effective as inhibitor for the anodic processes than for the cathodic one. Using rotating disc electrode (RDE), surfactant presents about 90 % of inhibitory efficiency in both processes, suggesting that mass transport favours DAC adsorption on Pt. Furthermore the inhibitory action is the same when using copper and nickel as substrate, at pH = 5.8 .

The three surfactants (SDS, SDBS and DAC) were studied on cathodic potential range, in order to verify their action on hydrogen evolution reaction, in Cu / NaCl 0.1 mol.L⁻¹, pH = 3.0, using RDE. Anionic surfactants have not shown inhibitory action on the mentioned reaction, increasing its rate at more negative potentials than -1.0 V / ECS. On the other hand, DAC inhibits the same reaction, showing 50 % inhibitory efficiency. Surfactants adsorption on copper have been studied by Raman Spectroscopy (SERS) “in situ”. These studies have shown the adsorption of DAC, SDS and SDBS through carbonic chain (hydrophobic) at corrosion potential (E_{corr}) and at more negative and more positive potentials. The presence of the polar head at the interface have been confirmed for SDS and SDBS. For DAC, however, it was not possible to characterize the ammonium group adsorption from Raman spectra.

The effect of these surfactants have also been studied for nickel electrodeposition process on copper. SDS increased the process yield (28 % to 43 %, at E = -1.1 V / ECS), when compared to the results obtained without surfactant. Deposits were brighter and more homogeneous than those obtained in the absence of SDS and SDBS surfactants, confirming the brightening action of these additives in commercial deposition baths. DAC also inhibits Ni²⁺/Ni reduction, producing nickel deposit just on the edge of copper electrode. Electrochemical behaviour of nickel surface obtained in the presence of SDS is more similar to pure nickel, indicating that copper surface was completely recovered, under these conditions. SEM and EDS analysis confirmed electrochemical studies related to nickel electrodeposition on copper .

Glossário:

cmc	concentração micelar crítica
DAC	cloreto de dodecilamônio
E	potencial de eletrodo
Eca	potencial de circuito aberto

E _{corr}	potencial de corrosão
ECS	eletrodo de calomelano saturado
EDR	eletrodo de disco rotativo
EDS	espectroscopia de energia dispersiva
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica
<i>i</i>	densidade de corrente
<i>i</i> _L	densidade de corrente limite
MEV	microscopia eletrônica de varredura
SDBS	dodecilbenzenossulfonato de sódio
SDS	dodecilsulfato de sódio
<i>v</i>	velocidade de varredura
[X]	concentração da espécie X, em mol.L ⁻¹
θ	eficiência de inibição (grau de cobertura)