

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Moroi, Y. – “Micelles – theoretical and applied aspects” – Plenum Publishing Co., 1992.
2. Silva, M.M.P. - “Estudo Comparativo do Comportamento Eletroquímico do Níquel e do Cobre em Ausência e Presença de Surfatantes Aniônicos” - Dissertação de Mestrado - IQUSP / 1997.
3. Villamil, R.F.V. – “Estudo Espectroeletroquímico do Dodecilsulfato de Sódio na Ausência e Presença do Benzotriazol nas Interfases Cu / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e Cu / HCl. – tese de Doutorado – IQUSP / São Paulo, 2000.
4. Villamil, R.F.V. – “Efeito do Dodecilsulfato de Sódio em diferentes Interfases Eletroquímicas Metal-solução Eletrolítica” – dissertação de Mestrado – IQUSP / São Paulo, 1996.
5. De Micheli, L. – “Estudo comparativo da resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis austeníticos 254, 316 e 304 em meios de cloreto”- dissertação de mestrado / IQUSP – 1993.
6. Pessoa, M.M.A. – “Ação da 1, 10 fenantrolina sobre o comportamento eletroquímico do cobre em meio de ácido sulfúrico” – tese de Doutorado – IQUSP / 1992.
7. Costa, S.L.F.A.; Agostinho, S.M.L.; Rubim, J.C. – *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1990, 295, pp.203-214.
8. Villamil, R.F.V.; Corio, P.; Rubim, J.C.; Agostinho, S.M.L. - “Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole” – *Journal of Electroanalytical. Chemistry.*, 1999, 472, pp. 112-119.
9. Villamil, R.F.V.; Corio, P.; Rubim, J.C.; Agostinho, S.M.L. – “Sodium Dodecylsulphate-Benzotriazole synergistic effect as inhibitors of processes on Copper / Chloridric acid interfaces” – *Journal of Electroanalytical. Chemistry*, 2002, no prelo.
10. Rodrigues, P.R.P. – “O Benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico”- tese de Doutorado / IQUSP – 1997.
11. Maciel, J.M. – “Construção e Caracterização de um Eletrodo de Cilindro Rotativo da Liga Cobre-Níquel 90/10 e sua aplicação em Estudos de Corrosão”- tese de Doutorado – IQUSP / 1996.

12. Dobson, K.D. et al. – *Vibrational Spectroscopy*, 24 (2000), pp.287-295.
13. Atkins, P.W. – “Physical Chemistry”, 6<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, 1998.
14. Nakamoto, K. – “Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds” – John Wiley & Sons, Inc.
15. Etahiri, A. – *Int. J. Miner. Process.*, 52 (1997), pp 49-63.
16. Panossian, Z. – “Banho de Níquel tipo Watts: parte IX – controle de processo” – *Superfície – Associação Brasileira de Tratamento de Superfície (ABTS)*, março/abril de 1997, pp.20-27.
17. Panossian, Z. – “Eletrodeposição” - apostila do curso de pós-graduação – IPT.

## CAPÍTULO 4: Conclusões e considerações finais

### 4.1) Conclusões:

A partir dos estudos realizados no presente trabalho, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

a.) Medidas de concentração micelar crítica (cmc)

Foram obtidos os seguintes valores de cmc:

- em meio de NaCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ : para DAC,  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ; para SDS,  $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- em meio de NaCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH = 3: para DAC,  $2,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ; para SDS,  $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

b.) Interfase Pt / NaCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ :

- estudos potenciodinâmicos mostraram que o DAC não é eletroativo em toda a faixa de estabilidade do solvente, água, compreendida entre  $-1,0 \text{ V} / \text{ECS}$  e  $1,1 \text{ V} / \text{ECS}$ ;

- DAC inibe os processos de oxidação e de redução da água;

- a adsorção do DAC se dá com maior velocidade em polarizações anódicas. O processo de adsorção depende, também, cineticamente, do transporte de massa;

- a adsorção do DAC não é afetada pelo potencial do eletrodo em polarizações catódicas e em polarizações anódicas elevadas;

- DAC exerce efeito inibidor mais acentuado do que o SDS e o SDBS, sobre os processos  $\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ .

c.) Interfase Ni / NaCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ :

- DAC inibe os processos  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ . Admite-se que sua ação se dê através de bloqueio da superfície (redução de área) e mudança de mecanismo (no caso da reação  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ );

- DAC não inibe e nem catalisa a formação de pites no níquel, neste meio.

d.) Interfase Cu / NaCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ :

- DAC inibe os processos catódicos  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ , bem como os processos anódicos  $\text{Cu} / \text{Cu (I)}$  e  $\text{Cu} / \text{Cu (II)}$ . O seu efeito, semelhante às

interfaces com níquel, deve se dar por bloqueio e/ou mudança de mecanismo, não dependendo da carga superficial.

e.) Interfase Cu / NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, pH = 3:

- DAC inibe todos os processos catódicos mencionados em meio de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, embora com menor intensidade;

- SDS e SDBS praticamente não atuam sobre a reação O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O, mas catalisam a reação H<sub>2</sub>O / H<sub>2</sub>. Os resultados sugerem que, neste caso, não há efeito de bloqueio da superfície e, sim, eletrostático;

- estudos por espectroscopia Raman (SERS) “in situ” indicaram uma adsorção significativa através da cadeia carbônica hidrofóbica do DAC.

- para SDS, foi possível identificar a presença do grupamento sulfato na interface polarizada catodicamente. A comparação dos espectros nesta interfase e do SDS na interfase Cu / HCl, sugere a adsorção do grupamento sulfato em todos os potenciais estudados.

f.) Interfase Cu / NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, pH = 3 + NiCl<sub>2</sub> 2x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>:

- DAC inibe todos os processos catódicos, mesmo aqueles controlados pela difusão convectiva incluindo a redução Ni<sup>2+</sup>/ Ni, o que sugere uma redução significativa da área do eletrodo, de maneira semelhante ao que foi observado na ausência de Ni<sup>2+</sup>;

- há um aumento no rendimento de deposição, em comparação ao obtido em ausência de surfatantes. Quando se utiliza SDS, o maior efeito, de 29 % para 43 %, se dá quando se aplica um potencial de -1,1 V / ECS e se utiliza uma concentração de 1,0x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>, com depósitos mais brilhantes e homogêneos. Banhos contendo SDBS nesta concentração só exercem efeito sobre os rendimentos a -1,3 V / ECS. Soluções contendo DAC não produziram depósitos de níquel sobre cobre, por inibição da reação de redução de Ni<sup>2+</sup>.

- depósitos preparados com banhos contendo SDS apresentam comportamento eletroquímico mais semelhante ao níquel puro, em relação àqueles depósitos obtidos em presença de SDBS e em ausência de surfatantes;

- a análise dos depósitos de níquel foram avaliados por impedância eletroquímica e por MEV / EDS, mostraram que o depósito preparado a partir de banho sem surfatantes é mais poroso.

- ensaios por MEV / EDS sugerem que a eletrodeposição a partir de banhos contendo SDS, feita a  $E = -1,1 \text{ V} / \text{ECS}$ , apresentou maior poder de penetração do que a realizada em igualdade de condições, sem surfatantes. Tais resultados confirmaram os efeitos nivelador e abrillantador do SDS.

#### 4.2) Considerações finais:

Os resultados obtidos neste trabalho não permitiram interpretar completamente a ação dos surfatantes utilizados nas interfaces estudadas e nos depósitos de níquel obtidos. A seguir, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros, que possam complementar os estudos realizados nesta tese de doutorado.

Trabalhos sugeridos:

- ensaios galvanostáticos de eletrodeposição do níquel sobre cobre, nos meios utilizados e com banhos comerciais; em virtude da redução  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  ocorrer em paralelo aos processos  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}^+ / \text{H}_2$ , a técnica galvanostática pode permitir, sob o ponto de vista acadêmico, a visualização dos transitórios potenciostáticos, evidenciando estes processos. Além disso, há interesse tecnológico de se comparar os banhos estudados com os comerciais no tocante às características dos depósitos;
- impedância eletroquímica com EDR para as superfícies niqueladas e para os metais puros, para um mesmo potencial aplicado nas interfaces, além de caracterizar o efeito dos surfatantes sobre os mecanismos dos processos estudados;
- infravermelho “in situ” para caracterização da adsorção de DAC através da porção polar (grupamento N-H);
- estudos dos mesmos surfatantes em interfaces metal / NaCl, a concentrações abaixo da cmc, para verificar o efeito da cabeça polar sobre a adsorção dos mesmos, pouco evidenciado neste trabalho, onde os estudos foram realizados acima ou próximo à cmc;
- utilização de outras técnicas espectroscópicas, como XPS, que permitam entender melhor as interações competitivas metal – monômero  $\leftrightarrow$  monômero – eletrólito e metal – micela  $\leftrightarrow$  micela – eletrólito. Embora as interações surfatante – eletrólito, acima e abaixo da cmc venham sendo estudadas, a técnica de XPS pode ser útil no melhor entendimento quando se trata de eletrodo. A combinação destas informações, com a participação de pesquisadores envolvidos com os dois aspectos, poderá ampliar o conhecimento destes sistemas.