

O EFEITO DO IÃO SULFATO NO COMPORTAMENTO ANÓDICO DO COBRE  
EM MEIO ALCALINO

Inês T.E. da Fonseca e Ana Cristina S.S. Marin,  
(INIC) - Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade  
de Lisboa,  
R. da Escola Politécnica, 58, 1294 LISBOA CODEX - PORTUGAL

ABSTRACT

THE EFFECT OF SULPHATE ON THE ANODIC BEHAVIOUR OF COPPER IN  
ALKALINE MEDIUM.

The System Cu/NaOH 0.1M, pH 12,8 was studied, in the presence  
and absence of sulphate anions. Different sweep-rates and anodic  
limits, were experimented and the analysis of such results was  
made in terms of charge, peak currents and peak potentials as  
a function of sweep-rate. Results have shown that the kinetics  
of the film formation, in the absence of sulphate are controlled  
by diffusion of ions through a solid phase, while in the presence  
of sulphate are under mixed control, by diffusion and adsorption.

The observed effects have been interpreted in terms of a decrease  
in the barrier of the activation energy, due to the formation  
of intermediates having  $\text{SO}_4^{2-}$  strongly adsorbed. A more quantitative  
model requires a better theoretical description of the adsorption  
of sulphate ions at the Cu/alkaline solution, and  $\text{Cu}_2\text{O}$ /alkaline  
solution interfaces.

## RESUMO

Estuda-se o sistema Cu/NaOH 0,1M pH 12,8, na ausência e presença do ião sulfato, utilizando a técnica da voltametria cíclica. Da análise do efeito da velocidade de varrimento nos potenciais e correntes de pico conclui-se que a cinética dos processos associados à formação dos filmes de óxido de cobre tem um controle por difusão de iões através de uma fase sólida, na ausência de ião sulfato, enquanto na presença, o controle é misto por difusão e adsorção, sendo a contribuição de cada um dos processos função da escala de tempos e da concentração em ião sulfato.

Interpreta-se a acção do ião sulfato, como contribuindo para a formação de compostos intermediários do tipo, por ex. :  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4^{2-})_x]_{\text{ads}}$ , ou mesmo  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot (\text{SO}_4^{2-})_x$ , em que o ião  $\text{SO}_4^{2-}$ , sendo fortemente adsorvido, contribui para diminuir a barreira de energia associada aos processos de oxidação do cobre em meio alcalino.

A criação de um modelo quantitativo para a interpretação dos resultados, requer um modelo teórico que permita descrever a adsorção dos iões sulfato, na presença de iões  $\text{OH}^-$ , nas interfaces Cu/sol. aquosa e  $\text{Cu}_2\text{O}$ /sol. aquosa.

## INTRODUÇÃO

O mecanismo da formação de filmes anódicos depende de factores, como: o pH, a composição do meio, a presença de gases dissolvidos, etc. Ora, o ião sulfato possui determinadas características como sejam, a sua dimensão, a capacidade de formar complexos, a facilidade de ser fortemente adsorvido, características que se prevê possam contribuir para modificar a cinética e o mecanismo dos processos conducentes à formação dos filmes passivantes de cobre, em meio alcalino.

Na literatura encontram-se estudos sobre a influência dos iões fosfato (1,2), cloreto (3,4) e bicarbonato (5), no comportamento electroquímico do cobre em meio aquoso e alcalino. Porém, os poucos estudos que existem sobre a influência do ião sulfato referem-se, em geral, a aspectos da cinética da dissolução do cobre em meio ácido (6,7).

Pareceu-nos, pois, de interesse estudar o efeito do ião  $\text{SO}_4^{2-}$  na formação de filmes de óxido de cobre, até porque dados da literatura indicam que o ião  $\text{SO}_4^{2-}$  é fortemente adsorvido pelo óxido cuproso (8).

O efeito do ião  $\text{SO}_4^{2-}$  no comportamento electroquímico de outros metais, como por ex.: o Ferro e o Alumínio, quer em meio ácido, quer em meio alcalino, tem sido objecto de publicações recentes (9,10).

Apesar de ser grande o número de trabalhos publicados sobre o comportamento electroquímico do cobre em meio alcalino, no entanto, alguma controvérsia persiste ainda no que respeita ao mecanismo e etapas determinantes da cinética dos processos conducentes à formação dos filmes dos respectivos óxidos. Ainda num trabalho bem recente Arvia e col. (11) postularam a existência de intermediários na formação dos filmes de óxido de cobre(I), envolvendo etapas de adsorção, e concluem que a contribuição das diferentes etapas depende das condições de oxidação, como sejam, o tipo de perturbação aplicada, o tratamento prévio do eléctrodo de cobre, os limites de potencial atingido, valores de potencial próximos do potencial de evolução do oxigénio e do hidrogénio respectivamente como limites anódico e catódico, etc.

Assim, embora o nosso objectivo seja estudar o efeito da adição do ião  $\text{SO}_4^{2-}$ , começaremos por estabelecer as condições experimentais para o sistema  $\text{Cu}/0,1\text{M NaOH}$ , na ausência de ião  $\text{SO}_4^{2-}$ , bem como estudar alguns aspectos da cinética do sistema que por ex.: Haleem (12) refere não ter conseguido quantificar.

#### DETALHES EXPERIMENTAIS

Os resultados que apresentamos neste trabalho foram todos obtidos com uma célula de 3-eléctrodos, cujo esquema se apresenta na fig. 1, sendo o eléctrodo secundário ou contra-eléctrodo constituído por uma hélice de platina colocada simetricamente em relação ao eléctrodo de trabalho. Este, em forma de disco, com um

diâmetro de 0,58 cm (área aparente =  $0,264 \text{ cm}^2$ ), foi feito com cobre policristalino de elevado grau de pureza (99,99%) e montado na extremidade de um tubo de vidro com resina epoxy. Como eléctrodo de referência usou-se o eléctrodo comercial de calomelanos ( $E^0 = 0,244 \text{ V vs E.N.H.}$ )

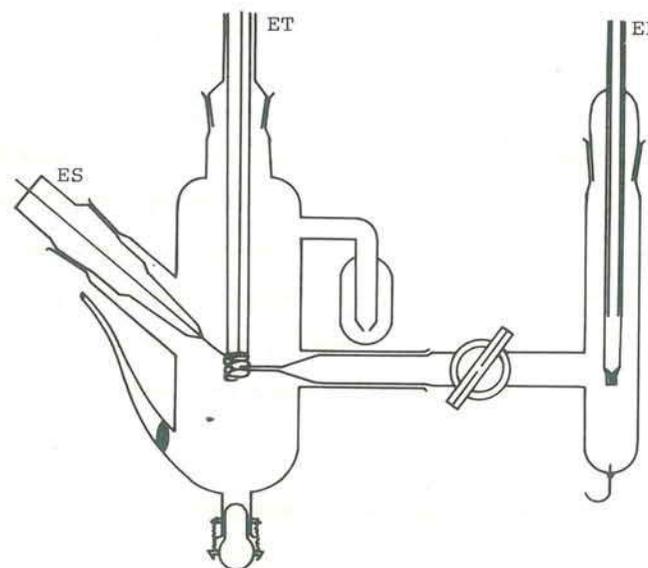


Fig. 1. Esquema da célula de 3-eléctrodos.

ES - eléctrodo secundário;  
ET - eléctrodo de trabalho;  
ER - eléctrodo de referência.

Especial atenção foi dada ao tratamento do eléctrodo de cobre. O eléctrodo foi polido mecanicamente primeiro com uma lixa de grão  $3/8$  e depois com camurças impregnadas de alumina de grão sucessivamente mais fino ( $0,05 \mu\text{m}$ ) e lavado várias vezes com água destilada. Antes do início de cada conjunto de experiências e

depois do tratamento mecânico, o eléctrodo era sujeito a um tratamento químico, sendo mergulhado numa mistura de água-ácido nítrico (1:1), durante cerca de 30s, e em seguida lavado com água bidestilada. Quando imerso na solução em estudo, era sujeito a um tratamento electroquímico, que foi estabelecido após um conjunto de ensaios preliminares. Desses ensaios concluiu-se então, que o eléctrodo mantido a um potencial catódico de  $-1,5V$  (vs E.S.C.), durante cerca de 10 minutos, conduzia a resultados com uma boa reprodutibilidade. Mesmo assim, os resultados correspondentes ao 1º ciclo de varrimento de potencial eram sempre ligeiramente diferentes dos resultados do 2º ciclo. Porém, a partir do 2º ciclo verificava-se boa reprodutibilidade. Para estudos comparativos decidimos, pois, registar sempre o 2º ciclo de varrimento de potencial, terminando, em geral, no limite catódico de potencial ( $-1,5 V$ ).

As soluções foram preparadas com reagentes "Analar", por dissolução dos produtos sólidos em água bidestilada obtida num destilador de quartzo.

O pH das soluções de sulfato de sódio foi ajustado, quando necessário, por adição de pequenas quantidades de hidróxido de sódio ou de ácido sulfúrico. O valor do pH de cada solução foi medido com um aparelho de pH Titriscope, Methrom modelo 516.

O desarejamento das soluções foi feito com Azoto U a borbulhar

na solução durante cerca de 30 minutos.

Os perfis de potencial aplicados ao eléctrodo de trabalho foram programados e aplicados com uma geradora de ondas associada a um potenciostato, ambos da Princeton Applied Research, respectivamente modelos 175 e 178. A resposta do sistema às perturbações de potencial aplicadas foi registada com um registador X-Y da Philips, modelo PM 8120.

As cargas foram calculadas, usando as áreas medidas sobre os voltamogramas, com um planímetro de compensação da Koizumi, modelo KP-27.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### A. O SISTEMA $Cu/0,1M NaOH$ , pH 12,8.

A fig. 2 mostra voltamogramas cíclicos sucessivos, obtidos como resposta do sistema  $Cu/0,1M NaOH$ , quando sujeito a um varrimento cíclico de potencial entre  $-1,5$  e  $1,0 V$  vs E.S.C., a uma velocidade de  $100 mV s^{-1}$ .

Os voltamogramas apresentam características idênticas aos já obtidos por outros autores (1,13). Temos assim 4 picos anódicos e 3 picos catódicos. De acordo com os valores de potencial a que são observados, os picos A, B-C e D correspondem respectivamente aos óxidos de  $Cu(I)$ ,  $Cu(II)$  e  $Cu(III)$ .

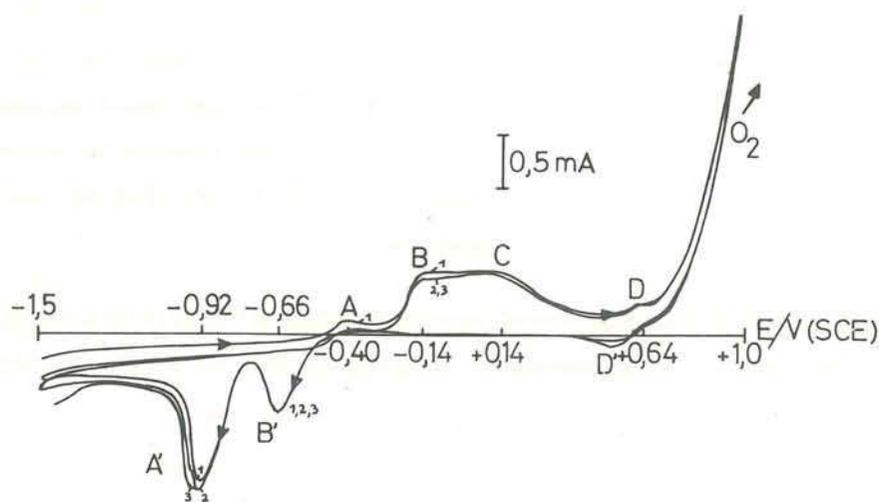
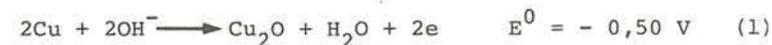


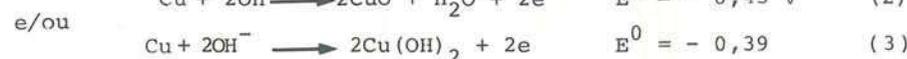
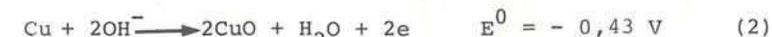
Fig. 2. Voltamogramas cíclicos sucessivos: resposta do sistema Cu/0,1M NaOH.  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .  $A = 0,264 \text{ cm}^2$ .

A região B-C, pela sua forma, denuncia a ocorrência de um processo complexo. Estudos feitos para diferentes velocidades de varrimento de potencial mostraram que a altura relativa dos picos B e C é função da velocidade de varrimento e que, para certas velocidades, os dois picos coalescem, não ficando nenhum bem definido. Do constatado pode concluir-se que se trata de dois processos de constantes de velocidade diferentes, que ocorrem nesta região de potencial, correspondente às espécies Cu(II) (-0,14 a +0,14 V).

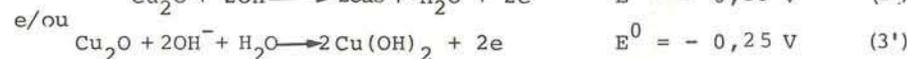
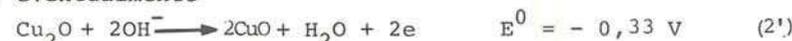
O pico A tem sido atribuído (1,13,14) à reacção:



para a qual o potencial de equilíbrio calculado termodinamicamente é de -0,50 V a 25°C. A área relativamente grande da região B-C quando comparada com a do pico A leva a admitir uma ocorrência de reacções de oxidação do tipo Cu(I) → Cu(II) e Cu(0) → Cu(II), em vez de apenas Cu(0) → Cu(I) → Cu(II), devendo mesmo a maior parte do Cu(II) resultar da oxidação directa de Cu(0) a Cu(II), já que  $Q_{B-C} \gg Q_A$ . O duplete B-C pode então ser atribuído às seguintes reacções:



e ainda eventualmente

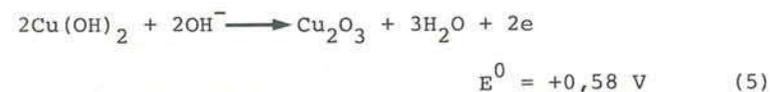


sendo o filme de Cu(II), uma mistura de CuO e Cu(OH)<sub>2</sub>, em equilíbrio de acordo com:

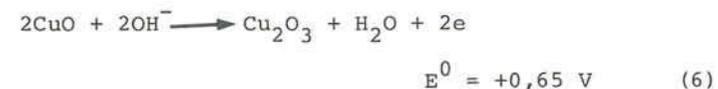


como, aliás, estudos de Raios X o têm confirmado(15).

O processo associado ao pequeno pico (D) observado a -0,64 V corresponde à formação do óxido de Cobre(III), a partir do óxido e/ou do hidróxido cúprico de acordo com:



e/ou



Na fig. 3 mostra-se o efeito da velocidade de varrimento de potencial (25 - 200 mV s<sup>-1</sup>) na resposta voltamétrica do sistema Cu/0,1M NaOH.

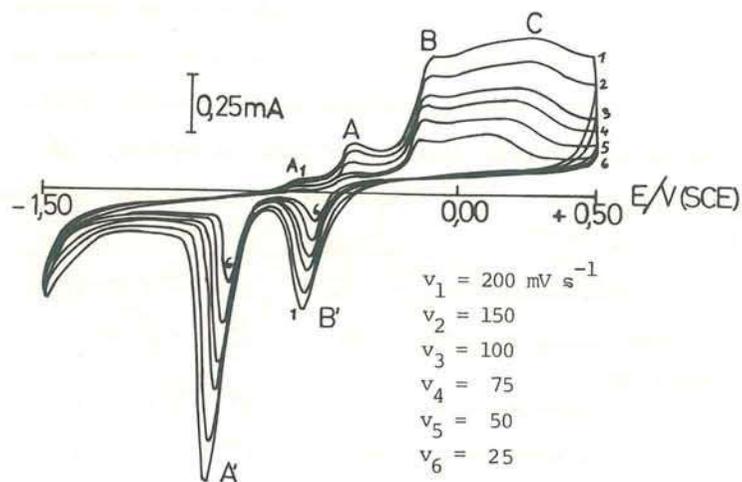


Fig. 3. Efeito da velocidade de varrimento na resposta voltamétrica do sistema Cu/0,1M NaOH.

Note-se o aparecimento de um pré-pico A1, observado para velocidades de varrimento superiores a 100 mV/s.

#### Análise de Cargas

Na tabela 1 apresentam-se valores das cargas associadas aos picos observados, em função do limite anódico de potencial ( $E_\lambda$ ), na região B-C.

TABELA 1. Valores das cargas ( $\mu\text{C}$ ) associadas aos picos anódicos e catódicos, em função do limite anódico de potencial.  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

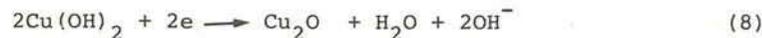
E /V	$Q^A$	$Q^{B-C}$	$Q^{B'}$	$Q^{A'}$	$Q_a^t$	$Q_c^t$	$Q_a^t/Q_c^t$
-0,075	200	420	180	420	620	600	1,03
+0,35	200	1750	350	650	1950	1000	1,95
+0,50	200	2350	450	850	2550	1300	1,96

De acordo com a tabela 1, a carga envolvida na formação de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sob o pico A, é de 200  $\mu\text{C}$ , o que corresponde a um valor de 758  $\mu\text{C cm}^{-2}$ , considerando a área geométrica, e 379  $\mu\text{C cm}^{-2}$ , se admitirmos um factor de rugosidade de 2 para o eléctrodo de cobre. A quantidade de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formada sob o pico A não é, pois, muito superior a uma monocamada (16).

Analisando os valores de  $Q^{A'}$ , verifica-se que estes são afectados pela extensão de potencial  $E_\lambda$  na região de -0,075 a +0,50V, o que indica que o pico catódico A' se encontra também associado ao processo anódico B-C. A comparação das cargas dos picos A e A' indica ainda que, sendo  $Q^{A'} > Q^A$ , o processo que ocorre em A' não pode corresponder apenas à redução de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formado anodicamente em A. É então provável que no pico B' ocorra a formação de  $\text{Cu}_2\text{O}$  por redução do filme de  $\text{CuO/Cu(OH)}_2$  de acordo com:



e/ou



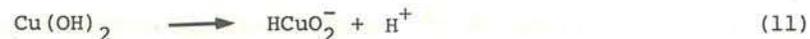
O  $\text{Cu}_2\text{O}$  formado catodicamente em B', juntamente com o  $\text{Cu}_2\text{O}$  formado no pico anódico A, são então reduzidos a cobre metálico sob o pico A', de acordo com:



Um outro facto a salientar da análise da tabela 1 é que as cargas associadas à região B-C são muito superiores às do pico B', o que leva a admitir que:

- ou o pico B' corresponde apenas à redução parcial do filme de  $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$  a  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

- e/ou parte do filme  $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$  solubiliza por ex.: de acordo com:



e



passando as espécies solúveis a difundir-se para o seio da solução.

A razão das cargas anódica e catódica totais mostra, ainda, que a quantidade de espécies formadas anodicamente e que não sofrem redução durante o percurso catódico do potencial, é função do limite anódico de potencial. Para valores de  $E_\lambda$  entre  $-0,075$  e  $+0,35$  V a referida razão vai aumentando atingindo o valor 2, enquanto para extensões de potencial entre  $0,35$  e  $0,50$  mantém aquele valor.

A análise de cargas permite avançar as seguintes conclusões:

(i) a quantidade de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formado sob o pico A não é muito superior a uma monocamada ( $379 \mu\text{C cm}^{-2}$ .real)

(ii)  $Q^{B'} \ll Q^{B-C}$ , pelo que o pico B' corresponde apenas à redução parcial do filme de  $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$

e/ou parte do filme solubilizou sendo as espécies solúveis reduzidas a potenciais mais negativos,

(iii)  $Q^{A'} \gg Q^A$

$$Q^{A'} > Q^A + Q^{B'}$$

sendo a diferença maior à medida que  $E_\lambda > -0,075$  V.

É então provável que sob o pico A' ocorra a redução de  $\text{Cu}(\text{I})$  a  $\text{Cu}(\text{O})$ ,  $\text{Cu}(\text{I})$  proveniente, não só de A, mas também de B' e ainda possivelmente de algumas espécies devidas à solubilização dos filmes de  $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$  para  $-0,075 < E_\lambda < 0,35$  V.

(iv) A grande variação na razão  $Q_a^t/Q_c^t$ , dá-se para  $-0,075 < E_\lambda < 0,35$ , mantendo-se a razão constante para  $0,35 < E_\lambda < 0,50$  V, o que demonstra que as características de irreversibilidade e/ou os processos de solubilização dos filmes são particularmente notáveis no primeiro intervalo de potencial.

(v) Na região de potencial entre  $-0,075$  e  $+0,50$  V o filme de  $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$  cresce à medida que  $E_\lambda$  aumenta atingindo espessuras da ordem de várias monocamadas.

Potenciais de Pico em função das velocidades de varrimento

A análise dos potenciais de pico ( $E_p$ ) em função do logaritmo das velocidades de varrimento do potencial ( $v$ ), feita pelo método dos mínimos quadrados, conduziu às relações:

$$E_p^A/V = -0,36 + 0,033 \log v \quad 0,025 < v < 0,200 \text{ V s}^{-1}$$

e

$$E_p^B/V = -0,09 + 0,033 \log v \quad 0,025 < v < 0,100 \text{ V s}^{-1}$$

$$E_p^B/V = -0,05 + 0,067 \log v \quad 0,100 < v < 0,200 \text{ V s}^{-1}$$

Admitindo aplicável a equação de Delahay para processos de transferência de carga irreversíveis (formação de produtos insolúveis), característica denunciada pela análise dos potenciais de pico e das intensidades de corrente de pico em função da velocidade de varrimento de potencial, análise que mostrou ser:  $\Delta E_p > \frac{60 \text{ mV}}{n}$ , aumentando a diferença à medida que a velocidade aumenta:

$$I_p^A/v^{1/2} = f(v) \text{ para } v < 0,100 \text{ V s}^{-1}$$

e

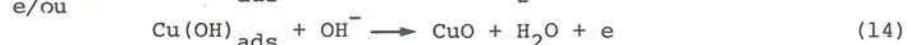
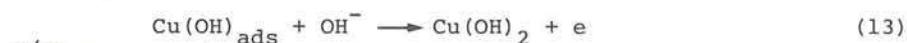
$$I_p^B/v^{1/2} = f(v) \text{ para } v < 0,100 \text{ V s}^{-1}$$

Assumindo ainda o valor de 0,5 para o coeficiente de transferência de carga  $\alpha$ , obtém-se, por comparação entre o coeficiente teórico da equação de Delahay ( $E_p = C - 0,030/\alpha n_\alpha \log v$ ) e os coeficientes experimentais, um valor para  $n_\alpha = 2$  para o processo associado ao pico A. Para o pico B obtém-se os valores  $n_\alpha = 2$  para  $v < 100 \text{ mV s}^{-1}$  e  $n_\alpha = 1$  para  $v > 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

A cinética do processo B será então o resultado da contribuição de 2 etapas de transferência de carga, uma envolvendo 1 electrão (ex. reacções (13) e (14)) e outra envolvendo 2 electrões (ex.

reacções (2) e (3)). A contribuição de cada etapa é função da escala de tempos. Parte do produto resultante da etapa de transferência electrónica sofre reacção química (ex. processo de solubilização química), de que são indicativo os valores dos quocientes  $I_p^a/I_p^c$  superiores à unidade.

Considerando a hipótese de formação do intermediário  $\text{Cu(OH)}_{\text{ads}}$  na região de Cu(I), proposta recentemente por Arvia e col. (11), admitimos para interpretar o processo de transferência de 1 electrão uma das reacções possíveis:



reacções que contribuirão juntamente com as reacções (2) e (3) para a formação do filme  $\text{CuO/Cu(OH)}_2$  na região B-C.

Correntes de Pico em função da Velocidade de Varrimento do Potencial

A análise logarítmica das intensidades das correntes de pico em função das velocidades conduziu a rectas com inclinações de 0,54 e 0,43, respectivamente para os picos A e B. Face aos valores obtidos fez-se a representação de  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$ , tendo-se obtido variações lineares descritas pelas equações:

$$I_p^A/(A) = -1,4 \times 10^{-5} + 0,52 \times 10^{-3} v^{1/2} \quad 0,025 < v < 0,200 \text{ V s}^{-1}$$

$$I_p^B/(A) = 6,0 \times 10^{-5} + 1,28 \times 10^{-3} v^{1/2} \quad 0,025 < v < 0,200 \text{ V s}^{-1}$$

Os resultados obtidos permitem concluir que nas escalas de tempos experimentadas os processos correspondentes, quer ao pico A, quer ao B, têm uma cinética controlada por um processo de difusão ( $I_p \propto v^{1/2}$ ), porém, os valores obtidos para as intersecções ( $v = 0$ ) são demasiado elevados para poderem ser atribuídos à

carga da dupla camada\* na ausência de adsorção específica. Então admite-se que a formação de uma nova fase possa ser o agente responsável pela carga correspondente à intersecção da recta  $I_p$  vs  $v^{1/2}$  para  $(v = 0)$   $1,4 \times 10^{-5}$  A ( $5,3 \times 10^{-5}$  A  $\text{cm}^{-2}$ ). De acordo com o mecanismo que propomos a referida carga será a resultante da carga associada à formação das espécies  $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$  adicionada à carga da dupla camada, na ausência da adsorção específica. O valor  $6 \times 10^{-5}$  A ( $22,7 \times 10^{-5}$  A  $\text{cm}^{-2}$ ) associado ao pico B é de um modo análogo interpretado como uma medida da carga necessária para cobrir o eléctrodo parcialmente, com o filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , filme que persiste no eléctrodo até ser reduzido em A'.

Se fosse válida a hipótese de o processo ser controlado por difusão dos iões  $\text{OH}^-$  em solução e considerando aplicável a equação Delahay para processos irreversíveis, deveria obter-se nas condições da experiência um valor de  $5,0 \times 10^{-5}$  A  $\text{V}^{-1/2}$   $\text{s}^{+1/2}$  para o coeficiente angular da recta  $I_p$  vs  $v^{1/2}$ . Ora efectivamente, os valores obtidos são superiores, o que leva a admitir tratar-se de um processo controlado por difusão não em solução, mas sim através de uma fase sólida.

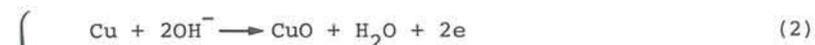
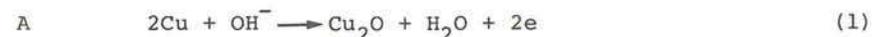
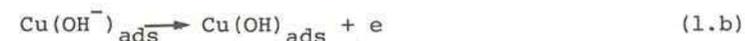
\* Assumindo que para eléctrodos metálicos as capacidades da dupla camada são geralmente inferiores a  $100 \mu\text{F cm}^{-2}$ , então a velocidades da ordem de  $0,1$  V/s, hão-de corresponder densidades de corrente  $< 0,9 \times 10^{-5}$  A  $\text{cm}^{-2}$ .

Concluimos, assim, que a velocidade de formação do filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (pico A) é determinada pela difusão dos iões  $\text{OH}^-$  através das espécies adsorvidas  $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$ , enquanto a velocidade de formação do filme de  $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$  (região B-C) será determinada pela difusão dos iões  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e/ou dos electrões através dos poros do filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , já que estudos de fotoelectroquímica têm revelado que o filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  é condutor de electrões.

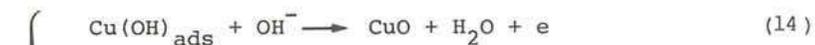
A análise e interpretação dos resultados por nós obtidos, levou à proposta do seguinte mecanismo para a oxidação do cobre em meio alcalino (pH = 13):

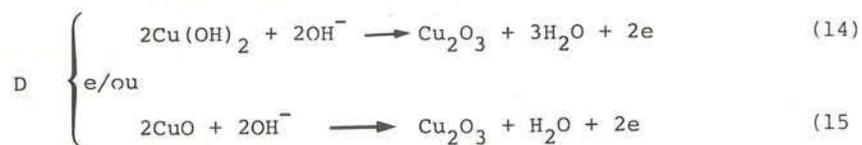


$\Lambda_1$



B-C +





B. O SISTEMA Cu/0,1M NaOH + x M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Na fig. 4 mostra-se o efeito da adição do ião SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ao sistema Cu/0,1M NaOH.

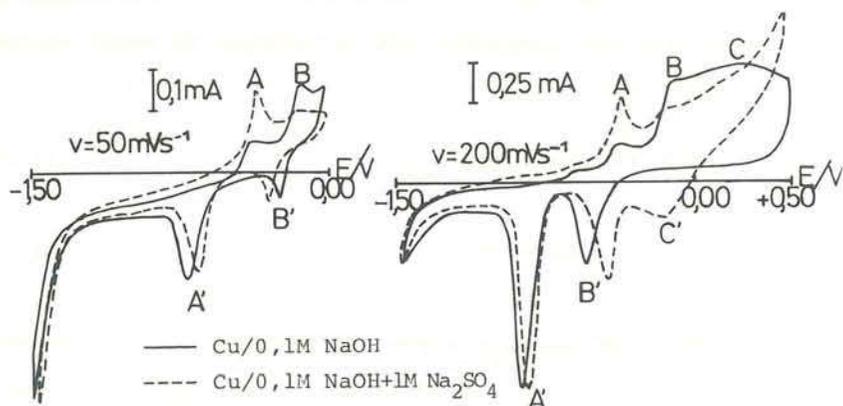


Fig. 4. Efeito da adição do ião SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Da observação geral dos voltamogramas pode concluir-se que no intervalo de potencial, entre -1,50 e 0,50V, o ião sulfato não actua como espécie electroactiva. No entanto, a inversão das intensidades dos picos anódicos A e B indica que aquele anião contribui de algum modo para modificar a cinética dos filmes passivantes de Cu<sub>2</sub>O (pico A) e CuO/Cu(OH)<sub>2</sub> (pico B).

O acentuado aumento de I<sub>p</sub><sup>A</sup>, na presença do ião sulfato, indica que a velocidade do processo de corrosão do cobre naquela re-

gião de potencial aumenta na presença do referido anião.

Também da análise da fig. 4 se conclui que a dissolução do metal é facilitada (E<sub>diss</sub> = -0,9V). Evidências da contribuição do ião SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> para o abaixamento da energia de activação de diferentes processos de eléctrodo foram já encontradas por outros autores (9,10).

É também provável que o mecanismo de formação de Cu<sub>2</sub>O sob o pico A tenha sido de algum modo modificado pela presença de ião SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pois que apresenta agora uma forma bem definida e simétrica e uma maior carga lhe está associada. A menor carga associada ao pico B parece indicar uma inibição do processo de formação dos filmes de CuO/Cu(OH)<sub>2</sub>, na presença do ião SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Observa-se, ainda, que a presença do anião sulfato faz deslocar a reacção de evolução do oxigénio para potenciais menos positivos, o que em princípio irá conferir menos estabilidade aos filmes passivantes. A subida de corrente anódica (C) está associada ao aparecimento de um novo pico, o pico C'. (E<sub>p</sub><sup>C'</sup> = -0,16V).

A análise de cargas com base nos resultados da fig. 4 e outros voltamogramas mostrou que adição de ião sulfato contribui para, dentro de certo intervalo de potencial, aumentar a estabilidade do filme de CuO/Cu(OH)<sub>2</sub>, já que a razão das cargas Q<sub>t</sub><sup>a</sup>/Q<sub>t</sub><sup>c</sup> diminuiu de 1,95 para 1,36. Este resultado parece, pois, ser indicativo de que das espécies formadas electroquimicamente, apenas uma pequena quantidade sofreu dissolução química, na presença de ião sulfato.

Efeito da concentração em ião  $SO_4^{2-}$

Na fig. 5 estão registadas respostas do sistema com diferentes concentrações em ião sulfato: 0M, 0,1M e 1M, respectivamente.

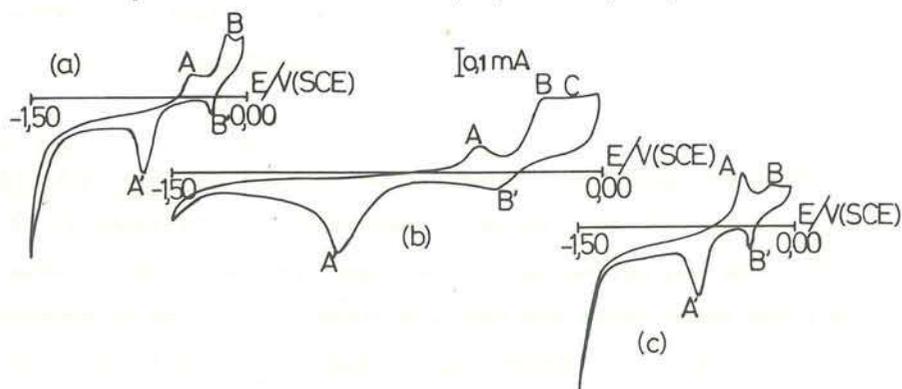


Fig. 5. Voltamogramas cíclicos dos sistemas Cu/0,1M NaOH + x M  $Na_2SO_4$

(a) x = 0M ; (b) x = 0,1M; (c) x = 1M.

Da observação dos resultados apresentados na fig. 5 pode concluir-se que o ião sulfato participa no processo, mesmo quando a sua concentração é da ordem de 0,1M, porém as grandes diferenças não são ainda observadas, a esses níveis de concentração, pelo menos nas condições de pH referidas (pH = 13).

Outros valores intermédios de concentração em ião sulfato foram experimentadas tendo-se verificado que uma  $[SO_4^{2-}] = 0,8M$  já produzia os grandes efeitos observados com a concentração 1M.

Para os sistemas com as diferentes composições em ião sulfato fez-se um estudo sistemático, usando a técnica de voltametria cíclica como ferramenta, analogamente ao que se fez em A, para o sistema Cu/0,1 NaOH.

Nas tabelas 2 e 3 apresenta-se a análise dos resultados das experiências atrás referidas.

Potenciais de Pico em função da Velocidade de Varrimento

TABELA 2. Análise dos potenciais de pico em função da velocidade de varrimento, para diferentes concentrações em ião sulfato.

Intervalo de Velocidades $v/mV s^{-1}$	$\frac{E_P^A}{V}$	$\frac{[SO_4^{2-}]}{M}$	$\frac{E_P^B}{V}$	intervalo de Velocidades $v/mV s^{-1}$
25-100	$-0,36 + 0,033 \log v$	0	$-0,09 + 0,033 \log v$ $-0,05 + 0,067 \log v$	25-100 100-200
50-200	$-0,39 + 0,033 \log v$	0,1	$-0,17 + 0,033 \log v$ $-0,13 + 0,067 \log v$	50-100 100-200
50-200	-0,42	0,5	-0,19	100-200
50-200	-0,42	0,8	-0,19	50-200
50-200	-0,36	1	-0,16	50-200

A análise dos resultados mostra que os potenciais de pico ( $E_p$ ) seguem uma variação linear com  $\log v$  do tipo da apresentada pe

lo sistema na ausência de ião  $SO_4^{2-}$ , somente para  $[SO_4^{2-}] < 0,1M$ . Para concentrações em  $SO_4^{2-}$  superiores a  $0,1M$  a lei de variação muda. Os potenciais de pico passam a ser independentes de  $v$ , característica inerente a processos de adsorção. Este comportamento é não só função da  $[SO_4^{2-}]$ , mas também da escala de tempos da experiência.

Note-se ainda que os potenciais de pico se tornam mais negativos à medida que a concentração em ião sulfato aumenta  $0-0,8M$ . Porém, para  $[SO_4^{2-}] = 1M$ , sofrem uma variação em sentido oposto:

$$E_p^A = - 0,36 \text{ V para } [SO_4^{2-}] = 1M, \text{ enquanto,}$$

$$E_p^A = - 0,42 \text{ V para } [SO_4^{2-}] = 0,8M.$$

Efeito idêntico é verificado para o pico B, se bem que a diferença, neste caso, seja apenas de  $30 \text{ mV}$ , enquanto para o pico A é de  $60 \text{ mV}$ .

Conclui-se então que para uma solução de  $pH 12,8$  a presença de ião  $SO_4^{2-}$  dificulta, em princípio, os processos correspondentes aos picos A e B. Porém, concentrações em  $SO_4^{2-}$  maiores que  $0,8M$  já aceleram os processos reduzindo os respectivos sobrepotenciais de pico.

Correntes de Pico em Função das Velocidades de Varrimento

Na tabela 3 apresentam-se os resultados da análise logarítmica das intensidades de corrente de pico em função das velocidades de varrimento de potencial.

TABELA 3. Coeficientes angulares das rectas  $\log I_p$  vs.  $\log v$  em função da  $[SO_4^{2-}]$ .

Intervalo de Velocidades $v/mV s^{-1}$	$\frac{\partial \log I_p^A}{\partial \log v}$	$[SO_4^{2-}]$ M	$\frac{\partial \log I_p^B}{\partial \log v}$	Intervalo de Velocidades $v/mV s^{-1}$
25-100	0,54	0	0,43	25-200
50-200	0,55	0,1	0,52	25-200
50-200	0,57	0,5	-----	-----
25-100	0,56	0,8	-----	-----
30-200	0,62	1	0,80	100-200

Da análise da tabela conclui-se que a presença do ião sulfato contribui para aumentar os declives das rectas  $\log I_p$  vs.  $\log v$ , afastando-os do valor  $0,5$ , previsto para os processos controlados por difusão. O valor obtido, valor intermédio entre  $0,5$  e  $1$ , indica que na presença de ião sulfato a cinética do processo associado aos diferentes picos passa a ter um controle misto, por difusão ( $I_p \propto v^{1/2}$ ) e por um processo de superfície ( $I_p \propto v$ ), como por exemplo difusão superficial, ou adsorção. Por sua vez, a independência dos potenciais de pico, em relação à velocidade de varrimento, para  $[SO_4^{2-}] \geq 0,5M$ , leva a concluir que há contribuição de processos de adsorção para o processo global associado a cada um dos picos. A análise de cargas em função da velocidade revelou também que a carga dos picos se mantém independente da velocidade de varrimento, para  $[SO_4^{2-}] \geq 0,5M$  e para velocidades no intervalo de  $30$  a  $200 \text{ mV s}^{-1}$ .

Face aos resultados apresentados na tabela 3 decidiu-se prosseguir a análise dos resultados. Assim, na tabela 4 indicam-se os valores obtidos para os parâmetros  $m$  e  $b$  das rectas  $I_p = b + m v^{1/2}$ , na região de velocidades em que se observou a respectiva linearidade.

TABELA 4. Parâmetros das rectas  $I_p$  vs  $v^{1/2}$  para os picos A e B, em função da concentração em ião  $SO_4^{2-}$ .

$\frac{[SO_4^{2-}]}{M}$	Picos	$\frac{10^4 b}{A}$	$\frac{10^4 m}{A v^{-1/2} s^{-1/2}}$	Intervalo de Velocidades $v/mV s^{-1}$
0	A	-0,14	5,2	25-200
	B	+0,60	12,8	25-200
0,1	A	-0,19	5,2	50-200
	B	-0,18	12,8	50-200
1	A	+0,18	8,3	30-70
	B	-0,50	9,05	25-75

Da análise da tabela conclui-se que o intervalo de velocidades em que se verifica a proporcionalidade ( $I_p \propto v^{1/2}$ ) é função de  $[SO_4^{2-}]$ . Para a solução  $[SO_4^{2-}] = 1M$ , o referido intervalo é bastante limitado (25-75 mV/s). E, como para esta concentração  $\frac{\partial \log I_p}{\partial \log v} = 0,8$ , decidiu-se fazer a representação gráfica  $I_p$  vs.  $v$ ,

tendo a análise dos pontos apresentado uma boa correlação relativamente a uma recta do tipo  $I_p = b' + m'v$ , para o intervalo de velocidade entre 100-200 mV/s.

As intersecções das rectas  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$  são função da  $[SO_4^{2-}]$ , enquanto os coeficientes angulares se mantêm constantes,  $5,2 \times 10^{-4}$  e  $12,8 \times 10^{-4} A v^{-1/2} s^{1/2}$  respectivamente, para os picos A e B e para  $[SO_4^{2-}] < 1M$ , sofrendo apenas um ligeiro decréscimo para a  $[SO_4^{2-}] = 1M$ .

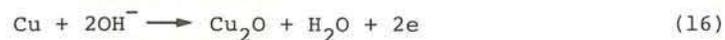
Em termos da cinética dos processos associados à formação dos filmes passivantes de  $Cu_2O$  e  $CuO/Cu(OH)_2$ , os grandes efeitos devidos à presença de ião  $SO_4^{2-}$  podem resumir-se assim:

Ausência de $SO_4^{2-}$ 0M	Presença de $SO_4^{2-}$ 1M
$I_p^A < I_p^B$	$I_p^A > I_p^B$
$Q_p^A < Q_p^B$	$Q_p^A > Q_p^B$
$I_p^B / I_p^{B'} = f(v)$ para $v < 75 mV s^{-1}$	$I_p^B / I_p^{B'} = f(v)$ $v < 120 mV s^{-1}$
$I_p^B / I_p^{B'} = c^{te} = 2,5$ para $v > 75 mV s^{-1}$	$I_p^B / I_p^{B'} = c^{te} = 1,3$ $v > 120 mV s^{-1}$
$I_p^A / I_p^{A'} = f(v)$ para $v < 50 mV s^{-1}$	$I_p^A / I_p^{A'} = f(v)$ $v < 140 mV s^{-1}$
$E_\lambda = 0,50$ $I_p^A / I_p^{A'} = 0,16$ para $v > 50 mV s^{-1}$	$E_\lambda = 0,50$ $I_p^A / I_p^{A'} = 0,66$ $v > 140 mV s^{-1}$
$\frac{\partial \log I_p}{\partial \log v} = 0,50$	$0,60 < \frac{\partial \log I_p}{\partial \log v} < 0,80$
$E_p \propto \log v$	$E_p \neq f(v)$
$Q_p = f(v)$	$Q_p \neq f(v)$
Ocorrência de um pico C na região entre 0,0 e 0,50V	Desaparecimento do pico C e subida brusca de corrente a $\sim 0,0V$ . Aparecimento de um pico catódica C'.

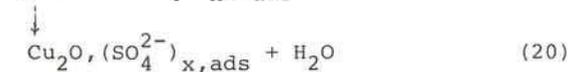
Conclui-se, então, que, na presença exclusiva do ião  $\text{OH}^-$ , a cinética do processo é controlada por difusão, enquanto, na presença de ião  $\text{SO}_4^{2-}$ , se tem um controle misto por difusão e adsorção, sendo o controle por adsorção devido ao ião sulfato. Verifica-se, pois, uma contribuição competitiva e consecutivos dois aniões  $\text{OH}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , o que é ainda confirmado pelo facto de só uma concentração superior a 0,1M em ião  $\text{SO}_4^{2-}$  fazer predominar o efeito deste anião, quando o pH da solução alcalina é  $\approx 13$ . Resultados preliminares parecem indicar que, se o pH da solução diminuir, também diminui a concentração em  $\text{SO}_4^{2-}$  necessária para fazer sentir os efeitos deste anião.

Interpretam-se os efeitos observados fundamentalmente como devidos à diminuição da energia de activação, diminuição provocada pela formação de complexos intermediários, envolvendo a adsorção do ião  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Assim continua a admitir-se que a formação de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sob o pico A ocorre directamente a partir do cobre metálico e/ou a partir da formação de espécies intermediárias de  $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$ . Só que, na presença do ião  $\text{SO}_4^{2-}$ , haverá possivelmente adsorção deste anião, quer sobre óxido cuproso, quer sobre as espécies  $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$ , de acordo com:



e/ou



As espécies  $\left[ \text{Cu}(\text{OH}), (\text{SO}_4^{2-})_{\text{x}} \right]_{\text{ads}}$  deverá corresponder uma curva de energia potencial, com um mínimo de energia inferior ao correspondente ao intermediário  $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$ , na ausência de ião  $\text{SO}_4^{2-}$ . Sendo assim, o processo de formação de  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4^{2-})_{\text{x,ads}}$  através das reacções (18-20) é facilitado e daí que o pico apresente uma carga maior na presença de ião sulfato.

Por outro lado, havendo adsorção de ião  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre o filme de óxido de cobre(I), a quantidade de  $\text{Cu}(\text{II})$  formada na presença de ião  $\text{SO}_4^{2-}$  será reduzida, já que o filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  cobrirá uma maior área, dificultando a formação de iões  $\text{Cu}^{2+}$  a partir do  $\text{Cu}(0)$ .

A estabilidade do filme  $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$  aumenta na presença de ião sulfato, pois que a análise de cargas revelou que, no intervalo de  $-1,5 - +0,35$  V, todo o cobre que é oxidado é reduzido  $\left( \frac{Q_a^t}{Q_c^t} = 1 \right)$ , enquanto na ausência de ião sulfato, no mesmo intervalo de potencial, uma boa quantidade de espécies formada durante o processo de oxidação não sofre redução electroquímica  $\left( \frac{Q_a^t}{Q_c^t} \approx 2 \right)$ , resultado que interpretámos como devido a reacções químicas laterais, originando a dissolução do filme naque

la região de potencial.

Uma interpretação em termos quantitativos dos efeitos observados requer uma descrição teórica da adsorção do iões  $\text{SO}_4^{2-}$ , nas interfaces Cu/sol. aquosa e  $\text{Cu}_2\text{O/sol. aquosa}$ , bem como o seu e feito no ponto de carga zero das respectivas interfaces.

Pensamos, ainda, que para uma confirmação das hipóteses de mecanismo propostos (inclusão de etapas de adsorção) estudos de impedância poderão ser de importância relevante.

Para decidir em que medida há um efeito competitivo dos dois aniões ( $\text{OH}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) está em curso um estudo do efeito do ião sulfato, em soluções com diferentes valores de pH.

#### REFERÊNCIAS

1. EL-TANTAWY, Y.A., AL-KHARAFI, F.M., KATRIB, A.,  
J. Electroanal. Chem., 125 (1981) 321.
2. FONSECA, I.T.E.,  
Comunicação apresentada no 5º Encontro da S.P.Q., Porto (1982).
3. TAYLOR, A.H.  
J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 854.
4. BIANCHI, G., LONGHI, P.,  
Corrosion Science, 13 (1973) 853.
5. ZOUBOV, N., MUYDLER, J.V., LAER, P.V., POURBAIX, M., CEBELCOR,  
R.T., 133 (1965)

6. ALTUKHOV, V.K., MARSHAKOV, I.K., VORONTSOV, E.S., KLEPININA,  
T.N.,  
Soviet. Electrochem., 12 (1976) 88.
7. MURLEN, T., OTTESEN, G., STAURSET, A.,  
Electrochim. Acta, 23 (1978) 39.
8. IVES, D.J.G., RAWSON, A.E.,  
J. Electrochem. Soc., 109, (1962) 462.
9. DRAZIC, D.M. and LAO, C.,  
Bulletin de la Societé Chimique Beograd, 47, 11 (1982) 649.
10. DRAZIC, D.M., ZECEVIC, S.K., ATANASOSKI, R.T. and DESPIC,  
A.R.,  
Electrochim. Acta, 28 (1983) 751.
11. GENERRO DE CHIALVO, M.R., MARCHIANO, S.L., ARVIA, A.J.,  
J. of Appl. Electrochem., 14 (1984), 165.
12. HALEEM ABD EL S.M., ATEYA, B.G.,  
J. Electroanal. Chem., 117 (1981) 309.
13. AMBROSE J., BARRADAS, R.G., SHOESMITH, D.W.,  
J. Electroanal. Chem., 47 (1973) 47-80.
14. HAMPSON, N.A., LEE, J.B., MacDONALD, K.I.,  
J. Electroanal. Chem., 32 (1971) 165.
15. SHOESMITH, D.W., SUNDER, S., BAILLEY, M.G., WALLACE, G.J.,  
STANCHELL, F.W.,  
J. Electroanal. Chem., 143 (1983) 153.
16. FLETCHER, S., BARRADAS, R.G., PORTER, J.D.,  
J. Electroanal. Chem., 125 (1978) 1960.

#### AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao Instituto Nacional de Investigação Científica o apoio financeiro.

(Received 25 January 1985  
In revised form 28 June 1985)