

HELOISA NUNES DA MOTTA

**ESTUDO DA CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE ÓXIDOS SOBRE
METAIS. O CASO DO CÁDMIO EM MEIO ALCALINO**

**Tese apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de doutor em
Engenharia. Curso de Pós-Graduação
em Engenharia, Área de Concentração:
Engenharia e Ciências dos Materiais.
Setor de Tecnologia, Universidade
Federal do Paraná. Orientador: Prof.
Dr. Carlos Mario García**

CURITIBA

2005



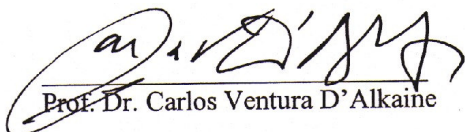
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE
Setor de Tecnologia

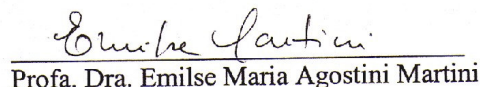
RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos quatorze dias do mês de abril de 2005, no Auditório do CEHPAR no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Fernando Wypych coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a décima defesa de Tese de Doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência de Materiais. Estiveram presentes no Ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores Carlos Ventura D'Alkaine (USP), Emilse Maria Agostini Martini (UFRGS), Maria Aparecida Biason Gomes (UFPR), Marcos Coelho Berton (LACTEC) e Carlos Mario Garcia (LACTEC). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata Heloisa Nunes Motta a fazer a apresentação do seu trabalho intitulado “**Estudo da Cinética de Crescimento de Óxidos Sobre Metais. O Caso do Cádmiio em Meio Alcalino**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes.

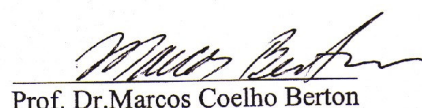
Tendo em vista a apresentação e a argüição, a banca decide pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos Artigos 62 e 63 da Resolução 62/03 de 22.07.03).

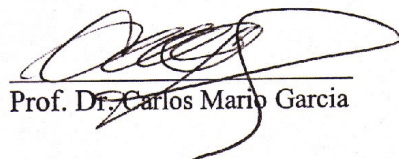
Curitiba, 14 de abril 2005.


Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine


Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini


Profa. Dra. Maria Aparecida Biason Gomes


Prof. Dr. Marcos Coelho Berton


Prof. Dr. Carlos Mario Garcia

Ao meu pai, Orlando (in memoriam)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado tudo que eu precisava para chegar até aqui.

Ao meu marido, amigo e companheiro Magnus, por todo amor, carinho, apoio, compreensão e paciência que teve comigo nesta etapa importante de minha vida.

Ao meu pai Orlando e minha mãe Glorinha, pela orientação e dedicação durante toda minha existência, e pelo exemplo de vida que foi determinante para minha formação pessoal. A eles e a minhas irmãs Luciana e Carolina, por estarem sempre presentes, por acreditarem em mim e me apoiarem em todos os aspectos, em todos os momentos dessa caminhada; apoio que foi essencial para esta conquista.

Ao meu orientador Dr. Carlos Mario García, por tantos conhecimentos transmitidos, pela confiança no meu potencial, pela motivação para a pesquisa e por sua amizade.

À grande amiga Karla, pela sua presença constante e significativa, que fez tanta diferença para que eu pudesse cumprir esta etapa.

Aos “amigos da célula”, Patrício e Koppe, pelo companheirismo, por tudo que me ensinaram e pelos momentos de descontração.

Aos tantos amigos que fiz no LACTEC, por suas palavras de apoio e incentivo durante todo esse tempo, e por tornarem este ambiente de trabalho tão agradável. Aos meus amigos de fora do LACTEC, pelo incentivo de sempre.

Aos membros das bancas de qualificação e defesa de tese, pela valiosa contribuição para o enriquecimento deste trabalho.

Ao LACTEC, pela bolsa concedida e pela disponibilização de todos os materiais, equipamentos e recursos necessários para a execução do trabalho.

À coordenação e secretaria do PIPE, pela presteza e dedicação ao curso.

A todos aqueles que colaboraram com este trabalho e injustamente esqueci de mencionar aqui.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
SUMÁRIO	V
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XVIII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XIX
RESUMO	XXII
ABSTRACT	XXIV
1 INTRODUÇÃO	1
2 A PASSIVAÇÃO	2
2.1 CARACTERÍSTICAS DO FILME PASSIVO	2
2.1.1 Composição química.....	3
2.1.2 Estrutura.....	4
2.1.3 Espessura e estequiometria do filme	5
2.1.4 Propriedades iônicas e eletrônicas	5
2.2 PROTEÇÃO DO FILME PASSIVO.....	8
2.3 PROCESSOS NO FILME PASSIVO	9
2.4 FORMAÇÃO DO FILME PASSIVO	11
2.4.1 Termodinâmica	13
2.4.2 Cinética	14
2.4.2.1 Teorias de filmes contínuos para alto campo elétrico – Equações.....	22
2.4.2.1.1 Equação para o modelo Ôhmico	27
2.5 ESTUDO EXPERIMENTAL.....	27
2.5.1 A técnica voltamétrica	29
2.5.1.1 Equação para a região especial	36
2.5.1.1.1 Equação para filme duplo.....	36
2.5.2 A técnica galvanostática.....	37
2.5.2.1 Equação para a região especial	42
2.5.2.1.1 Equação para filme duplo.....	43
2.5.3 Considerações sobre o desenvolvimento das equações para as regiões especiais.....	44
2.5.4 A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica potenciodinâmica (PDEIS)	45
3 O CÁDMIO	50
3.1 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO CÁDMIO EM MEIO ALCALINO.....	52
3.1.1 Fases existentes no filme passivo.....	53
3.1.1.1 CdO.....	53
3.1.1.2 Cd(OH) ₂	54
3.1.1.3 Transformações entre as fases	56
3.1.2 Mecanismos	57
3.1.3 Comportamento teórico	60
3.1.4 Comportamento experimental.....	65
3.1.4.1 Técnicas potenciodinâmicas	65
3.1.4.1.1 Influência do pH.....	69
3.1.4.1.2 Influência da velocidade de varredura.....	75
3.1.4.1.3 Dependência dos limites de potenciais.....	77
3.1.4.1.4 Influência das condições hidrodinâmicas	79
3.1.4.1.5 Influência do cátion do eletrólito.....	80
3.1.4.1.6 Multiplicidade de picos anódicos	83
3.1.4.1.7 Mecanismos propostos	87
3.1.4.2 Técnicas potenciostáticas.....	90
3.1.4.3 Técnicas galvanostáticas.....	95

3.1.4.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica	96
3.1.5	Filme formado.....	99
3.1.5.1	Filme de passivação sobre o cádmio em meio alcalino	100
4	MOTIVAÇÃO.....	105
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	106
5.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	106
5.2	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	108
5.2.1	Voltametria cíclica.....	109
5.2.2	Técnica galvanostática.....	110
5.2.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica potenciodinâmica (PDEIS).....	112
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	114
6.1	REPRODUTIBILIDADE.....	114
6.2	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	124
6.2.1	Análise qualitativa	124
6.2.2	Representação adimensional dos resultados baseada no modelo Ôhmico	129
6.2.3	Análise quantitativa – A interface metal/filme	133
6.2.3.1	Análise considerando a dissolução do filme.....	143
6.2.3.2	Multiplicidade de picos anódicos	146
6.2.4	Considerações finais	153
6.3	TÉCNICA GALVANOSTÁTICA.....	153
6.3.1	Análise qualitativa	154
6.3.2	Representação adimensional dos resultados baseada no modelo Ôhmico	158
6.3.3	Análise quantitativa - a interface metal/filme	161
6.3.3.1	Comparação com medidas de voltametria cíclica.....	173
6.3.4	O interior do filme – Modelo Ôhmico	176
6.3.5	Considerações finais	185
6.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA EM TRANSIENTE (PDEIS).....	186
6.4.1	Permissividade relativa do filme.....	186
6.4.2	Resistividade do filme.....	193
6.4.3	Considerações finais	198
6.5	A RESISTIVIDADE DO FILME AVALIADA PELAS TRÊS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS	199
7	CONCLUSÕES.....	203
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	206
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	207

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA METAL/ÓXIDO/SOLUÇÃO. OS COMPONENTES REPRESENTAM O TRANSPORTE IÔNICO (R_{ION}), TRANSPORTE ELETRÔNICO (R_{EL}), A CAPACIDADE DO FILME (C_F) E A RESISTÊNCIA DO ELETRÓLITO (R_S) ^[9,10]	8
FIGURA 2.	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UMA CURVA TÍPICA DENSIDADE DE CORRENTE VS. POTENCIAL, MOSTRANDO A TRANSIÇÃO DE UM METAL DO ESTADO ATIVO AO PASSIVO ^[4]	12
FIGURA 3.	CRESCIMENTO DE UM FILME DE ÓXIDO EM UMA SUPERFÍCIE METÁLICA. A. NA AUSÊNCIA DE UM POTENCIAL APLICADO EXTERNAMENTE. B. NA PRESENÇA DE UM POTENCIAL ANÓDICO APLICADO EXTERNAMENTE (POTENCIOSTÁTICO) ^[2]	15
FIGURA 4.	POTENCIAL INTERNO (ϕ) VS. POSIÇÃO NA INTERFACE METAL/FILME/SOLUÇÃO PARA FILMES CONTÍNUOS. (A) PARA O CASO DO POTENCIAL DE FLADE ($i = 0$). (B) PARA O CASO DO CRESCIMENTO DO FILME SOB UMA DADA i ^[25]	23
FIGURA 5.	CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 8,4 ^[15] , CONSIDERANDO OS TRÊS VALORES DIFERENTES DE q_0 INDICADOS NA FIGURA	33
FIGURA 6.	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE RESULTADOS VOLTAMÉTRICOS DE I/E JUNTAMENTE COM UMA REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA EQ. (3). O POTENCIAL DE FLADE TAMBÉM FOI INDICADO. PARA ALGUNS VALORES DE E E SUA i CORRESPONDENTE, SEUS RESPECTIVOS VALORES DE η_{mf} E η_f ESTÃO INDICADOS ^[24]	35
FIGURA 7.	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM TRANSIENTE GALVANOSTÁTICO DE CRESCIMENTO DE ÓXIDO MOSTRANDO A OBTENÇÃO GRÁFICA DE η_f DURANTE O TRANSIENTE ^[17]	41
FIGURA 8.	DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL – pH DO SISTEMA CÁDMIO – ÁGUA A 25 °C. E vs. ENH ^[12]	60
FIGURA 9.	CIRCUNSTÂNCIAS TEÓRICAS DE CORROSÃO, IMUNIDADE E PASSIVAÇÃO DO CÁDMIO, A 25 °C. E vs. ENH ^[12]	61
FIGURA 10.	INFLUÊNCIA DO pH SOBRE A SOLUBILIDADE DO CÁDMIO, A 25 °C. (A, Cd(OH) ₂ “INATIVO”; B, Cd(OH) ₂ “ATIVO”; C, CdO ANIDRO) ^[12]	63
FIGURA 11.	INFLUÊNCIA DO pH NA VELOCIDADE DE CORROSÃO DO CÁDMIO. (O RESULTADO DE TOMLINSON <i>ET AL.</i> ; □ SHATALOV; Δ ROETHELI <i>ET AL.</i>) ^[84]	64
FIGURA 12.	VOLTAMOGRAMA ESTABILIZADO DE ELETRODO DE CÁDMIO METÁLICO ESTACIONÁRIO OBTIDO EM NaOH 1 MOL/L ENTRE 0 E -1,9V vs. ECS; $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ ^[62]	66
FIGURA 13.	VOLTAMOGRAMA ESTABILIZADO DE ELETRODO DE CÁDMIO METÁLICO ESTACIONÁRIO OBTIDO EM NaOH 1 MOL/L ENTRE 0,24 E -1,46V vs. ENH; $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ ^[56,65,66]	67
FIGURA 14.	CURVA POTENCIODINÂMICA PARA O CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L. VELOCIDADE DE VARREDURA DE 10 mV.s^{-1} ^[63]	68
FIGURA 15.	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NaOH NOS VOLTAMOGRAMAS ESTABILIZADOS, $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$, $E_{S,C} = -1,46 \text{ V}$, $E_{S,A} = 0,24 \text{ V}$. (A) NaOH 1 MOL/L; (B) NaOH 0,1 MOL/L; (C) NaOH 0,01 MOL/L. E vs. ENH ^[56]	70
FIGURA 16.	VOLTAMOGRAMAS DE ELETRODO PLANO DE CÁDMIO EM NaOH 0,1 MOL/L NA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 100 mV.s^{-1} , $E_{S,C} = -1,9 \text{ V}$, $E_{S,A} = 0 \text{ V}$ ^[62]	72

FIGURA 17.	VOLTAMOGRAMA ESTABILIZADO DE ELETRODO DE CÁDMIO EM KOH 0,1 MOL/L; T = 25 °C; $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$; $E_C = -740 \text{ mV}$; $E_A = 1000 \text{ mV}$; (—) SOLUÇÃO NÃO AGITADA; (----) SOLUÇÃO AGITADA. EM DETALHE: PROGRAMA DE POTENCIAIS UTILIZADO INDICANDO O TEMPO DE PERMANÊNCIA EM E_C (5 MINUTOS) E O NÚMERO DE CICLOS MEDIDOS ^[20]	74
FIGURA 18.	VOLTAMOGRAMAS DE ELETRODO PLANO DE CÁDMIO EM NaOH 0,1 MOL/L EM 4 VELOCIDADES DE VARREDURA, 1000, 100, 10 E 1 mV.s^{-1} , $E_{S,C} = -1,9 \text{ V}$, $E_{S,A} = 0 \text{ V}$. A PRIMEIRA PARTE DA VARREDURA POSITIVA EM $v = 1 \text{ mV.s}^{-1}$ FOI EXCLUÍDA PARA MELHORAR A CLAREZA DA FIGURA, VISTO QUE SE SOBREPÕE À CORRENTE DE REDUÇÃO ^[62]	76
FIGURA 19.	GRÁFICOS jv^{-1} vs. E DE VOLTAMOGRAMAS ESTABILIZADOS OBTIDOS EM NaOH 0,01 MOL/L, EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA, $E_{S,C} = -1,36 \text{ V}$, $E_{S,A} = -0,46 \text{ V}$ vs. ENH ^[56]	77
FIGURA 20.	INFLUÊNCIA DO AUMENTO DE $E_{S,A}$ NOS VOLTAMOGRAMAS ESTABILIZADOS OBTIDOS EM NaOH 1 MOL/L, $V = 0,1 \text{ V/s}$, $E_{S,C} = -1,46 \text{ V}$ vs. ENH ^[56]	78
FIGURA 21.	VOLTAMOGRAMAS DECONVOLUÍDOS ENTRE -50 E 950 mV (KOH 0,1 MOL/L; T = 25 °C) EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA DE POTENCIAL; (---) CURVA TEÓRICA; (—) CURVA EXPERIMENTAL ^[20]	84
FIGURA 22.	PROVÁVEIS CAMINHOS DE REAÇÃO PARA AS REAÇÕES GLOBAIS ANÓDICAS E CATÓDICAS, $X > X' > Y$ ^[56]	87
FIGURA 23.	ESQUEMA GERAL PARA A OXIDAÇÃO DO CÁDMIO EM SOLUÇÕES ALCALINAS ^[55]	88
FIGURA 24.	CURVA DE POLARIZAÇÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO PARA ELETRODO DE CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L ^[63]	94
FIGURA 25.	GRÁFICOS DE BODE PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE NaOH 1 MOL/L EM ESTADO ESTACIONÁRIO NA REGIÃO PASSIVA. LEGENDA: (●) -0,2V, (■) +0,2V, (▲) +0,4V E (▼) +0,6V; (—) SIMULAÇÃO. E vs. SCE ^[63]	97
FIGURA 26.	CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZADO NO AJUSTE DOS DADOS DE IMPEDÂNCIA DO CÁDMIO NA REGIÃO DE PASSIVAÇÃO; (R_s) RESISTÊNCIA DA SOLUÇÃO, (C_{DL}) CAPACITÂNCIA DE DUPLA CAMADA, (R_{CT}) RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA, ($R_{1,2}$ E $C_{1,2}$) RESISTÊNCIA E CAPACITÂNCIA DA CAMADA INTERNA E EXTERNA ^[63]	98
FIGURA 27.	ESQUEMA DA PROVÁVEL ESTRUTURA DA INTERFACE METAL/FILME/SOLUÇÃO, $X > X' > Y$ ^[56]	102
FIGURA 28.	MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L, COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV/s E AS DIFERENTES FORMAS DE POLIMENTO INDICADAS NA LEGENDA; $E_{IN} = -1,5 \text{ V}$, $E_{RET} = -0,25 \text{ V}$, $E_{FINAL} = -1,75 \text{ V}$; E vs. Hg/HgO EM NaOH 1 MOL/L; PARA MONTAGEM DO GRÁFICO, FOI CONSIDERADO COEFICIENTE DE RUGOSIDADE IGUAL A 1 PARA TODOS OS CASOS. ESTÁ INDICADA NO GRÁFICO A MAIOR DIFERENÇA RELATIVA ENTRE AS DENSIDADES DE CORRENTE DE PICO DAS TRÊS PRIMEIRAS FORMAS DE POLIMENTO.....	115
FIGURA 29.	DOZE MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L, COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV/s E POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600, CONSIDERANDO COEFICIENTE DE RUGOSIDADE IGUAL A 1; $E_{IN} = -1,5 \text{ V}$, $E_{RET} = -0,25 \text{ V}$, $E_{FINAL} = -1,75 \text{ V}$; E vs. Hg/HgO EM NaOH 1 MOL/L. ESTÁ INDICADA NO GRÁFICO A MAIOR DIFERENÇA RELATIVA ENTRE AS DENSIDADES DE CORRENTE DE PICO.....	117

FIGURA 30.	DOZE MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L, COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV/s E POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000, CONSIDERANDO COEFICIENTE DE RUGOSIDADE IGUAL A 1; $E_{IN} = -1,5$ V, $E_{RET} = -0,25$ V, $E_{FINAL} = -1,75$ V; E vs. Hg/HgO EM NaOH 1 MOL/L. ESTÁ INDICADA NO GRÁFICO A MAIOR DIFERENÇA RELATIVA ENTRE AS DENSIDADES DE CORRENTE DE PICO.....	117
FIGURA 31.	DOZE MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L, COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV/s E POLIMENTO COM PASTA DE DIAMANTE DE 3 μ m, CONSIDERANDO COEFICIENTE DE RUGOSIDADE IGUAL A 1; $E_{IN} = -1,5$ V, $E_{RET} = -0,25$ V, $E_{FINAL} = -1,75$ V; E vs. Hg/HgO EM NaOH 1 MOL/L. ESTÁ INDICADA NO GRÁFICO A MAIOR DIFERENÇA RELATIVA ENTRE AS DENSIDADES DE CORRENTE DE PICO.....	118
FIGURA 32.	DOZE MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L, COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV/s E POLIMENTO COM PASTA DE DIAMANTE DE 1 μ m, CONSIDERANDO COEFICIENTE DE RUGOSIDADE IGUAL A 1; $E_{IN} = -1,5$ V, $E_{RET} = -0,25$ V, $E_{FINAL} = -1,75$ V; E vs. Hg/HgO EM NaOH 1 MOL/L. ESTÁ INDICADA NO GRÁFICO A MAIOR DIFERENÇA RELATIVA ENTRE AS DENSIDADES DE CORRENTE DE PICO.....	118
FIGURA 33.	MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA REALIZADAS EM NaOH 1 MOL/L, COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV/s E POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000 E PASTA DE DIAMANTE DE 1 μ m, CONSIDERANDO COEFICIENTE DE RUGOSIDADE IGUAL A 3 PARA O POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO E 1 PARA O POLIMENTO COM PASTA DE DIAMANTE; $E_{IN} = -1,5$ V, $E_{RET} = -0,25$ V, $E_{FINAL} = -1,75$ V; E vs. Hg/HgO EM NaOH 1 MOL/L.....	120
FIGURA 34.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) OBTIDA PARA SUPERFÍCIE DE CÁDMIO POLIDA COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600. A) AUMENTO DE 500 VEZES; B) AUMENTO DE 1.000 VEZES; C) AUMENTO DE 2.000 VEZES.....	121
FIGURA 35.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) OBTIDA PARA SUPERFÍCIE DE CÁDMIO POLIDA COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2.000. A) AUMENTO DE 500 VEZES; B) AUMENTO DE 1.000 VEZES; C) AUMENTO DE 2.000 VEZES.....	122
FIGURA 36.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) OBTIDA PARA SUPERFÍCIE DE CÁDMIO POLIDA COM PASTA DE DIAMANTE DE 3 μ m. A) AUMENTO DE 500 VEZES; B) AUMENTO DE 1.000 VEZES; C) AUMENTO DE 2.000 VEZES.....	123
FIGURA 37.	PRIMEIRA VARREDURA DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA OBTIDAS PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO 1 MOL/L DE NaOH – pH 14, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000. $E_i = -1,5$ V, $E_R = -0,25$ V, $E_F = -1,75$ V, NAS VELOCIDADES DE VARREDURA DE POTENCIAIS INDICADAS NA LEGENDA. E vs. Hg / HgO / 1 MOL/L NaOH. AS SETAS INDICAM A TENDÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO COM O AUMENTO DA VELOCIDADE DE VARREDURA.....	125
FIGURA 38.	VOLTAMOGRAMA DA PRIMEIRA VARREDURA OBTIDA PARA O CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000, NA VELOCIDADE DE 100 mV/s; $E_i = -1,25$ V, $E_R = -0,25$ V, $E_F = -1,75$ V; INDICANDO OS VALORES DE DENSIDADE DE CORRENTE E POTENCIAL DO PRIMEIRO PICO ANÓDICO. E VS. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	126

FIGURA 39.	PRIMEIRA VARREDURA DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA OBTIDAS PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO 1 MOL/L KOH – pH 14, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600. $E_I = -1,5$ V, $E_R = -0,25$ V, $E_F = -1,75$ V, NAS VELOCIDADES DE VARREDURA DE POTENCIAIS INDICADAS NA LEGENDA. E vs. Hg/HgO/KOH 1 MOL/L. AS SETAS INDICAM A TENDÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO COM O AUMENTO DA VELOCIDADE DE VARREDURA	128
FIGURA 40.	PRIMEIRA VARREDURA DE MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA EFETUADAS SOBRE O CÁDMIO EM SOLUÇÃO 1 MOL/L DE NaOH E DE KOH – pH 14. $E_I = -1,5$ V, $E_R = -1,25$ V, $E_F = -1,75$ V. VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAIS DE 50 mV/s. POLIMENTO EFETUADO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L	129
FIGURA 41.	CURVAS ADIMENSIONAIS OBTIDAS PARA AS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,3 MOL/L $H_3BO_3 + 0,15$ MOL/L $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – pH 8,4, DESOXIGENADA, PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. POLIMENTO EFETUADO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600.....	131
FIGURA 42.	CURVAS ADIMENSIONAIS OBTIDAS PARA AS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,0125 MOL/L $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + 0,0227$ MOL/L NaOH – pH 10,5, DESOXIGENADA, PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. POLIMENTO EFETUADO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600.....	131
FIGURA 43.	CURVAS ADIMENSIONAIS OBTIDAS PARA AS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,012 MOL/L $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + 0,0342$ MOL/L NaOH – pH 12, DESOXIGENADA, PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. POLIMENTO EFETUADO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600.....	132
FIGURA 44.	CURVAS ADIMENSIONAIS OBTIDAS PARA AS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. POLIMENTO EFETUADO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000	132
FIGURA 45.	CURVAS ADIMENSIONAIS OBTIDAS PARA AS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L KOH – pH 14, DESOXIGENADA, PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. POLIMENTO EFETUADO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600	133
FIGURA 46.	CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DA PRIMEIRA VARREDURA DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000, SEM CONSIDERAR A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0$). E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	134
FIGURA 47.	CURVAS DO TIPO TAFEL OBTIDAS PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600 E 2000, SEM CONSIDERAR A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0$). E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	134

FIGURA 48.	GRÁFICO DE $i_{p,I}$ vs. v PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L – pH 14, OBTIDAS COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000. AS LINHAS INDICAM OS LIMITES CONSIDERADOS PARA A SELEÇÃO DOS DADOS REPRESENTATIVOS.....	136
FIGURA 49.	GRÁFICO DE $E_{p,I}$ vs. v PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L – pH 14, OBTIDAS COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000. AS LINHAS INDICAM OS LIMITES CONSIDERADOS PARA A SELEÇÃO DOS DADOS REPRESENTATIVOS.....	136
FIGURA 50.	GRÁFICO DE $q_{p,I}$ vs. v PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L – pH 14, OBTIDAS COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000. NESTE GRÁFICO NÃO FOI OBSERVADA GRANDE DISPERSÃO	137
FIGURA 51.	GRÁFICO DE $E_{p,I}$ vs. $i_{p,I}$ PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L – pH 14, OBTIDAS COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000. AS LINHAS INDICAM OS LIMITES CONSIDERADOS PARA A SELEÇÃO DOS DADOS REPRESENTATIVOS.....	138
FIGURA 52.	CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000, SEM CONSIDERAR A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0$), APÓS SELEÇÃO DOS DADOS REPRESENTATIVOS. A LINHA CORRESPONDE À EQUAÇÃO DE TAFEL PARA OS DADOS ANALISADOS. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	139
FIGURA 53.	CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000, CONSIDERANDO DIFERENTES VALORES PARA A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0; 0,05$ E $0,10$ mC/cm ²), APÓS SELEÇÃO DOS DADOS REPRESENTATIVOS. AS LINHAS CORRESPONDEM À EQUAÇÃO DE TAFEL PARA OS DADOS ANALISADOS COM OS DIFERENTES VALORES DE q_0 . OS VALORES DE α_{mf} OBTIDOS ESTÃO INDICADOS NA FIGURA. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	140
FIGURA 54.	CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L KOH – pH 14, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600, SEM CONSIDERAR A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0$). E vs. Hg/HgO/KOH 1 MOL/L.....	141
FIGURA 55.	COMPARAÇÃO DAS CURVAS DO TIPO TAFEL OBTIDAS PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DO CÁDMIO EM MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA EM NaOH E KOH 1 MOL/L; $q_0 = 0$. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	142
FIGURA 56.	GRÁFICO DE $i_{p,I}$ vs. v PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L KOH – pH 14, DESOXIGENADA, OBTIDAS COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600	143

FIGURA 57.	GRÁFICO DE i_{p1} vs. v PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L KOH – pH 14, DESOXIGENADA, OBTIDAS COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600, REPRODUZINDO A REGIÃO DE BAIXAS VELOCIDADES DE VARREDURA DA FIGURA 56	144
FIGURA 58.	CURVA DO TIPO TAFEL PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DA PRIMEIRA VARREDURA DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO DESOXIGENADA: 1 MOL/L KOH – pH 14, SEM CONSIDERAR A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0$). ESTÃO MOSTRADAS AS CURVAS DENCONTANDO-SE DIFERENTES VALORES DE DENSIDADE DE CORRENTE DE DISSOLUÇÃO DAS DENSIDADES DE CORRENTE DE PICO PARA CÁLCULO DAS CARGAS PARA OBTENÇÃO DAS CURVAS. E vs. Hg/HgO/KOH 1 MOL/L	145
FIGURA 59.	MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 8,4, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600, $E_i = -1,5$ V, $E_R = 0,5$ V, $E_F = -1,5$ V. VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAIS DE 5 mV/s. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L. CURVA (---): VARREDURA NORMAL; DEMAIS CURVAS: VARREDURA COM “HOLD” EM – 650 mV	148
FIGURA 60.	MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 8,4, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600, $E_i = -1,5$ V, $E_R = 0,5$ V, $E_F = -1,5$ V. VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAIS DE 5 mV/s. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L. CURVA (---): VARREDURA NORMAL; DEMAIS CURVAS: VARREDURA COM “HOLD” EM – 630 mV	149
FIGURA 61.	MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 8,4, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600, $E_i = -1,5$ V, $E_R = 0,5$ V, $E_F = -1,5$ V. VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAIS DE 5 mV/s. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L. CURVA (---): VARREDURA NORMAL; DEMAIS CURVAS: VARREDURA COM “HOLD” EM – 600 mV	149
FIGURA 62.	MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 8,4, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600, $E_i = -1,5$ V, $E_R = 0,5$ V, $E_F = -1,5$ V. VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAIS DE 5 mV/s. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L. CURVA (---): VARREDURA NORMAL; DEMAIS CURVAS: VARREDURA COM “HOLD” EM – 585 mV	150
FIGURA 63.	MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 8,4, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600, $E_i = -1,5$ V, $E_R = 0,5$ V, $E_F = -1,5$ V. VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAIS DE 5 mV/s. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L. CURVA (---): VARREDURA NORMAL; DEMAIS CURVAS: VARREDURA COM “HOLD” NOS POTENCIAIS E TEMPOS INDICADOS	151
FIGURA 64.	MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO 1 MOL/L NaOH – pH 14, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600. VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAIS DE 50 mV/s. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L. CURVA (---): $E_i = -1,25$ V, $E_R = -0,25$ V, $E_F = -1,75$ V; CURVA (---): $E_i = -1,25$ V, $E_R = -0,825$ V, $E_F = -1,75$ V	152

FIGURA 65.	CURVAS GALVANOSTÁTICAS OBTIDAS PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, EM FUNÇÃO DO TEMPO. AS DENSIDADES DE CORRENTES UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA FIGURA. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	154
FIGURA 66.	CURVAS GALVANOSTÁTICAS OBTIDAS PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE FORMAÇÃO DO FILME. AS DENSIDADES DE CORRENTES UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA FIGURA. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	155
FIGURA 67.	CURVAS GALVANOSTÁTICAS OBTIDAS PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,012 MOL/L Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O + 0,0342 MOL/L NaOH – pH 12, DESOXIGENADA, EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE FORMAÇÃO DO FILME. AS DENSIDADES DE CORRENTES UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA FIGURA. A LINHA PONTILHADA INDICA O POTENCIAL DE FLADE OBTIDO PARA O SISTEMA, CONFORME ITEM 6.3.3 DESTE TRABALHO. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	155
FIGURA 68.	CURVAS GALVANOSTÁTICAS OBTIDAS EM SOLUÇÃO: 0,0125 MOL/L Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O + 0,0227 MOL/L NaOH – pH 10,5, DESOXIGENADA, EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE FORMAÇÃO DO FILME. AS DENSIDADES DE CORRENTES UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA FIGURA. A LINHA PONTILHADA INDICA O POTENCIAL DE FLADE OBTIDO PARA O SISTEMA, CONFORME ITEM 6.3.3 DESTE TRABALHO. E VS. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	156
FIGURA 69.	CURVAS GALVANOSTÁTICAS OBTIDAS PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,3 MOL/L H ₃ BO ₃ + 0,15 MOL/L Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O – pH 8,4, DESOXIGENADA, EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE FORMAÇÃO DO FILME. AS DENSIDADES DE CORRENTES UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA FIGURA. A LINHA PONTILHADA INDICA O POTENCIAL DE FLADE OBTIDO PARA O SISTEMA, CONFORME ITEM 6.3.3 DESTE TRABALHO. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	157
FIGURA 70.	REPRESENTAÇÕES ADIMENSIONAIS DE ACORDO COM A EQ. (103) PARA TRANSIENTES GALVANOSTÁTICOS ANÓDICOS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,3 MOL/L H ₃ BO ₃ + 0,15 MOL/L Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O – pH 8,4, DESOXIGENADA. AS DENSIDADES DE CORRENTE GALVANOSTÁTICAS UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA LEGENDA.....	159
FIGURA 71.	REPRESENTAÇÕES ADIMENSIONAIS DE ACORDO COM A EQ. (103) PARA TRANSIENTES GALVANOSTÁTICOS ANÓDICOS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,0125 MOL/L Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O + 0,0227 MOL/L NaOH – pH 10,5, DESOXIGENADA. AS DENSIDADES DE CORRENTE GALVANOSTÁTICAS UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA LEGENDA.....	159
FIGURA 72.	REPRESENTAÇÕES ADIMENSIONAIS DE ACORDO COM A EQ. (103) PARA TRANSIENTES GALVANOSTÁTICOS ANÓDICOS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,012 MOL/L Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O + 0,0342 MOL/L NaOH – pH 12, DESOXIGENADA. AS DENSIDADES DE CORRENTE GALVANOSTÁTICAS UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA LEGENDA.....	160
FIGURA 73.	REPRESENTAÇÕES ADIMENSIONAIS DE ACORDO COM A EQ. (103) PARA TRANSIENTES GALVANOSTÁTICOS ANÓDICOS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA. AS DENSIDADES DE CORRENTE GALVANOSTÁTICAS UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA LEGENDA.....	160
FIGURA 74.	CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PATAMAR DAS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, SEM CONSIDERAR A CARGA DO FILME PRÉVIO (q ₀ = 0). E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	162

FIGURA 75.	GRÁFICO DE E^* vs. i_g OBTIDO PARA AS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA. AS LINHAS CHEIAS INDICAM OS LIMITES CONSIDERADOS PARA A SELEÇÃO DOS DADOS REPRESENTATIVOS. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	163
FIGURA 76.	GRÁFICO DE q^* vs. i_g OBTIDO PARA AS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA. AS LINHAS CHEIAS INDICAM OS LIMITES CONSIDERADOS PARA A SELEÇÃO DOS DADOS REPRESENTATIVOS. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	164
FIGURA 77.	GRÁFICO DE $(\partial E/\partial t)^*$ vs. i_g OBTIDO PARA AS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA. AS LINHAS CHEIAS INDICAM OS LIMITES CONSIDERADOS PARA A SELEÇÃO DOS DADOS REPRESENTATIVOS. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	165
FIGURA 78.	CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PATAMAR DAS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, SEM CONSIDERAR A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0$), APÓS LIMPEZA. A LINHA CORRESPONDE À EQUAÇÃO DE TAFEL PARA OS DADOS ANALISADOS. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	165
FIGURA 79.	CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PATAMAR DAS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, CONSIDERANDO DIFERENTES VALORES PARA A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0; 0,3; 0,5$ E 1 mC/cm^2). E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	166
FIGURA 80.	CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PATAMAR DAS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS SOBRE CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, CONSIDERANDO A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0,5 \text{ mC/cm}^2$). A LINHA CORRESPONDE À EQUAÇÃO DE TAFEL PARA OS DADOS ANALISADOS. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	167
FIGURA 81.	GRÁFICO DE i_g vs. $(\partial E/\partial t)^*$ OBTIDO PARA AS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	168
FIGURA 82.	GRÁFICO DE i_g vs. $(\partial E/\partial t)^*$ OBTIDO PARA AS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L, REPRODUZINDO A REGIÃO DE BAIXAS VELOCIDADES DE VARREDURA DA FIGURA 81.....	169
FIGURA 83.	CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PATAMAR DAS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS SOBRE CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,012 MOL/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 0,0342 MOL/L NaOH – pH 12, DESOXIGENADA, CONSIDERANDO A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0,2 \text{ mC.cm}^{-2}$). AS LINHAS CORRESPONDEM À EQUAÇÃO DE TAFEL PARA OS DADOS ANALISADOS E À TENDÊNCIA AO POTENCIAL DE FLADE. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	170
FIGURA 84.	CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PATAMAR DAS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS SOBRE CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,0125 MOL/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 0,0227 MOL/L NaOH – pH 10,5, DESOXIGENADA, CONSIDERANDO A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0,2 \text{ mC.cm}^{-2}$). AS LINHAS CORRESPONDEM À EQUAÇÃO DE TAFEL PARA OS DADOS ANALISADOS E À TENDÊNCIA AO POTENCIAL DE FLADE. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L.....	171

FIGURA 85.	CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PATAMAR DAS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS SOBRE CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,3 MOL/L H_3BO_3 + 0,15 MOL/L $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – pH 8,4, DESOXIGENADA, CONSIDERANDO A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0,5 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$). AS LINHAS CORRESPONDEM À EQUAÇÃO DE TAFEL PARA OS DADOS ANALISADOS E À TENDÊNCIA AO POTENCIAL DE FLADE. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L	172
FIGURA 86.	VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE FLADE EM FUNÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO DE TRABALHO PARA MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA E GALVANOSTÁTICAS. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L	174
FIGURA 87.	CURVAS DO TIPO TAFEL PARA O CÁDMIO OBTIDAS POR MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS E DE VOLTAMETRIA CÍCLICA, EM TODAS AS SOLUÇÕES DE TRABALHO ESTUDADAS; $q_0 = 0$. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L	175
FIGURA 88.	CURVAS DO TIPO TAFEL PARA O CÁDMIO OBTIDAS POR MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS E DE VOLTAMETRIA CÍCLICA, EM TODAS AS SOLUÇÕES DE TRABALHO ESTUDADAS. O q_0 OBTIDO PARA CADA CASO ESTÁ INDICADO NA FIGURA. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L	176
FIGURA 89.	REPRESENTAÇÃO DO SOBREPOTENCIAL ATRAVÉS DO FILME (η_f) vs. q_f PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 8,4; $q_0 = 0,5 \text{ mC/cm}^2$. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L	177
FIGURA 90.	REPRESENTAÇÃO DO SOBREPOTENCIAL ATRAVÉS DO FILME (η_f) vs. q_f PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 10,5; $q_0 = 0,2 \text{ mC/cm}^2$. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L	178
FIGURA 91.	REPRESENTAÇÃO DO SOBREPOTENCIAL ATRAVÉS DO FILME (η_f) vs. q_f PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 12; $q_0 = 0,2 \text{ mC/cm}^2$. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L	178
FIGURA 92.	REPRESENTAÇÃO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) AO LONGO DO TRANSIENTE GALVANOSTÁTICO PARA AS DIFERENTES i_g INDICADAS NA FIGURA, PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 8,4; $q_0 = 0,5 \text{ mC/cm}^2$. AS SETAS INDICAM O PONTO DE APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO ESPECIAL (EQ. (49)) – ρ_f^*	179
FIGURA 93.	REPRESENTAÇÃO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) AO LONGO DO TRANSIENTE GALVANOSTÁTICO PARA AS DIFERENTES i_g INDICADAS NA FIGURA, PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 10,5; $q_0 = 0,2 \text{ mC/cm}^2$. AS SETAS INDICAM O PONTO DE APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO ESPECIAL (EQ. (49)) – ρ_f^*	180
FIGURA 94.	REPRESENTAÇÃO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) AO LONGO DO TRANSIENTE GALVANOSTÁTICO PARA AS DIFERENTES i_g INDICADAS NA FIGURA, PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 12; $q_0 = 0,2 \text{ mC/cm}^2$. AS SETAS INDICAM O PONTO DE APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO ESPECIAL (EQ. (49)) – ρ_f^*	181
FIGURA 95.	REPRESENTAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME DE PASSIVAÇÃO FORMADO SOBRE CÁDMIO NO PONTO ONDE FOI APLICADA A EQ. (49) NA ZONA DE PATAMAR E vs. q_f (ρ_f^*) vs. A DENSIDADE DE CORRENTE GALVANOSTÁTICA (i_g) PARA OS TRÊS SISTEMAS ONDE FOI APLICADO O MODELO ÔHMICO: A) SOLUÇÃO DE pH 8,4; B) SOLUÇÃO DE pH 10,5; C) SOLUÇÃO DE pH 12.....	182
FIGURA 96.	REPRESENTAÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO FILME DE PASSIVAÇÃO FORMADO SOBRE CÁDMIO NO PONTO ONDE FOI APLICADA A EQ. (49) NA ZONA DE PATAMAR E vs. q_f (q_f^*) vs. A DENSIDADE DE CORRENTE GALVANOSTÁTICA (i_g) PARA OS TRÊS SISTEMAS ONDE FOI APLICADO O MODELO ÔHMICO: A) SOLUÇÃO DE pH 8,4; $q_0 = 0,5 \text{ mC/cm}^2$; B) SOLUÇÃO DE pH 10,5; $q_0 = 0,2 \text{ mC/cm}^2$; C) SOLUÇÃO DE pH 12; $q_0 = 0,2 \text{ mC/cm}^2$	183

FIGURA 97.	REPRESENTAÇÃO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) vs. A CARGA GALVANOSTÁTICA DE CRESCIMENTO DO FILME (q_{galv}) PARA AS DIFERENTES SOLUÇÕES DE TRABALHO INDICADAS NA FIGURA, PARA $i_g = 0,332 \text{ mA/cm}^2$.	184
FIGURA 98.	GRÁFICO DO MÓDULO DA IMPEDÂNCIA DO SISTEMA ($ Z_{SIST} $) vs. O INVERSO DA FREQUÊNCIA (f^{-1}) PARA OS PONTOS DE MAIORES FREQUÊNCIAS PARA O POTENCIAL DE -579 mV , NA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 1 mV/s , PARA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE $\text{pH } 8,4$. A LINHA VERMELHA INDICA A REGRESSÃO LINEAR DOS PONTOS. A INTERSECÇÃO COM O EIXO DAS ORDENADAS INDICA A RESISTÊNCIA DA SOLUÇÃO DE TRABALHO (APROXIMADAMENTE $30 \Omega \cdot \text{cm}^2$).	187
FIGURA 99.	GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA PERMISSIVIDADE RELATIVA DO FILME ($\epsilon_{R,f}$) FORMADO SOBRE O CÁDMIO NA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE $\text{pH } 12$, PARA AS VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA, EM FUNÇÃO: A) DO POTENCIAL; B) DA CARGA DE FORMAÇÃO DO FILME (q_f). AS SETAS INDICAM AS CONDIÇÕES DE PICO DA VOLTAMETRIA CORRESPONDENTE. E vs. $\text{Hg/HgO/NaOH } 1\text{MOL/L}$.	188
FIGURA 100.	GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA PERMISSIVIDADE RELATIVA DO FILME ($\epsilon_{R,f}$) FORMADO SOBRE O CÁDMIO NA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE $\text{pH } 10,5$, PARA AS VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA, EM FUNÇÃO: A) DO POTENCIAL; B) DA CARGA DE FORMAÇÃO DO FILME (q_f). AS SETAS INDICAM AS CONDIÇÕES DE PICO DA VOLTAMETRIA CORRESPONDENTE. E vs. $\text{Hg/HgO/NaOH } 1\text{MOL/L}$.	189
FIGURA 101.	GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA PERMISSIVIDADE RELATIVA DO FILME ($\epsilon_{R,f}$) FORMADO SOBRE O CÁDMIO NA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE $\text{pH } 8,4$, PARA AS VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA, EM FUNÇÃO: A) DO POTENCIAL; B) DA CARGA DE FORMAÇÃO DO FILME (q_f). AS SETAS INDICAM AS CONDIÇÕES DE PICO DA VOLTAMETRIA CORRESPONDENTE. E vs. $\text{Hg/HgO/NaOH } 1\text{MOL/L}$.	190
FIGURA 102.	GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA PERMISSIVIDADE RELATIVA DO FILME ($\epsilon_{R,f}$) EM FUNÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO MESMO (q_f) PARA A TRÊS SOLUÇÕES DE TRABALHO ESTUDADAS ($\text{pH } 8,4, 10,5 \text{ E } 12$), PARA A VELOCIDADE DE VARREDURA DE 1 mV/s .	192
FIGURA 103.	GRÁFICO DA COMPONENTE IMAGINÁRIA DA IMPEDÂNCIA COM O SINAL INVERTIDO ($-Z_i$) vs. A COMPONENTE REAL (Z_r), NA VELOCIDADE DE VARREDURA DE $0,5 \text{ mV/s}$, PARA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE $\text{pH } 12$, NOS POTENCIAIS INDICADOS NA FIGURA. E vs. $\text{Hg/HgO/NaOH } 1\text{MOL/L}$.	193
FIGURA 104.	GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) EM FUNÇÃO DO POTENCIAL DO ELETRODO PARA A SOLUÇÃO DE TRABALHO DE $\text{pH } 12$, PARA AS VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. AS SETAS INDICAM AS CONDIÇÕES DE PICO DA VOLTAMETRIA CORRESPONDENTE. E vs. $\text{Hg/HgO/NaOH } 1\text{MOL/L}$.	194
FIGURA 105.	GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) EM FUNÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO MESMO (q_f) PARA A SOLUÇÃO DE TRABALHO DE $\text{pH } 12$, PARA AS VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. AS SETAS INDICAM AS CONDIÇÕES DE PICO DA VOLTAMETRIA CORRESPONDENTE. E vs. $\text{Hg/HgO/NaOH } 1\text{MOL/L}$.	195

FIGURA 106. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) EM FUNÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO MESMO (q_f) PARA A SOLUÇÃO DE TRABALHO DE pH 10,5, PARA AS VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. AS SETAS INDICAM AS CONDIÇÕES DE PICO DA VOLTAMETRIA CORRESPONDENTE. E vs. Hg/HgO/NaOH 1MOL/L.....	195
FIGURA 107. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) EM FUNÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO MESMO (q_f) PARA A SOLUÇÃO DE TRABALHO DE pH 8,4, PARA AS VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. AS SETAS INDICAM AS CONDIÇÕES DE PICO DA VOLTAMETRIA CORRESPONDENTE. E vs. Hg/HgO/NaOH 1MOL/L.....	196
FIGURA 108. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) EM FUNÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO MESMO (q_f) PARA AS TRÊS SOLUÇÕES DE TRABALHO ESTUDADAS (pH 8,4, 10,5 E 12), PARA A VELOCIDADE DE VARREDURA DE 1 mV/s. AS SETAS INDICAM A CARGA DE PICO DA VOLTAMETRIA CORRESPONDENTE	198
FIGURA 109. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) EM FUNÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO MESMO (q_f), OBTIDA PELAS TRÊS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DIFERENTES, INDICADAS NA FIGURA, PARA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE pH 12	200
FIGURA 110. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) EM FUNÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO MESMO (q_f), OBTIDA PELAS TRÊS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DIFERENTES, INDICADAS NA FIGURA, PARA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE pH 10,5	201
FIGURA 111. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) EM FUNÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO MESMO (q_f), OBTIDA PELAS TRÊS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DIFERENTES, INDICADAS NA FIGURA, PARA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE pH 8,4	201

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.	PRINCIPAIS APLICAÇÕES DO CÁDMIO ATUALMENTE ^[47]	51
TABELA 2.	CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA SATURADA NAS DIFERENTES VARIEDADES DE HIDRÓXIDO E ÓXIDO DE CÁDMIO ^[12]	63
TABELA 3.	POTENCIAIS PADRÃO DE REDUÇÃO E POTENCIAIS DE EQUILÍBRIO EM pH 12 PARA REAÇÕES DE ELETRODO DE CÁDMIO A 25 °C. E vs. ENH ^[77]	71
TABELA 4.	QUANTIDADE DE ELETRICIDADE EXPERIMENTAL (mC.cm ⁻²) ASSOCIADA A CADA PICO DECONVOLUÍDO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAL ^[20]	85
TABELA 5.	NÚMERO DE ELÉTRONS POR ÁTOMO DE CÁDMIO ASSOCIADO A CADA PICO DECONVOLUÍDO ^[20]	85
TABELA 6.	SOLUÇÕES DE TRABALHO UTILIZADAS	107
TABELA 7.	VALORES APROXIMADOS DE POTENCIAL DE FLADE SEGUNDO POURBAIX ^[12] PARA AS DIFERENTES FORMAS DE CÁDMIO, NAS DIFERENTES SOLUÇÕES DE TRABALHO UTILIZADAS. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L	108
TABELA 8.	DADOS EXPERIMENTAIS PARA REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA	110
TABELA 9.	CONDIÇÕES INICIAIS UTILIZADAS PARA AS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS, PARA AS DIFERENTES SOLUÇÕES DE TRABALHO UTILIZADAS. E vs. Hg/HgO/ NaOH 1 MOL/L	112
TABELA 10.	DADOS DA ANÁLISE DE TAFEL OBTIDOS PARA A INTERFACE METAL/FILME PARA O CÁDMIO EM MEIO ALCALINO POR MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA ^[15,91,92] E GALVANOSTÁTICAS	173

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a	- parâmetro de rede de uma estrutura cristalina
A_g	- área geométrica útil do eletrodo
a_{H^+}	- atividade dos íons H^+
a_i ($i = 1, 2, \dots$)	- picos de oxidação (anódicos) na varredura voltamétrica
A_r	- área útil real do eletrodo, incluindo o coeficiente de rugosidade
ads	- sub-índice: Espécie adsorvida à superfície
aq	- sub-índice: Espécie em solução aquosa
b	- parâmetro de rede de uma estrutura cristalina
c	- parâmetro de rede de uma estrutura cristalina
c_i ($i = 1, 2, \dots$)	- picos de redução (catódicos) na voltametria
C_f	- capacitância do filme passivante
CPEE	- eletrodo eletroativo de pasta de carbono
d	- diâmetro do eletrodo de trabalho
e^-	- elétron
E	- potencial elétrico do eletrodo
\hat{E}	- campo elétrico dentro do filme
E^o	- potencial padrão da reação de eletrodo
$E_a, E_r, E_{s,a}$	- potencial no limite superior da varredura voltamétrica
E_2	
$E_c, E_i, E_{s,c}, E_1$	- potencial no limite inferior da varredura voltamétrica
E_f, E_3	- potencial final da voltametria
E_F	- potencial de Flade
E_g	- valor da energia da banda proibida de semicondutores
E_i	- potencial inicial do transiente anódico galvanostático
E_{mg}	- valor da energia da banda de mobilidade de semicondutores não ideais
E_o	- potencial de junção líquida
E_p	- potencial do eletrodo nas condições de pico da voltametria
EIS	- espectroscopia de impedância eletroquímica
ENH	- eletrodo normal de hidrogênio
EXAFS	- "Extended X-ray Absorption Fine Structure"
f	- F/RT
F	- frequência linear do sinal senoidal aplicado em uma medida de impedância
F	- constante de Faraday = 96484,6 C/equiv
F	- força de campo elétrico
FRA	- análise de resposta em frequência
FTIR	- espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HB	- unidade de dureza Brinell
HER	- reação de formação de hidrogênio
i	- sub-índice: espécie iônica
i	- densidade de corrente
i^o	- densidade de corrente de troca
i_a	- componente anódica da densidade de corrente experimental obtida
i_c	- densidade de corrente de carregamento capacitivo

$i_{c,i}$	- densidade de corrente catódica inicial
i_{cor}	- densidade de corrente de corrosão
i_{cr}	- densidade de corrente crítica
i_d	- densidade de corrente iônica de dissolução do filme
i_f	- densidade de corrente iônica através do filme
i_f^o	- densidade de corrente de troca no interior do filme
i_F	- densidade de corrente faradaica
i_g	- densidade de corrente galvanostática
i_i	- densidade de corrente catódica inicial em uma voltametria
$i_{m/f}$	- densidade de corrente iônica através da interface metal / filme
$i_{m/f}^o$	- densidade de corrente de troca na interface metal / filme
i_{ox}	- densidade de corrente de crescimento do filme de óxido
i_p, i_M	- densidade de corrente nas condições de pico da voltametria
i_{redox}	- densidade de corrente de reação de transferência de elétrons
l, l_f	- espessura do filme passivo na superfície do metal
k_p	- constante de velocidade parabólica
M	- átomo metálico
	- massa molar do filme
M^{2+}	- íon metálico bivalente
M^{z+}	- cátion na superfície da rede metálica
M_i^{z+}	- íon metálico em posição intersticial na rede cristalina do filme
M_M	- átomo metálico em sua posição na rede cristalina metálica
MEV	- microscopia eletrônica de varredura
n	- número de elétrons trocados em uma reação eletroquímica
	- parte real do índice de refração
ox	- sub-índice: espécie no filme de óxido
PDEIS	- espectroscopia de impedância eletroquímica potenciodinâmica
pH	- potencial hidrogeniônico, correspondente a $-\log(H^+)$
q	- densidade de carga
Q_a	- carga voltamétrica anódica global
Q_c	- carga voltamétrica catódica global
q_o	- densidade de carga referente ao filme previamente formado ao ar na superfície metálica
q_f	- densidade superficial total de carga de formação do filme
$q_{f,p} / q_p$	- densidade de carga de formação do filme até o pico da voltametria
q_{galv}	- densidade de carga relacionada ao filme crescido durante o transiente anódico galvanostático
q_{volt}	- densidade de carga relacionada ao filme crescido durante o experimento voltamétrico
r	- coeficiente de rugosidade da superfície
R	- constante universal dos gases = $8,3145 \text{ kJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
R_{el}	- resistência ao transporte eletrônico através da camada passiva
R_{ion}	- resistência ao transporte iônico através da camada passiva
R_f	- resistência do filme passivante
R_s	- resistência do eletrólito
rms	- root mean square
SCE	- eletrodo de calomelano saturado; $E = 241,5 \text{ mV vs. ENH}$
sol	- sub-índice: espécie em solução

STFT	- transformada de Fourier de curto tempo
t	- tempo
T	- temperatura
v	- velocidade de varredura de potenciais em uma medida potenciodinâmica ou voltamétrica
V_f	- volume do filme por unidade de carga
V_M	- vacância metálica no metal
vs.	- “versus”, contra
w	- velocidade de rotação do eletrodo rotatório
XRDA	- difração de raios X de ângulo rasante
z	- carga do íon
Z_f	- impedância do filme passivo
Z_i	- componente da impedância imaginária ou fora de fase
Z_r	- componente da impedância real ou em fase
α	- coeficiente de transferência da reação
α_f	- coeficiente de transferência da reação dentro do filme
$\alpha_{m/f}$	- coeficiente de transferência da reação na interface metal / filme
β	- parâmetro de rede de uma estrutura cristalina
δ	- densidade
ϵ_f	- permissividade do filme passivo
ϵ_o	- permissividade do vácuo = $8,85 \cdot 10^{-14} \text{ C.V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
$\epsilon_{R,f}$	- constante dielétrica ou permissividade relativa do filme passivo
ϕ	- potencial elétrico
$\Delta\phi$	- diferença de potencial elétrico
$\Delta\phi^e$	- diferença de potencial de estado estacionário
$\Delta\phi_i$	- diferença de potencial interna
$\Delta\phi_i^e$	- diferença de potencial interna de estado estacionário
$\Delta\phi_f$	- diferença de potencial através do filme
$\Delta\phi_{m/f}$	- diferença de potencial na interface metal/filme
$\Delta\phi_{f/s}$	- diferença de potencial na interface filme/solução
η	- sobrepotencial elétrico
η_f	- sobrepotencial através do filme
$\eta_{f,p}$	- sobrepotencial através do filme nas condições de pico da voltametria
$\eta_{f/s}$	- sobrepotencial na interface filme / solução
$\eta_{m/f}$	- sobrepotencial na interface metal / filme
$\eta_{m/f1}$	- sobrepotencial na interface metal / filme 1
$\eta_{f1/f2}$	- sobrepotencial na interface filme 1 / filme 2
θ	- grau de recobrimento da superfície metálica pelo filme passivo
ρ	- resistividade
ρ_f	- resistividade do filme
$\rho_{f,p}$	- resistividade do filme nas condições de pico
ΔU	- diferença de potencial
ΔU_{appl}	- diferença de potencial aplicada
v	- coeficiente estequiométrico em uma reação química
ω	- velocidade de rotação do eletrodo rotatório - frequência angular do sinal senoidal aplicado em uma medida de impedância

RESUMO

O crescimento do filme de passivação sobre cádmio em meio alcalino (soluções de pH 8,4 a 14) foi estudado pelas técnicas de voltametria cíclica, galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica potenciodinâmica (PDEIS). Os resultados foram analisados considerando uma relação do tipo Tafel entre o sobrepotencial e a densidade de corrente na interface metal/filme e uma lei ôhmica para a relação sobrepotencial/densidade de corrente dentro do filme. O ajuste dos dados de impedância obtidos por medidas de PDEIS foi efetuado pelo método de mínimos quadrados não linear. A resposta experimental mostrou depender do pH da solução de trabalho e das velocidades de varredura (medidas de voltametria cíclica e PDEIS) ou densidades de corrente galvanostáticas utilizadas. Antes da aplicação do modelo Ôhmico, foi efetuada uma análise adimensional dos resultados obtidos pelas técnicas voltamétrica e galvanostática visando identificar a faixa dos dados experimentais para a qual o modelo é adequado.

A análise de Tafel para a interface metal/filme das medidas de voltametria cíclica sobre o cádmio em soluções 1 mol/L de NaOH e KOH mostrou ser necessária a utilização de densidades de corrente menores para a adequada aplicação do modelo. Essa análise identificou ainda que os resultados obtidos são influenciados pela dissolução do filme formado e também pela formação de diferentes compostos nos mesmos potenciais durante o crescimento do filme. Apesar da provável existência de picos múltiplos dentro da faixa de potenciais do primeiro pico anódico, não foi possível efetuar a separação experimental dos mesmos, provavelmente por seus potenciais serem muito próximos. Devido a esses fatores, não puderam ser determinados os parâmetros do filme formado nessas condições (densidade de corrente de troca – $i_{m/f}^0$, coeficiente de transferência – $\alpha_{m/f}$, carga do filme prévio – q_0 e potencial de Flade - E_F) nem aplicado o modelo Ôhmico a esses resultados. Os resultados obtidos por medidas galvanostáticas nestas condições confirmam aqueles

obtidos por medidas de voltametria cíclica, indicando que o modelo escolhido serve inclusive para mostrar quando o filme formado é diferente do proposto.

Para medidas galvanostáticas realizadas em soluções de trabalho de pH 8,4, 10,5 e 12, por sua vez, a análise de Tafel permitiu a determinação dos parâmetros $i_{m/f}^0$, $\alpha_{m/f}$, q_0 e E_F , coerentes com os obtidos anteriormente por medidas de voltametria cíclica. A aplicação do modelo Ôhmico permitiu a observação do comportamento da resistividade do filme em função de sua carga de formação nessas soluções de trabalho e a comparação entre os resultados obtidos para as diferentes soluções. Em todos os casos, observou-se a diminuição da resistividade do filme formado com o aumento da densidade de corrente galvanostática, até um valor limite, praticamente constante para diferentes densidades de corrente. Foi possível ainda observar a formação de filmes com características diferentes nas diferentes soluções de trabalho estudadas.

A análise das medidas de PDEIS permitiu a avaliação do comportamento da permissividade relativa do filme ($\epsilon_{R,f}$) e da resistividade do mesmo (ρ_f) durante seu crescimento nas diferentes soluções de trabalho e diferentes velocidades de varredura estudadas. Pôde ser observada a influência dos processos de injeção e recombinação de defeitos e eliminação de água no comportamento desses parâmetros ($\epsilon_{R,f}$ e ρ_f). Novamente foram evidenciadas diferenças nas características dos filmes formados nas diferentes soluções de trabalho.

Por meio da análise efetuada, ficaram claras as diferenças obtidas quando se utilizava a técnica voltamétrica, a técnica galvanostática ou a PDEIS, comprovando que técnicas experimentais distintas podem gerar filmes diferentes sobre um mesmo metal nas mesmas condições de trabalho. Apesar disso, os valores de ρ_f estão dentro da mesma ordem de grandeza para as três técnicas diferentes (por volta de $10^{10} \Omega.cm$), sendo a faixa de valores típica de filmes de óxido. Este fato mostra que tanto a aplicação do modelo Ôhmico para as condições voltamétricas e galvanostáticas quanto a interpretação aqui utilizada para as medidas de PDEIS não só são coerentes em suas formulações como geram resultados concordantes quanto ao parâmetro calculado.

ABSTRACT

The anodic growth of a passivating film on cadmium in alkaline solutions (pH 8,4 to 14) was studied by cyclic voltammetry, galvanostatic technique and potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy (PDEIS). The results were analysed considering that the current density / overpotential relation at the metal/film interface is of a Tafel type and inside the film this relation follows an Ohmic model. The impedance response was adjusted by the non-linear least squares method. The experimental results showed dependence on the solution pH and on the sweep rates or galvanostatic current densities used. Before applying the Ohmic model to the data obtained, an adimensional analysis was performed in order to identify the range of experimental data for which the model is suitable, either for the voltammetric or for the galvanostatic technique.

The Tafel analysis for the metal / film interface for cyclic voltammetry measurements on cadmium in 1 mol/L NaOH and KOH solutions showed that lower current densities are necessary for the adequated utilization of the model. This analysis also identified that the results obtained are influenced by film dissolution and by formation of different compounds at the same potential during the film growth. Despite the likely existence of multiple peaks at the potential range of the first anodic peak, they could not be experimentally separated, probably due to the proximity of their potentials. Therefore, it was not possible to determine the parameters of the film growth (exchange current density – $i_{m/f}^0$, transfer coefficient – $\alpha_{m/f}$, previous film charge – q_0 and Flade potential – E_F) under these conditions neither to apply the Ohmic model to these data. The results obtained by galvanostatic technique under these conditions corroborate those obtained by cyclic voltammetry, indicating that the chosen model can even show when the grown film is different from the proposed one.

For galvanostatic measurements performed on cadmium in solutions of pH of 8.4, 10.5 and 12, the Tafel analysis allowed establish the parameters $i_{m/f}^0$, $\alpha_{m/f}$, q_0 and

E_F , and they were consistent with the results obtained previously by cyclic voltammetry. Applying the Ohmic model, the behaviour of the film resistivity during its growth into these working solutions was attended and the results obtained for different solutions were compared. In every case, the film resistivity was reduced when the galvanostatic current density was increased, up to a limiting value, practically constant for different current densities. It was also possible to observe that films with different characteristics are formed in distinct working solutions.

From the PDEIS measurements, the behaviour of the film relative permittivity ($\epsilon_{R,f}$) and the film resistivity (ρ_f) during its growth was evaluated in the distinct working solutions and at different potential sweep rates. The influence of defects injection and recombination and water elimination in this behaviour was observed. Once more, differences among the characteristics of the film growth at distinct working solutions were evidenced.

By the performed analysis, the differences obtained when using the voltammetric, galvanostatic or PDEIS technique became clear, proving that distinct experimental techniques can generate different films on the same metal, at the same working conditions. In spite of it, the ρ_f values obtained are in the same order of magnitude for the three different techniques used (around $10^{10} \Omega.cm$), which is typical for oxide films. This fact shows that either the application of the Ohmic model to the voltammetric and galvanostatic conditions or the interpretation used for PDEIS measurements are not only coherent in their formulations but also bring up agreeing results concerning the calculated parameter.

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho tem como objetivo estudar a cinética de crescimento de filmes de passivação sobre o cádmio em soluções alcalinas (pH 8,4 a 14), por meio das técnicas de voltametria cíclica, galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica potenciodinâmica (PDEIS), visando complementar as informações encontradas em literatura e buscar esclarecer o comportamento eletroquímico do cádmio nestes meios.

Para análise das características do filme formado nas diferentes condições experimentais será aplicado o modelo Ôhmico, um modelo de filmes contínuos para alto campo elétrico. Será avaliado o comportamento da resistividade do filme durante seu crescimento sobre a superfície metálica, bem como o comportamento de sua constante dielétrica (ou permissividade relativa). Serão também analisadas as diferenças encontradas entre os filmes formados em diferentes soluções de trabalho e por diferentes técnicas, verificando a influência do pH da solução e da técnica utilizada na formação do filme.

Ao final, será efetuada uma análise geral dos resultados obtidos visando validar as técnicas utilizadas para o crescimento do filme bem como o modelo aplicado.

2 A PASSIVAÇÃO

A passivação de metais e ligas é um fenômeno de extrema importância técnica, uma vez que previne a deterioração rápida de diversos materiais estruturais, tendo sido extensivamente estudada por diversos autores. O interesse nessa investigação é principalmente relacionado a dois aspectos da resistência à corrosão de diversos materiais metálicos utilizados em processos industriais: a inibição da cinética de dissolução metálica e a estabilidade termodinâmica dos filmes ^[1].

O fenômeno da passividade foi descoberto no século XVIII e descreve o fato de uma reação de dissolução metálica termodinamicamente esperada sob certas circunstâncias ser cineticamente retardada em algumas ordens de grandeza ^[2,3,4,5].

Para a maioria dos metais, a passividade está baseada na formação espontânea de uma fina camada de óxido (o filme passivo) sobre a superfície metálica em contato com o ambiente. Esses filmes, que em muitos casos não passam de poucos nanômetros, agem como uma barreira à reatividade entre a superfície metálica e o ambiente agressivo. São as características do filme, em termos das propriedades de transporte iônico e eletrônico ou em termos da sua estrutura e química, que determinam a taxa de dissolução de metais passivos em um ambiente específico ^[2-5].

A ocorrência da passividade está intimamente relacionada à natureza do metal, sua composição e estrutura cristalina (propriedades da fase metálica), bem como à composição da fase líquida ou gasosa em contato com o mesmo, ou seja, a quantidade e natureza dos ânions presentes e o pH da solução ^[6].

2.1 CARACTERÍSTICAS DO FILME PASSIVO

As propriedades de diferentes filmes passivos variam bastante de acordo com a espessura do filme, sua estrutura cristalina, estequiometria, estrutura de bandas eletrônicas, propriedades iônicas e mecânicas. Portanto, é impossível descrever todos

esses filmes por um único modelo. As classificações básicas para os filmes são ^[5]:

- cristalinos ou amorfos;
- estequiométricos ou não (com respeito ao estado de oxidação e à hidratação);
- óxidos isolantes, semicondutores ou metálicos condutores;
- filmes homogêneos ou não, filmes duplos, filmes modificados;
- filmes monomoleculares ou espessos, até micrometros; e
- filmes formados por oxidação anódica do metal, deposição a partir do eletrólito ou oxidação seca por oxigênio.

Obviamente, tais classificações são apenas aproximações, visto que, por exemplo, as condutividades iônica e eletrônica variam com o potencial devido a variações na força do campo elétrico, microestrutura, intercalação, concentração de doadores, etc. ^[5].

A estabilidade eletrônica do filme passivo é geralmente determinada pela distribuição de níveis de energia eletrônicos ^[7,8], enquanto que a estabilidade à corrosão é principalmente associada aos níveis de energia químicos dos constituintes da camada superficial dos materiais sólidos. Assim, é necessário o conhecimento das propriedades tanto atômicas quanto eletrônicas dessa camada superficial para o melhor entendimento da passividade de metais e semicondutores ^[8].

Será efetuada a seguir uma breve análise das diferentes propriedades dos filmes passivos, a saber: composição química, estrutura, espessura e estequiometria, propriedades iônicas e eletrônicas.

2.1.1 Composição química

Há uma boa concordância a respeito da descrição qualitativa da química de filmes passivos sobre diversos metais; porém, devido a diferentes aproximações experimentais e/ou análises de dados, visões levemente diferentes podem ser

encontradas a respeito da natureza mais detalhada dos diferentes filmes. Geralmente, é importante notar que, uma vez formado, o filme passivo não deve ser considerado como uma camada rígida, mas como um sistema em equilíbrio dinâmico entre a dissolução e o crescimento do filme. Em outras palavras, o filme passivo pode ajustar sua composição e espessura a fatores ambientais que variam. Principalmente, a composição química e a espessura dos filmes passivos formados eletroquimicamente dependem (além do metal base) do potencial de passivação, do tempo, da composição do eletrólito e da temperatura, ou seja, de todos os parâmetros de passivação [2].

2.1.2 Estrutura

Vários métodos físicos foram aplicados para determinar a estrutura cristalina de filmes passivos. Porém, é questionado o papel das medidas *ex situ*, visto que, após remoção do eletrólito, podem ainda ocorrer a cristalização, a oxidação ao ar e o crescimento do óxido. Por exemplo, é bem sabido que os filmes passivos amorfos cristalizam sob radiação com elétrons. Por isso, medidas de difração de elétrons geram filmes de Al_2O_3 , Ta_2O_5 ou Fe_2O_3 cristalinos, diferentes da estrutura *in situ*. Medidas de EXAFS (“Extended X-ray Absorption Fine Structure”), por outro lado, podem ser realizadas *in situ*, porém requerem superfícies lisas e equipamento complexo e consomem muito tempo, sendo aplicáveis apenas a poucos sistemas [5].

Para filmes de óxido espessos formados anodicamente ou em altas temperaturas, a estrutura pode ser identificada por técnicas de difração de raios X; porém, para filmes passivos finos formados em temperaturas baixas a moderadas, a espessura do filme é normalmente menor do que 10 nm, sendo assim difícil investigar experimentalmente a estrutura pela difração de raios X tradicional. Outra questão frequentemente levantada é se a estrutura de um filme passivo fino, geralmente hidratado, formado sob condições eletroquímicas, pode se alterar quando o filme é removido da condição na qual foi formado. Por esse motivo, novas técnicas *in situ*

(microscopia de varredura de tunelamento – STM, raios X com radiação síncrotron e EXAFS) vêm sendo utilizadas para estudar a estrutura de filmes finos de óxido. Até o momento, porém, essas investigações foram estendidas a apenas alguns metais, e assim a questão da estrutura dos filmes passivos ainda deve ser investigada [2].

2.1.3 Espessura e estequiometria do filme

A espessura de filmes passivos varia de filmes monomoleculares (caso da platina e do ouro) a filmes espessos (faixa de micrometros). A espessura do filme de óxido inicial ou nativo está frequentemente na faixa de nanômetros. Dependendo das condições experimentais, porém, filmes espessos podem ser formados em diversos metais. Técnicas químicas, eletroquímicas e espectroscópicas permitem a determinação de espessura de filmes homogêneos. Porém, a suposição de espessura, estequiometria e densidade constantes para um filme cristalino é apenas uma primeira aproximação grosseira [5].

A espessura é homogênea em toda a superfície somente no caso de filmes formados pelo modelo de alto campo elétrico [9]. No caso de muitos filmes reais, gradientes de espessuras laterais (direção y) de 10^{-6} a 10^3 devem ser levados em conta [5].

A densidade de filmes passivos amorfos geralmente é menor que a das formas cristalinas e não é exatamente conhecida. Além disso, gradientes de estequiometria limitam a exatidão das determinações de espessura, que geralmente se referem apenas a partes do filme passivo [5].

2.1.4 Propriedades iônicas e eletrônicas

Conforme já apontado, nos filmes passivos a velocidade de várias reações eletroquímicas na interface eletrodo / eletrólito é determinada por camadas superficiais finas na faixa de nanômetros a micrometros. A condutividade no eletrólito é baseada

em íons; o eletrodo (metálico) possui uma condutividade eletrônica; mas na camada superficial qualquer combinação de condutividade eletrônica e iônica é possível. Uma separação, necessária para a interpretação do sistema, é geralmente difícil ^[10].

Eletronicamente, filmes de óxido podem ter comportamento metálico, como IrO₂, RuO₂, PbO₂, comportamento semicondutor, como os óxidos sobre Ti, Fe, Sn, Sb, Nb, Bi, W, Cu, Ni, e Cr, ou podem ser isolantes, como os óxidos sobre Ta, Zr, Hf e Al ^[2,5].

O filme de óxido pode ser considerado semicondutor desde que a banda proibida do óxido seja suficientemente pequena ou esteja presente um número significativo de estados intermediários dentro da mesma ^[9].

Por definição, o semicondutor não se altera com o fluxo de corrente, ou seja, os números de transferência de todos os íons são zero. Porém, os íons movem-se em altos campos elétricos. Assim, filmes de óxido com íons móveis são por definição semicondutores não ideais ^[5].

Além disso, filmes passivos freqüentemente mostram outros desvios consideráveis em relação ao comportamento semicondutor ideal. Esses filmes, comparados com semicondutores volumosos, freqüentemente possuem uma espessura pequena (apenas uns poucos nanômetros), possuem uma estrutura cristalina não ideal (amorfa ou altamente defeituosa) e muitas vezes exibem níveis de dopagem próximos à degenerescência. Adicionalmente, a natureza altamente defeituosa de diversos filmes passivos contribui para uma estrutura de bandas não ideal ^[2].

Os filmes de óxido reais geralmente são não estequiométricos devido a um excesso de íons metálicos ou uma deficiência de íons oxigênio. Além disso, íons externos como prótons ou impurezas podem contribuir como doadores, receptores ou armadilhas na faixa de energia proibida. A concentração de defeitos de filmes passivos é muito alta, geralmente na faixa de 10^{19} a 10^{21} defeitos/cm³ ^[5].

De acordo com essas características, o transporte em um óxido pode ser interpretado em termos de vacâncias e defeitos móveis. Um modelo geral para um

óxido deve ter a flexibilidade de aceitar vários tipos de defeitos e reações associadas. Considerando que esses óxidos também podem ser semicondutores, elétrons e buracos bem como qualquer espécie dopante também devem ser facilmente incorporados ao modelo ^[3].

Nos semicondutores, a distribuição de níveis de energia eletrônicos é caracterizada pela presença de uma banda de energia proibida (E_g) entre as bandas de valência e de condução. Sendo o filme passivo altamente defeituoso ou amorfo (semicondutor não ideal), os limites da banda são alargados pela alta densidade de níveis eletrônicos localizados próximos aos mesmos e a banda de energia proibida é substituída pelo termo banda de mobilidade (E_{mg}), conceitualmente equivalente ^[2,7]. Átomos intersticiais, vacâncias e estados superficiais geram estados dentro desta banda, que contribuem para processos em energias menores. A resistividade eletrônica ainda varia com o potencial e com a microestrutura ^[5].

A condutividade de filmes de óxido pode então ser esquematicamente separada em uma componente iônica e uma eletrônica, conforme mostrado na Figura 1. Nesta figura, condutividade iônica e eletrônica são representadas pelos resistores dependentes do potencial R_{ion} (devido ao transporte iônico através da camada) e R_{el} (devido ao transporte eletrônico) ^[9,10].

As camadas de óxido, sendo meios dielétricos, mostram os efeitos correspondentes de carregamento capacitivo e relaxação dielétrica. Pode ser acumulada carga nas interfaces da camada de óxido; isto é representado por um capacitor C_f com o filme de óxido como o material dielétrico. Nas interfaces metal/óxido e óxido/eletrólito, devem também existir capacidades adicionais devido à formação de duplas camadas elétricas, sendo porém grandes e portanto desprezíveis quando conectadas em série com C_f . O resistor R_s , conectado em série, representa a resistência não compensada do eletrólito e a resistência de saída dos dispositivos eletrônicos ^[9,10].

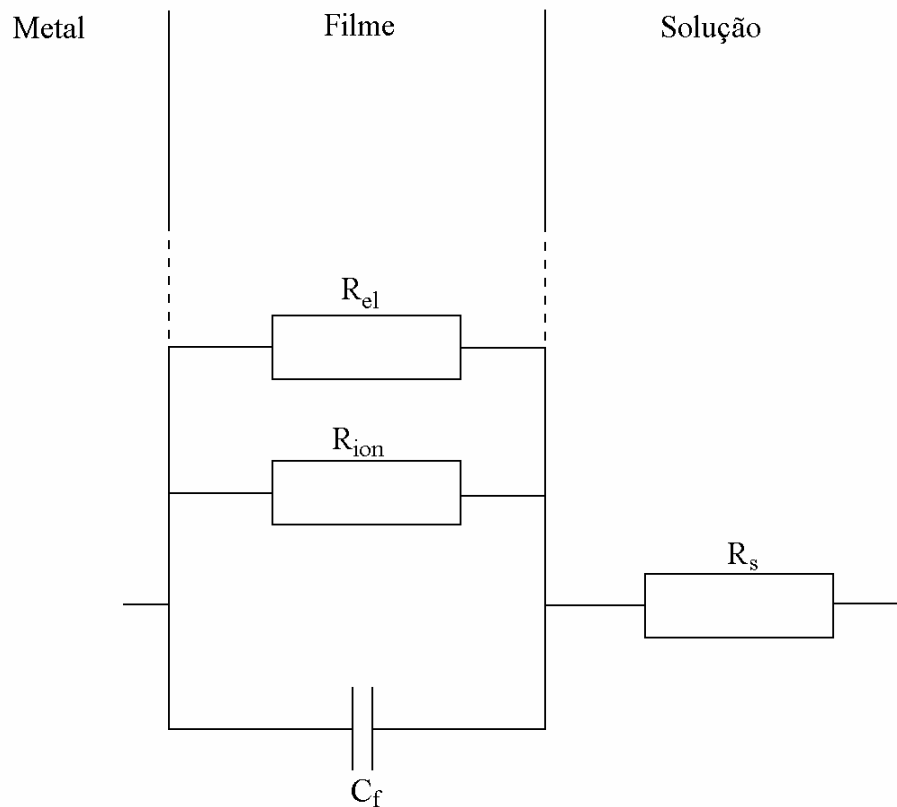


FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA METAL/ÓXIDO/SOLUÇÃO. OS COMPONENTES REPRESENTAM O TRANSPORTE IÔNICO (R_{ion}), TRANSPORTE ELETRÔNICO (R_{el}), A CAPACIDADE DO FILME (C_f) E A RESISTÊNCIA DO ELETRÓLITO (R_s)^[9,10]

2.2 PROTEÇÃO DO FILME PASSIVO

A qualidade de proteção fornecida pelo filme passivo é determinada pela transferência de íons através do filme, bem como pela estabilidade do filme em relação à dissolução. Utilizando curvas de polarização, o poder de proteção de um filme passivo em certo ambiente pode ser estimado a partir da densidade de corrente passiva. Uma variedade de fatores pode influenciar o transporte iônico através do filme, tais como a composição química do filme, sua estrutura, o número de contornos de grão e a extensão de defeitos e poros. A dissolução de filmes de óxido passivos pode ocorrer tanto quimicamente quanto eletroquimicamente. Este último caso acontece quando um componente oxidado ou reduzido do filme passivo é mais solúvel no eletrólito que o

componente original ^[2].

Uma aproximação para explicar a estabilidade de filmes de óxido é principalmente baseada no trabalho de SAKASHITA e SATOⁱ, citado por SCHMUKI (2000, p. 162), que determina uma regra chave para a seletividade iônica dentro do filme. De acordo com esses autores, um filme passivo bipolar consiste de uma camada seletiva de ânions no filme passivo no lado do metal e uma camada seletiva de cátions no lado da solução. Como resultado, a corrente iônica na direção anódica é retardada. Um potencial anódico imposto causará desidratação da camada depositada, com íons hidrogênio movendo-se através da camada seletiva de cátions em direção à solução e com o movimento dos íons metálicos retardado na camada interna seletiva de ânions. Eventualmente, um filme de óxido protetor desidratado é formado na superfície metálica ^[2].

Quase todas as combinações metal passivo/ambiente possuem características particulares, tornando difícil a obtenção de um entendimento conclusivo e “universal” da estabilidade e do poder de proteção de filmes passivos ^[2].

2.3 PROCESSOS NO FILME PASSIVO

Para serem utilizados na prática, filmes passivos devem ser estáveis, o que pode ser conseguido em condições especiais. Porém, esses filmes podem variar sob diferentes condições. Os processos mais importantes que podem acontecer nesses filmes são ^[5]:

- crescimento (i_{ox} , transferência de íons oxigênio do eletrólito para o óxido);
- corrosão (i_{cor} , transferência de íons metálicos do óxido para o eletrólito);
- redução por diferentes mecanismos;
- modificação (intencional e controlada ou não controlada, como resultado

ⁱ SAKASHITA, M.; SATO, N. In: Frankenthal R.P., Kruger J. (Ed.). **The passivity of metals**. Princeton: The Electrochemical Society, 1978. p. 479.

de variação nas condições);

- reações de transferência de elétrons (i_{redox}), por exemplo, de formação de hidrogênio ou oxigênio; e
- carregamento capacitivo (i_C).

Em filmes passivos, uma densidade de corrente total i pode ser medida, consistindo das densidades de corrente parciais anódicas ou catódicas de todos esses processos [5]:

$$i = i_{ox} + i_{redox} + i_{corr} + i_C. \quad (1)$$

Qualquer discussão dos processos presume a avaliação das densidades de corrente parciais. Se as reações são concentradas em pontos especiais da superfície, as densidades de corrente reais locais excederão as densidades de corrente aparentes em ordens de grandeza, ou seja, $i_{real} \gg i$. Além disso, em medidas transientes, devido às variações nas distribuições de potencial e atividades, as densidades de corrente parciais e total podem variar com o tempo. Mesmo a proporção entre elas pode variar [5].

Outro fenômeno cinético frequentemente encontrado em filmes passivos é o chamado envelhecimento. Ele define a descoberta experimental de que as propriedades do filme passivo podem alterar-se consideravelmente com o tempo. Isso envolve várias transformações, como modificações estequiométricas, inchamento ou desidratação, corrosão, crescimento posterior, recristalização ou eliminação de defeitos. Alteram-se diversas propriedades dos filmes, como condutividade iônica e eletrônica e distribuição de potenciais. Como conseqüência, a estabilidade do filme ou a resistência à corrosão são geralmente aumentadas, ou pelo menos mudam durante a utilização a longo prazo do material. Ainda que essas alterações sejam às vezes de grande significado prático, uma vez que geralmente melhoram a resistência à corrosão dos materiais, elas têm sido muito menos investigadas – principalmente devido à complexidade dos mecanismos e das grandes escalas de tempo envolvidas. Assim, o envelhecimento do filme é de grande relevância prática e é um objeto importante para futuras pesquisas [2,5].

2.4 FORMAÇÃO DO FILME PASSIVO

Os filmes passivos são formados a partir do próprio metal e componentes do ambiente (oxigênio, água), podendo ocorrer sem passagem de corrente na água e ao ar, ou anodicamente com a água. Neste caso, a densidade de corrente anódica pode ser suprida por um circuito externo ou ser compensada por correntes catódicas como a de formação de hidrogênio ou redução de oxigênio em condições de circuito aberto ^[5].

A estabilidade termodinâmica de metais expostos a uma solução ou ao ar existe apenas para metais nobres, cujo potencial de oxidação é mais anódico que o potencial de redução das espécies comumente encontradas na fase ao redor. Para metais não nobres, a situação é inversa; as diferenças nos potenciais de redução/oxidação das duas fases em contato levam a uma força motriz para a oxidação do metal. As condições ambientais podem então tanto favorecer a dissolução (solvatação) do cátion metálico oxidado (corrosão ativa) quanto a formação de um filme de uma segunda fase – geralmente um filme de óxido superficial, tridimensional e insolúvel (passivação). Neste sentido, dissolução ativa e passivação são reações competitivas ^[2]. A reação de passivação é favorecida quando o eletrólito é fortemente oxidante ou a densidade de corrente anódica é suficientemente alta ^[4].

Uma vez que as reações de passivação envolvem etapas eletroquímicas, é muitas vezes conveniente estudar transições ativo/passivo por métodos eletroquímicos, como as curvas de polarização potenciodinâmicas (vide Figura 2). Em termos de um tratamento eletroquímico, a passivação de uma superfície representa um desvio significativo do comportamento ideal do eletrodo. A forma da curva densidade de corrente vs. potencial é característica para a transição do estado ativo ao passivo, conforme mostrado na Figura 2. Acima de um valor crítico de potencial E_F , chamado potencial de Flade, é formado o filme superficial, produto da oxidação do metal, causando uma descontinuidade brusca na densidade de corrente i . Essa transição é marcante, pois a corrente pode decrescer em várias ordens de grandeza enquanto o

potencial aumenta na direção positiva em não mais que uns poucos milivolts. Uma medida de “facilidade” de passivação, freqüentemente utilizada na literatura, é a densidade de corrente crítica (i_{cr}), ou seja, a densidade de corrente máxima alcançada na transição ativo/ passivo ^[2,4,11].

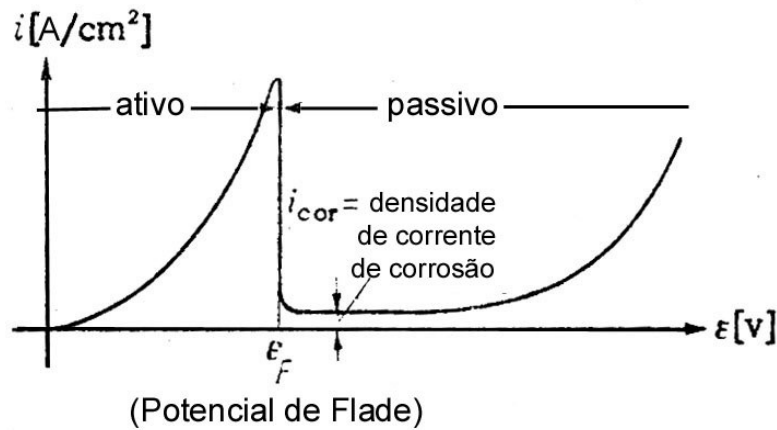


FIGURA 2. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UMA CURVA TÍPICA DENSIDADE DE CORRENTE vs. POTENCIAL, MOSTRANDO A TRANSIÇÃO DE UM METAL DO ESTADO ATIVO AO PASSIVO ^[4]

Geralmente, o esquema de reação para a passivação pode ser dividido em faixa ativa, faixa de transição, faixa de pré-passivação e formação da camada passiva ^[2]. Vários mecanismos podem ser responsáveis por essa transição, incluindo a adsorção química de oxigênio na interface, a coalescência de ilhas de óxido na superfície para formar um filme contínuo ou ainda a desidratação de um precursor óxido-hidróxido fino ^[2,11].

No estado passivo, a velocidade de dissolução do filme superficial é extremamente pequena e a corrente de dissolução anódica é independente do potencial do eletrodo metálico ^[7]. As propriedades significativas de um metal passivo são então sua densidade de corrente de corrosão (i_{cor} na Figura 2), interpretada como a velocidade de dissolução do filme passivo no eletrólito, e as condutividades iônica e eletrônica do filme passivo. A espessura desse filme varia grandemente, desde camadas monomoleculares até valores da ordem de 1000 \AA ^[4].

Conforme já comentado, a passivação de metais depende tanto de condições

termodinâmicas quanto de condições cinéticas. Cada uma dessas condições será analisada a seguir.

2.4.1 Termodinâmica

Baseando-se na termodinâmica, podem ser estimados potenciais de passivação (potenciais de Flade) e condições para formação de óxidos. Resultados de cálculos de estabilidade termodinâmica das diferentes espécies do metal consideradas nas reações eletroquímicas possíveis dentro de determinado sistema são freqüentemente representados como diagramas pH – potencial (chamados diagramas de Pourbaix^[12]). O diagrama fornece, para uma combinação particular de pH e potencial de redução/oxidação, as regiões termodinamicamente favoráveis para que o metal esteja inerte, para que se dissolva ativamente ou que forme uma camada superficial de óxido. Uma curva de polarização como na Figura 2 pode ser enxergada como refletindo uma seção transversal do diagrama de Pourbaix, em um dado valor de pH^[2]. No item 3.1.3 deste trabalho será apresentado e discutido mais detalhadamente o diagrama de Pourbaix para o cádmio.

Porém, esses diagramas de equilíbrio potencial – pH não fornecem nenhuma informação cinética direta; a velocidade real de corrosão e a extensão da passivação não são evidentes a partir de um simples exame dos mesmos. Alguns óxidos dissolvem-se apenas muito lentamente em certas soluções, por razões cinéticas em oposição às razões termodinâmicas. Ainda, as estequiometrias dos óxidos e as informações termodinâmicas fornecidas pelos diagramas de Pourbaix são para óxidos espessos, volumosos, que podem ser bem diferentes dos filmes de óxido superficiais bastante finos (na faixa de nanômetros) encontrados em superfícies metálicas passivadas. Por esta razão, não é surpreendente que os valores reais de potenciais de Flade e a composição dos filmes de óxido passivos às vezes não sejam idênticos aos encontrados nos diagramas de Pourbaix^[2].

2.4.2 Cinética

Na análise da cinética das reações envolvidas na passivação, tanto a oxidação anódica do metal quanto as reações catódicas que acontecem devem ser consideradas. Um esquema da situação de crescimento de óxido para um eletrodo metálico em um eletrólito é mostrado na Figura 3. Ainda que na essência sejam bastante semelhantes, há duas situações levemente distintas: a Figura 3a representa o crescimento de um óxido sob condições de circuito aberto, por exemplo, uma barra de ferro imersa em uma solução passivante ou exposta a um ambiente contendo oxigênio; a Figura 3b mostra a situação sob um potencial aplicado externamente em um eletrólito ^[2].

Em ambos os casos, a reação anódica ocorre por oxidação na interface metal/óxido ^[2]:



Neste exemplo, a reação catódica é a redução do O₂ na interface óxido/gás ^[2]:



ou na interface óxido/eletrólito:



Na Figura 3a, a oxidação metálica ocorrendo na interface interna está relacionada com a redução de oxigênio na interface externa. Para o crescimento do filme, uma das espécies iônicas migra predominantemente através da camada e a transferência de massa está relacionada com a transferência de elétrons. Esta situação também corresponde à oxidação em alta temperatura ^[2].

A situação na Figura 3b é diferente em que, ao lado do mecanismo da Figura 3a, a redução das espécies red/ox pode ocorrer no contra-eletrodo. Assim, a transferência de elétrons através da camada pode não ser necessária, uma vez que o crescimento do filme pode ocorrer pelas espécies OH⁻ presentes no eletrólito envolvendo uma desprotonação (auxiliada pelo campo elétrico) do filme. A força propulsora é fornecida pelo potencial aplicado externamente, ΔU_{appl} ^[2].

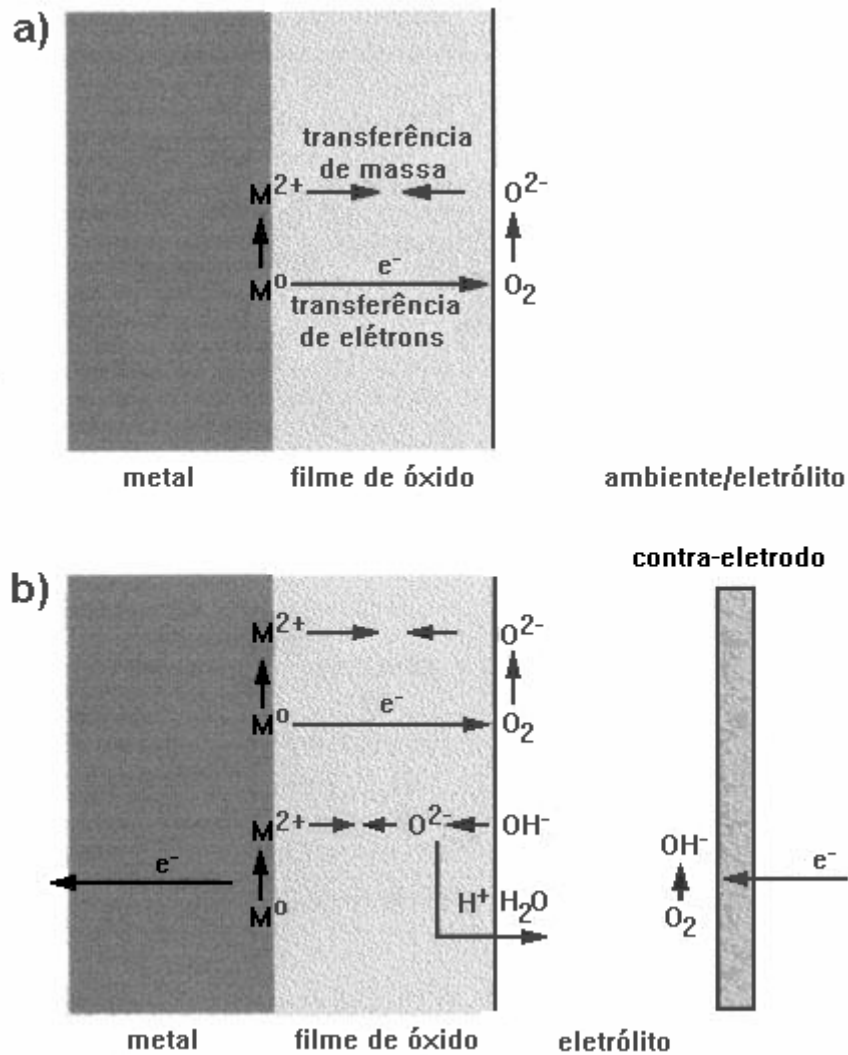


FIGURA 3. CRESCIMENTO DE UM FILME DE ÓXIDO EM UMA SUPERFÍCIE METÁLICA. A. NA AUSÊNCIA DE UM POTENCIAL APLICADO EXTERNAMENTE. B. NA PRESENÇA DE UM POTENCIAL ANÓDICO APLICADO EXTERNAMENTE (POTENCIOSTÁTICO)^[2]

Ainda que o fenômeno da passividade seja conhecido há mais de 150 anos, durante os quais foram propostas numerosas teorias para explicar este efeito, uma descrição satisfatória do estado passivo ainda não foi encontrada. Isto deve-se, em parte, às dificuldades experimentais em estudar filmes superficiais cujas espessuras podem não exceder alguns nanômetros, e também à dificuldade em utilizar-se conceitos de fase volumosa na formulação de descrições teóricas para esses filmes^[11].

Há ainda a dificuldade em se obter parâmetros cinéticos confiáveis para o crescimento de filmes passivos finos (frequentemente com espessura inferior a 5 nm)

sob condições cuidadosamente controladas. Análises teóricas também provaram serem inadequadas por uma série de razões, incluindo a incerteza a respeito das propriedades físicas e eletrônicas de filmes de óxido (hidratados) extremamente finos e os papéis dos vários transportadores de carga (vacâncias de cátions, vacâncias de ânions) no processo de crescimento do filme ^[13].

Foram apresentadas em literatura diversas teorias com o intuito de explicar a cinética de crescimento de filmes de passivação, não havendo uma teoria conclusiva. Há sistemas onde mais de uma teoria explica o crescimento do filme nas mesmas condições. Além disso, as diversas teorias de formação de filmes de passivação não são necessariamente conflitantes, visto que, em condições experimentais diferentes, um mesmo metal pode apresentar mecanismos diferentes de crescimento do filme de passivação, gerando filmes diferentes ^[14]. Detalhes dos diferentes tipos de teorias estão fornecidos por MOTTA ^[15], CARDOSO ^[16] e TÚLIO ^[17].

O conjunto das principais teorias de passivação existentes atualmente pode ser dividido em teorias de formação indireta e direta do filme.

As teorias de formação indireta, tendo como mecanismo fundamental a teoria clássica de dissolução – precipitação, consideram que a nucleação do filme acontece em solução, sendo o núcleo posteriormente depositado sobre o metal para formar o filme. O modelo afirma que inicialmente o mecanismo cinético é descrito pela dissolução metálica originando íons metálicos em solução. A concentração desses íons metálicos próxima ao eletrodo aumenta a medida em que se aumenta a polarização anódica ou o tempo de polarização, de maneira que, atingindo-se a concentração de saturação, ocorre a precipitação de uma nova fase (hidróxido ou óxido) sobre a superfície do eletrodo. Essa nova fase impossibilita (filme sem poros) ou dificulta (filme com poros) o processo posterior de dissolução metálica. Como a teoria prevê a ocorrência da nucleação inicialmente a partir do eletrólito, deve ser fundamentalmente aplicada aos casos em que o metal não forma filme ao ar, o meio é fortemente ácido ou fortemente alcalino, gerando grande tendência à dissolução ^[15-17,18,19,20,21].

As teorias de formação direta do filme são aquelas que consideram que a nucleação do filme acontece diretamente na superfície do sólido metálico. A passivação acontece a partir de um mecanismo de reação em fase adsorvida à superfície do eletrodo, sem a passagem de espécies metálicas à solução ^[18,20]. Nessa situação, podem ser analisados dois casos extremos: teorias de formação de filmes não-contínuos (que fundamentalmente descrevem o fenômeno de transição ativo-passivo) e teorias de formação de filmes contínuos (que fundamentalmente descrevem as regiões de passividade e transpassividade) ^[1,15-18].

As teorias de formação de filmes não-contínuos são relacionadas à nucleação e ao crescimento dos filmes passivantes quando eles não cobriram completamente a superfície metálica e caracterizadas pelo fato de que, em geral, consideram que o filme possui uma espessura constante. Dependendo da etapa controladora do mecanismo, podem ser separadas em dois grupos de teorias: aquelas que consideram a formação do núcleo como a etapa determinante e aquelas que consideram um espaço de tempo superior ao da nucleação e o filme é estudado como recobrimo uma fração variável (θ) da superfície metálica. As primeiras serão chamadas teorias de nucleação e as segundas teorias de grau de recobrimento variável ^[1,15,16,18].

As teorias de formação de filmes contínuos estão relacionadas com a região de passividade, onde θ torna-se praticamente igual à unidade ^[1,11,13,18,22]. Essas teorias consideram que o filme de óxido está sempre presente na superfície do metal, mesmo quando este é submetido a polarização catódica ^[18] e incluem os modelos de baixo campo elétrico, onde o gradiente de potencial através do filme é desprezível quando comparado ao gradiente de concentrações (o crescimento do filme acontece em condições quase-estacionárias ^[11,13]) e os modelos de alto campo elétrico, onde o gradiente de potencial através do filme é muito mais importante que o gradiente de concentrações e este último pode ser desprezado ^[1,22].

A cinética de crescimento de filmes contínuos em condições estacionárias ou quase-estacionárias foi estudada por MACDONALD e colaboradores ^[11,13] utilizando

o “modelo de defeitos pontuais”, que considera que as vacâncias de oxigênio são os transportadores iônicos de carga dentro do óxido, que as interfaces estão em equilíbrio e que o transporte iônico através do filme ocorre por migração e difusão simultâneas. O transporte por difusão de íons e defeitos através do filme é a etapa determinante da velocidade de crescimento do filme. Baixas correntes e um baixo campo elétrico são gerados através do filme. O tratamento matemático é satisfatório para explicar o comportamento do ferro e do níquel ^[1,11,13].

Como na temperatura ambiente a difusão de espécies carregadas na presença de um campo elétrico da ordem de 10^6 V.cm^{-1} (como aqueles no início de um transiente) é desprezível quando comparada com a migração, este modelo deve ser aplicado apenas no caso de baixos campos elétricos dentro do filme. O equilíbrio nas interfaces, por outro lado, requer um baixo valor de sobrepotenciais interfaciais ^[11,13].

É essencial para os conceitos de mecanismos de alto campo elétrico ($E > 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$) que, em temperaturas baixas a moderadas, a difusão pura de espécies iônicas é muito pequena quando comparada com transporte devido ao campo elétrico ^[2].

Esses modelos consideram diferentes processos como a etapa determinante. A proposta mais básica considera que o transporte iônico dentro do filme é controlado pelo campo elétrico através do mesmo. A energia de ativação para o salto de um íon ou vacância é tão mais baixa quanto maior for o campo elétrico. CABRERA e MOTTⁱⁱ, citados por SCHMUKI (2002, p. 148) localizam a reação determinante da velocidade na interface metal/óxido, enquanto que FEHLNER e MOTTⁱⁱⁱ, também citados por SCHMUKI (2002, p. 148) marcam a etapa chave como ocorrendo na interface óxido/ambiente. Teorias refinadas incorporam a formação de cargas espaciais dentro de um óxido não estequiométrico (a falta de estequiometria pode ser causada pelo movimento dos íons através do óxido) ^[2].

Camadas altamente protetoras que são formadas por polarização moderada

ⁱⁱ CABRERA, N; MOTT, N.F. **Rep Prog Phys**, [s.l.], n. 12, p. 267, 1948.

ⁱⁱⁱ FEHLNER, F.P.; MOTT, N.F. **Oxid Met**, [s.l.], n. 2, p. 59, 1970.

em um eletrólito ou em um ambiente gasoso em temperaturas ambiente possuem uma espessura típica na faixa de 1 – 3 nm (aproximadamente entre 5 e 15 monocamadas). Filmes substancialmente mais espessos podem ser formados nos chamados metais válvula (Ti, Ta, Zr, ...), que permitem a aplicação de potenciais de anodização comparadamente altos (altos campos elétricos) antes que ocorra a ruptura dielétrica [2].

Na maioria dos casos práticos (e potenciais moderados), uma lei de crescimento de campo elétrico alto pode controlar o crescimento do filme, apenas até um máximo de 10 nm, uma vez que nessa espessura os efeitos de força do campo elétrico tornam-se ainda menos importantes que o crescimento do filme devido à difusão de vacâncias ou íons. Em temperaturas elevadas, as camadas podem crescer ainda mais espessas em, por exemplo, água, ar, oxigênio, ou outros gases mais agressivos contendo enxofre ou cloro. Mecanicamente, temperaturas elevadas promovem a difusão iônica e assim a formação do óxido pode ocorrer em uma extensão muito maior que em baixas temperaturas [2].

A natureza das espécies iônicas móveis foi questionada por muito tempo. Inicialmente, considerava-se os cátions como espécies móveis, o que era razoável, sendo seu volume iônico muito menor que o volume dos ânions O^{2-} (cerca de 20 vezes menor para o Al^{3+}). Nos anos 60, experimentos marcantes indicaram números de transferência de cátions na faixa de 0,3 a 0,7, chegando próximo de 0,5 para densidades de corrente maiores, ou seja, cátions e ânions movendo-se simultaneamente. Isso indica que efeitos de distribuição de carga são mais importantes que propriedades iônicas individuais, como tamanho ou polarizabilidade [5,9].

Sendo o alto campo elétrico ou um processo de difusão térmica a etapa determinante da velocidade, tanto oxigênio (ânions) quanto cátions ou ambos podem ser as espécies móveis dominantes que se movem através da camada [2].

Os modelos de alto campo elétrico parecem ser mais adequados para avaliar a cinética de crescimento de filmes passivos em condições potenciodinâmicas, onde os campos elétricos estabelecidos no início do transiente estão na faixa de 10^6 V.cm^{-1} ,

sendo mantidos através de filmes finos. Nestes casos, a difusão de íons e vacâncias, principalmente à temperatura ambiente, é desprezível quando comparada à corrente gerada por migração. A literatura apresenta três mecanismos principais de crescimento de filme: o modelo de migração iônica, o modelo de intercâmbio coletivo de posições e o modelo ôhmico ^[1,15-17,22].

Modelo de Migração Iônica

O modelo, proposto por Verwey (1935), considera o filme passivo como cristalino e baseia-se no movimento por saltos. Acontece a injeção de defeitos (cátions intersticiais) na interface metal/filme e a migração desses defeitos através do filme. O crescimento é dado por saltos iônicos de uma posição na rede a outra adjacente, guiados pelo campo elétrico, que reduz a energia de ativação para o salto em uma direção e aumenta na direção oposta ^[1,9,16].

Modelo de Intercâmbio Coletivo de Posições

Originalmente deduzido para condições potencioestáticas, o modelo de intercâmbio coletivo de posições de Sato e Cohen (1964) propõe que o transporte iônico para a formação do filme ocorre por troca simultânea de posições dos íons do metal e de oxigênio nas interfaces e dentro do filme (rotação do par íon metálico – íon oxigênio). As duas interfaces são consideradas polarizadas. O modelo é adequado apenas para a formação das primeiras camadas, uma vez que a energia de ativação aumenta com a espessura do filme e o processo passaria a ser controlado por algum outro mecanismo ^[1,16,22].

Dessa forma, a principal diferença entre a teoria de migração iônica e a teoria de intercâmbio coletivo de posições é que a energia de ativação química da primeira é constante, mas da segunda aumenta com a espessura ^[18].

Em 2000, MOTTA^[15] demonstrou uma inconsistência matemática na formulação deste modelo para aplicação às condições voltamétricas: não houve coincidência de resultados ao ser comparada a equação do modelo nas condições de

pico voltamétrico com a equação geral para condições de pico que será demonstrada no item 2.5.1 (eq. (31)) e que deve ser válida para qualquer modelo aplicado.

Modelo Ôhmico

O modelo Ôhmico proposto por D'Alkaine e colaboradores (1982) [23] descreve o filme passivo como contínuo, amorfo e relativamente homogêneo, em forma de gel [1,23]. A idéia parte da estrutura adotada por filmes passivos durante condições transientes, quando esses filmes freqüentemente parecem ser de uma natureza amorfa ou não-cristalina [8], possivelmente devido ao alto conteúdo de água [24]. O modelo considera a possibilidade dos íons seguirem o mesmo tipo de movimento que possuem em uma solução concentrada (mesmo para campos elétricos muito altos), orientados pelo campo elétrico [1,23].

Neste modelo, a relação entre a densidade de corrente (i) e o sobrepotencial através do filme (η_f) segue uma lei ôhmica [1,16,23]:

$$\eta_f = \rho_f \cdot l_f \cdot i \quad (5)$$

onde:

ρ_f – resistividade do filme; e

l_f – espessura do filme.

Se V_f e q_f são, respectivamente, o volume por unidade de carga e a densidade de carga relacionados ao filme em crescimento, a espessura do filme é dada por [24,25]:

$$l_f = V_f \cdot q_f, \quad (6)$$

onde l_f corresponde a um valor real, considerando que o filme possui uma espessura constante. Isso deve ser verdadeiro para condições transientes, onde filmes passivantes amorfos muito finos crescem apenas sob o controle de campos elétricos altos. Os filmes deixam de ter espessura constante quando o efeito de gradientes de concentração torna-se tão importante quando o efeito do campo elétrico [24,25].

A expressão teórica de V_f é [22]:

$$V_f = \frac{M}{n \cdot F \cdot \delta} \quad (7)$$

onde M e δ são a massa molar e a densidade do filme, respectivamente, e $n.F$ é a carga necessária para a formação de um mol de óxido, sendo F a constante de Faraday (96484,6 C/mol de e^-). Dessa equação, observa-se que um aumento no valor de M será geralmente acompanhado por um aumento no valor de δ , o que leva a V_f praticamente constante. Isto pode ser confirmado comparando-se o valor de V_f para diferentes óxidos [22].

A equação (5) pode então ser reescrita da seguinte maneira [16]:

$$\Delta\phi_f = \eta_f = \rho_f \cdot V_f \cdot q_f \cdot i. \quad (8)$$

Deve-se observar que as diferenças básicas entre esses modelos envolvem o mecanismo de transporte iônico através do filme e não aquele nas interfaces [22].

Neste trabalho será aplicado o modelo Ôhmico, dentro das teorias de filmes contínuos para alto campo elétrico, por considerar o filme como amorfo, em forma de gel, ou seja, a forma mais provável nas condições transiente estudadas. O modelo de migração iônica não será aplicado por considerar que o movimento dos íons através do filme ocorre por saltos de uma posição na rede cristalina a outra adjacente, ou seja, o modelo considera que o filme possui uma estrutura cristalina, não sendo amorfo. O modelo de intercâmbio coletivo de posições não será aplicado devido à inconsistência matemática demonstrada anteriormente [15].

2.4.2.1 Teorias de filmes contínuos para alto campo elétrico – Equações

Quando é considerado um filme contínuo recobrindo a superfície metálica, a diferença de potencial total entre o metal e a solução ($\Delta\phi$) pode ser dividida em três tipos de diferenças de potencial interno: a diferença de potencial na interface metal/filme ($\Delta\phi_{m/f}$), a diferença de potencial através do filme ($\Delta\phi_f$) e a diferença de potencial na interface filme/solução ($\Delta\phi_{f/s}$), conforme mostrado na Figura 4. Há duas situações possíveis para o perfil interno de potenciais em uma interface metal/filme/solução quando o filme anódico recobre totalmente o metal: a condição do

potencial de Flade (E_F), para a qual a densidade de corrente (i) é zero, e qualquer condição de potencial de crescimento do filme (E), para a qual $i \neq 0$. Essas situações estão representadas na Figura 4, que apresenta as diferenças de potencial interno ($\Delta\phi_{m/f}$, $\Delta\phi_f$ e $\Delta\phi_{f/s}$), dando origem a E_F ou E . Sob essas duas condições, é então possível definir os respectivos sobrepotenciais ^[25].

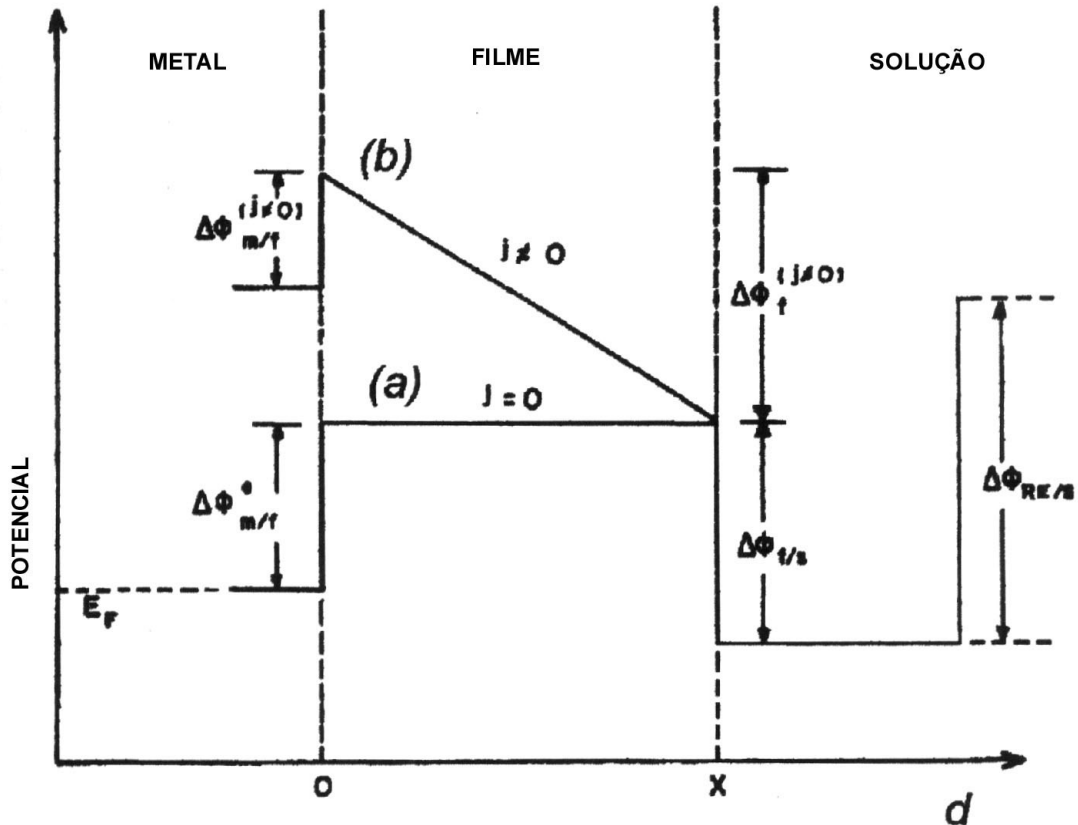


FIGURA 4. POTENCIAL INTERNO (ϕ) vs. POSIÇÃO NA INTERFACE METAL/FILME/SOLUÇÃO PARA FILMES CONTÍNUOS. (A) PARA O CASO DO POTENCIAL DE FLADE ($i = 0$). (B) PARA O CASO DO CRESCIMENTO DO FILME SOB UMA DADA i ^[25]

Considerando a diferença de potencial interno ($\Delta\phi$) na interface metal / filme ($\Delta\phi_{m/f}$), através do filme ($\Delta\phi_f$), e na interface filme / solução ($\Delta\phi_{f/s}$), e levando em conta um termo relacionado ao eletrodo de referência bem como à possível existência de potenciais de junção líquida (E_o), o potencial do eletrodo de trabalho é dado, para uma dada densidade de corrente (i), por ^[26]:

$$E(i) = \Delta\phi_{m/f}(i) + \Delta\phi_f(i) + \Delta\phi_{f/s}(i) + E_o. \quad (9)$$

Na condição de estado estacionário, onde o potencial E , medido contra um eletrodo de referência, é o potencial de Flade ou reversível (E_F), os diferentes sobrepotenciais são definidos pela equação [27]:

$$\eta_i = \Delta\phi_i - \Delta\phi_i^e, \quad (10)$$

onde η_i pode ser $\eta_{m/f}$, η_f ou $\eta_{f/s}$ e $\Delta\phi_i^e$ ou $\Delta\phi_i$ são a diferença de potencial interna de estado estacionário ou polarizada, respectivamente. Para o caso do filme, $\Delta\phi_i^e$ é igual a zero [27].

Assim, a equação geral que relaciona o potencial do eletrodo aos diferentes sobrepotenciais presentes pode ser escrita [27]:

$$E = \eta_{m/f} + \eta_f + \eta_{f/s} + E_o, \quad (11)$$

onde $\eta_{m/f}$, η_f e $\eta_{f/s}$ são os sobrepotenciais na interface metal/filme, através do filme e na interface filme/solução, respectivamente [22,24,27].

O sobrepotencial na interface filme / solução ($\eta_{f/s}$) pode ser tomado como constante (independente da densidade de corrente, i) porque, para um óxido crescendo sob condições transientes, a reação controladora nessa interface é dada por $O^{2-}_{(ox.)}/H_2O_{(sol.)}$, devido à alta concentração de ambas as espécies envolvidas. A reação pode ser considerada praticamente em equilíbrio na região passiva para essas condições (enquanto o pH da solução possa ser considerado constante [22] e a corrente de dissolução possa ser desprezada). Neste caso, $\eta_{f/s}$ somado a E_o são considerados como iguais ao potencial de Flade (E_F), correspondendo, deste ponto de vista, à situação onde ambos $\eta_{m/f}$ e η_f são zero [22,24,28].

Considerando a análise acima para a região de passividade, a equação (11) pode ser reescrita como [4,22,24,26].

$$E = \eta_{m/f} + \eta_f + E_F. \quad (12)$$

A constância de $\eta_{f/s}$ não é válida para a região de transpassividade ou quando há variação de pH na superfície do eletrodo devido à formação do filme durante o transiente. Neste último caso, a variação do pH altera o potencial de equilíbrio do sistema $O^{2-}_{(ox.)}/H_2O_{(sol.)}$ [22].

Do ponto de vista de densidades de corrente, os seguintes parâmetros podem ser definidos: a densidade de corrente experimental (i), a densidade de corrente iônica metal/filme ($i_{m/f}$ - correspondente ao movimento dos íons através da interface metal/filme), a densidade de corrente iônica do filme (i_f - correspondente ao movimento dos íons através do filme) e a densidade de corrente iônica de dissolução (i_d - correspondente à transferência de íons metálicos do filme à solução). Na ausência de carga espacial (filmes com baixa espessura), e após o estabelecimento das cargas nas diferentes interfaces, tem-se ^[27]:

$$i = i_{m/f} = i_f. \quad (13)$$

Para se obter uma relação final entre o potencial do eletrodo e a densidade de corrente, é necessário considerar as diferentes relações $i - \eta$ para os diferentes sobrepotenciais ($\eta_{m/f}$ e η_f) no sistema. A partir daí, retornar à equação (11), para analisar as conseqüências no sistema das diferentes condições experimentais (galvanostática, potenciostática ou potenciodinâmica) ^[27].

A interface metal / filme

A reação de oxidação na interface metal / filme pode ser descrita por ^[24]:



O $M^{z+}(\text{metal})$ é um cátion na superfície da rede metálica, $M_i^{z+}(\text{filme})$ um cátion intersticial no filme próximo à interface metal/filme e $V_M(\text{metal})$ é uma vacância na superfície do metal ^[24].

Considerando um controle por ativação, a relação entre i e o sobrepotencial na interface metal/filme ($\eta_{m/f}$) é dada pela expressão geral ^[24,28]:

$$i = i_{m/f}^0 \left[\exp(\alpha_{m/f} f \eta_{m/f}) - \exp\{-(z - \alpha_{m/f}) f \eta_{m/f}\} \right] \quad (15)$$

onde $i_{m/f}^0$ é a densidade de corrente de troca em $\eta_{m/f}$ zero, $\alpha_{m/f}$ é o coeficiente de transferência anódico da reação na interface (incluindo a carga iônica e o coeficiente de simetria da barreira de energia da reação), f é F/RT e z é a carga do íon metálico ^[24,28].

No caso de um íon metálico bivalente ($z = +2$) passando do metal para o filme por meio de uma barreira simétrica, o valor de $\alpha_{m/f}$ deve ser próximo de 1.

Quando a reação inversa pode ser desprezada, isto leva a uma relação do tipo Tafel entre a densidade de corrente e o sobrepotencial ^[22]:

$$\eta_{m/f} = \frac{1}{f \cdot \alpha_{m/f}} \cdot \ln \frac{i}{i_{m/f}^o} \quad (16)$$

A relação i/η_f dentro do filme

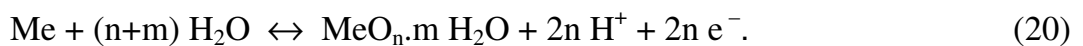
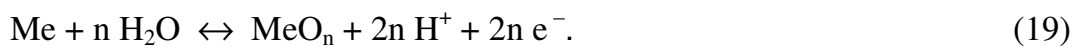
Para a relação i/η_f dentro do filme, conforme já citado, foram propostas três teorias fundamentais para alto campo elétrico: a teoria de migração iônica, a teoria de intercâmbio coletivo de posições e a teoria ôhmica ^[26]. Neste trabalho será aplicado o modelo Ôhmico.

O potencial de Flade

Foi observado experimentalmente que o potencial de Flade (E_F) é dependente do pH da solução, variando linearmente com o mesmo, desde que na interface filme/solução seja mantido um dos seguintes equilíbrios ^[4]:



Um eletrodo metálico revestido com seu óxido pode apresentar as seguintes reações globais ^[4]:



Essas reações (equação (19) e equação (20)) podem ser escritas em termos do potencial eletroquímico por meio da equação de Nernst ^[29]:

$$E = E^o + 2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log a_{H^+}^v \quad (21)$$

onde:

E^o – potencial de equilíbrio da reação quando $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $a_{H^+} = 1$;

R – constante universal dos gases;

T – temperatura absoluta, K;

n – número de elétrons transferidos na reação eletroquímica;

F – constante de Faraday;

a_{H^+} – atividade dos íons H^+ ;

v - coeficiente estequiométrico de H^+ na reação eletroquímica.

Quando $T = 25\text{ °C}$, a equação (21) torna-se equivalente a:

$$E_F = E^\circ - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (22)$$

que dá a variação do potencial de Flade com o pH da solução de trabalho.

2.4.2.1.1 Equação para o modelo Ôhmico

A partir das equações (8), (16) e (12), a equação geral para o modelo Ôhmico é ^[22,27]:

$$E_F = E^\circ - 0,059 \cdot \text{pH}. \quad (23)$$

Quando essa equação é aplicada às 3 condições experimentais (potenciostática, galvanostática ou potenciodinâmica), são obtidas equações descrevendo as diferentes variáveis medidas. Neste trabalho, serão aplicadas as condições potenciodinâmica (voltametria cíclica) e galvanostática. Nos itens específicos de cada técnica (itens 2.5.1 e 2.5.2) será analisada a expressão (23) para as diferentes condições experimentais.

2.5 ESTUDO EXPERIMENTAL

A passivação metálica pode ser estudada experimentalmente de dois pontos de vista diferentes ^[1]:

- utilizando técnicas de análise superficial, que fornecem informações a respeito da espessura, composição, estrutura do filme, etc.; e
- realizando um estudo de cinética eletroquímica de crescimento do filme, utilizando os modelos descritos em literatura.

Uma investigação detalhada do crescimento de filmes de óxido sobre metais em função do potencial requer um sistema de pelo menos 3 fases. O eletrodo metálico coberto com o óxido em crescimento deve estar em contato com um meio especial, que deve possuir alta condutividade para formar um plano equipotencial e garantir uma diferença de potencial bem definida através do óxido, e deve ser capaz de suprir os átomos de oxigênio ou íons para o posterior crescimento. Isto pode ser realizado por uma camada porosa de metal com uma pressão parcial de oxigênio definida dentro dos poros, eletrólitos sólidos com uma condutividade de oxigênio suficiente, soluções (aquosas), sais fundidos ou plasma de oxigênio gasoso [9].

O reconhecimento do mecanismo real de passivação por técnicas voltamétricas ou técnicas espectroscópicas *in situ* envolve diversos problemas como, por exemplo, o fato de que no início dos experimentos a superfície do eletrodo pode estar recoberta por um filme fino de óxido formado ao ar ou por ânions adsorvidos da solução, especialmente em um valor de pH próximo da neutralidade [1].

Os trabalhos publicados sobre cinética de crescimento de filmes de passivação sobre metais podem ser divididos entre aqueles relacionados a transições ativo/passivo (ou regiões pré-passivas) e aqueles que se referem ao crescimento de um filme contínuo. Ambas as situações dependem do metal em estudo, das condições de crescimento, da solução utilizada e do procedimento de preparação do eletrodo [24,28]. Os estudos de crescimento a partir de um filme contínuo pré-existente são importantes nos casos de metais ativos (Zn, Fe, Ni, Sn, Cd, Pb, metais válvula, etc.) porque, em geral, esses metais não podem ser obtidos sem um filme fino inicial recobrindo a superfície, antes do início do experimento eletroquímico [24].

De um ponto de vista geral, o crescimento de filmes de passivação pode ser estudado sob condições transientes ou condições estacionárias. Tanto o crescimento voltamétrico quanto o galvanostático podem ser considerados como transientes, especialmente em consideráveis velocidades de varredura e densidade de corrente, respectivamente [17,24,28].

Uma das aproximações utilizadas ao se estudar o crescimento de filmes contínuos em condições estacionárias ou quase estacionárias é considerar os parâmetros das equações como constantes, como se o filme de passivação não estivesse mudando. Essa aproximação pode ser utilizada nas regiões de altas espessuras do filme e/ou muito baixas velocidades de varredura / densidades de corrente. Nessa região, as quedas de potencial nas interfaces metal/filme e filme/solução podem ser desprezadas, pois assume-se que elas são bem menores que a queda de potencial dentro do filme ^[17,24,28].

Durante o crescimento em transiente, porém, os filmes costumam variar em estrutura, número de defeitos pontuais e propriedades, basicamente porque não houve tempo suficiente para o filme estabilizar sob as condições de crescimento escolhidas. A situação transiente é típica dos momentos iniciais do crescimento do filme ^[17,28]. Nesses casos, devem ser utilizados modelos que levem em conta a possibilidade de variação das propriedades dos filmes, como o modelo Ôhmico utilizado no presente trabalho.

2.5.1 A técnica voltamétrica

Como o detalhamento de análises realizadas por essa técnica já foi efetuado anteriormente ^[15,16], a seguir será efetuada uma análise resumida.

Quando a polarização de um metal ativo, possuindo pelo menos uma monocamada de filme de óxido (para estar nas condições requeridas para a aplicação da teoria de crescimento de filmes contínuos) ^[27], é varrida de uma região de densidade de corrente catódica para uma anódica no início da primeira varredura voltamétrica, a curva potenciodinâmica $i-E$ apresentará duas regiões – se as propriedades do filme não se alterarem durante seu crescimento. A primeira região é caracterizada por um aumento no potencial sendo traduzido como um aumento em ambos $\eta_{m/f}$ (conforme indicado pelo aumento na densidade de corrente associada à formação do filme) e η_f

(conforme indicado pelo aumento em ambos espessura do filme e densidade de corrente). À medida que a densidade de corrente e a espessura do filme aumentam, uma fração crescente da polarização é consumida através do filme, levando a um momento em que todo o aumento da polarização é consumido por η_f . Neste ponto, $\eta_{m/f}$ torna-se constante e a densidade de corrente alcança um valor limite, cuja grandeza será proporcional à velocidade de varredura. De acordo com essa análise, o voltamograma será como uma curva polarográfica, e há uma região especial dessa curva onde di/dE será zero. Contudo, geralmente, ao invés de uma curva polarográfica, um pico de corrente é observado. Isso acontece porque, após algum tempo e/ou valor de potencial (campo elétrico através do filme), o fenômeno de envelhecimento (variações nas propriedades do filme) torna-se mais importante que o aumento do potencial. Isso leva a um aumento maior de η_f às custas de $\eta_{m/f}$, produzindo uma redução na densidade de corrente. Mesmo neste caso, nas condições de pico, di/dE será zero, caracterizando uma condição especial. Assim, a densidade de corrente de pico é o resultado de um aumento da densidade de corrente em função do potencial, combinado (após algum tempo) com uma diminuição devida ao fenômeno de envelhecimento [22].

Nas condições de pico [24,25]:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E_p} = 0, \quad (24)$$

onde E_p é o potencial no pico ou em qualquer lugar no platô [24,25].

Da equação (15) não é possível obter uma expressão analítica para $\eta_{m/f}$ em função de i para ser utilizada na equação (12), porém pode ser observado que no potencial de pico ou platô da voltametria, aplicando-se a função de uma relação de funções e considerando a equação (24) [24,25]:

$$\left(\frac{\partial \eta_{m/f}}{\partial t}\right)_{E_p} = \left(\frac{\partial \eta_{m/f}}{\partial i}\right)_{E_p} \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E_p} v = 0 \quad (25)$$

Na equação (25), v é a velocidade de varredura e t é o tempo decorrido desde

o início da varredura. Essa equação indica que, quando a densidade de corrente passa por um máximo durante a voltametria, a densidade de corrente através da interface metal/filme passa também por um máximo, bem como o sobrepotencial, devido à equação (15) ^[24,25].

Como consequência, no potencial de pico, das equações (12) e (25) ^[24,25]:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{E_p} = v = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial t}\right)_{E_p} \quad (26)$$

Para uma medida de voltametria cíclica, onde o potencial do eletrodo é variado linearmente com o tempo em uma velocidade constante $v = dE/dt$, a densidade de carga total de formação do filme é dada por ^[24,30]:

$$q_f = q_{\text{volt}} + q_o = \frac{1}{v} \int_{E_i}^E i_a dE + q_o \quad (27)$$

Nessa expressão, q_{volt} é a densidade de carga relacionada ao filme crescido durante o experimento voltamétrico; E_i é o potencial inicial da voltametria com o eletrodo sob uma densidade de corrente catódica inicial (i_i); E é o potencial atingido e i_a é a componente anódica da densidade de corrente experimental obtida, levando em conta a equação (15) ^[24,30].

Caso a dissolução do filme formado seja significativa, a densidade de corrente de dissolução deve ser descontada da componente anódica da densidade de corrente voltamétrica e a densidade de carga que forma o filme durante uma voltametria (q_{volt}) será dada pela equação ^[27]:

$$q_{\text{volt}} = \int (i - i_d) \cdot dt = \frac{1}{v} \int_{E_i}^E (i - i_d) dE \quad (28)$$

Ainda, q_o é a densidade de carga relacionada ao filme inicialmente presente na superfície metálica, no início do crescimento voltamétrico, formado pela exposição do metal ao ar ^[9,10,22,24,31,32].

Escrevendo, então, $l_f = V_f \cdot q_f$ e substituindo nesta expressão o valor de q_f ^[25]:

$$I_f = V_f \int_{E_i}^E i \cdot dt + V_f \cdot q_o = \frac{V_f}{v} \int_{E_i}^E i \cdot dE + V_f \cdot q_o \quad (29)$$

Sob condições de alto campo elétrico, a carga espacial dentro do filme pode ser desprezada quando comparada com as cargas nas interfaces metal/filme e filme/solução, que geram as maiores componentes do campo elétrico. Assim, o campo elétrico dentro do filme (\hat{E}) pode ser considerado independente desta posição dentro do filme. Então, no pico ou platô, utilizando-se as equações (26) e (6) e levando em conta a linearidade do potencial interno em relação à posição dentro do filme (conforme pode ser visto na Figura 4), tem-se ^[24,25]:

$$\hat{E}_{E_p} = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial l} \right)_{E_p} = \frac{\eta_{f,p}}{V_f \cdot q_{f,p}} = \frac{(\partial \eta_f / \partial t)_{E_p}}{(\partial l / \partial t)_{E_p}} = \frac{v}{V_f \cdot i_p} \quad (30)$$

onde i_p é a densidade de corrente no potencial de pico ou platô. Essa equação foi deduzida em detalhes previamente ^[24,25].

Como consequência, da equação (30), para condições transientes de pico ou platô durante o crescimento voltamétrico de um filme sobre uma superfície metálica, pode-se deduzir que ^[24,25]:

$$\eta_{f,p} = \frac{v}{i_p} q_{f,p} \quad (31)$$

onde $\eta_{f,p}$ é o sobrepotencial através do filme nas condições de pico, v é a velocidade de varredura da voltametria, i_p é a densidade de corrente de pico e $q_{f,p}$ é a densidade de carga de formação do filme até o pico ^[24,25].

A partir das equações (12) e (31), é possível, nas regiões especiais, calcular ($E_p - \eta_{f,p}$) e assim corrigir o potencial para a queda de potencial através do filme, observando então apenas a relação densidade de corrente/sobrepotencial na interface metal/filme ^[22,24]:

$$E_p - \eta_{f,p} = \eta_{m/f,p} + E_F \quad \text{ou} \quad (32)$$

$$E_p - \frac{v}{i_p} \cdot q_{f,p} = \frac{1}{f \cdot \alpha_{m/f}} \cdot \ln \frac{i_p}{i_{m/f}^o} + E_F \quad (33)$$

Um gráfico de $\log i$ versus ($E - \eta_f$) corresponde então à equação (15), porque

sua representação não deve depender de pontos específicos do transiente (pico, platô ou qualquer outro). Como em qualquer representação do tipo Tafel, há uma região linear com inclinação $\alpha_{m/f}$ em valores razoavelmente positivos de $\eta_{m/f}$, e um desvio em direção a $-\infty$ quando $\eta_{m/f}$ tende a zero. Isso acontece quando E aproxima-se E_F . A partir da extrapolação da região linear a E_F , é possível determinar $i_{m/f}^0$ [24]. A consequência notável desses fatos é que é possível analisar uma reação de estado sólido na interface metal/filme da mesma forma que uma reação redox em solução [22].

Outro aspecto importante dessa análise de Tafel é que ela permite a avaliação de q_0 , conforme exemplificado pela Figura 5.

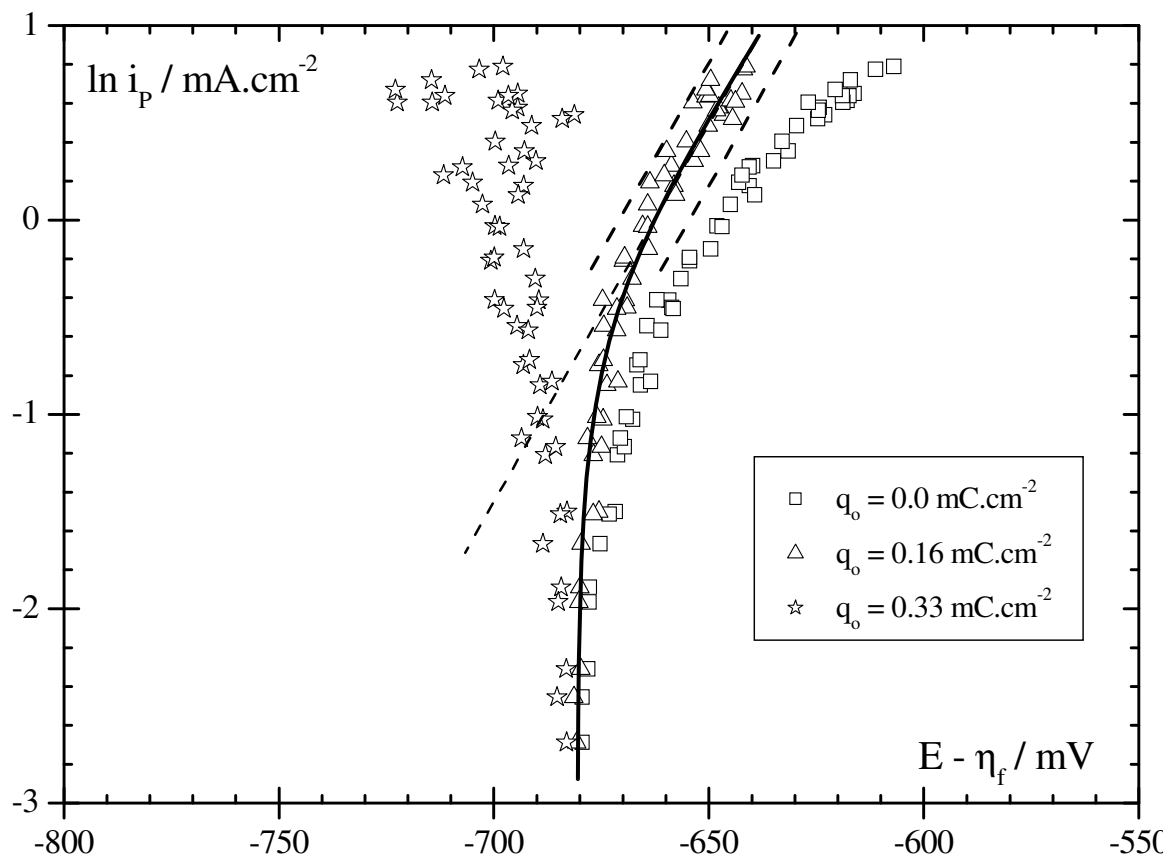


FIGURA 5. CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 8,4 [15], CONSIDERANDO OS TRÊS VALORES DIFERENTES DE q_0 INDICADOS NA FIGURA

A curva indicada nesta Figura para $q_0 = 0$ corresponde à curva obtida a partir dos dados experimentais. Esta curva experimental não apresenta a região linear de

onde é obtido o valor de $\alpha_{m/f}$ conforme descrito. Deve ser então adicionado à carga q_f diferentes valores de q_0 até que a curva do tipo Tafel apresente tal região linear. Caso seja utilizado um valor de q_0 superior ao adequado, a curva apresenta uma distorção à esquerda, conforme mostrado na Figura 5 para o valor de $q_0 = 0,33 \text{ mC/cm}^2$. O valor correto da carga do filme prévio (q_0) é este valor que gerou a curva do tipo Tafel com a região linear ($0,16 \text{ mC/cm}^2$, neste caso). Este mesmo método é utilizado para determinação de q_0 na análise dos dados experimentais obtidos pelas medidas galvanostáticas.

Finalmente, a partir da diferença em potencial entre a curva calculada $i/(E-\eta_f)$ e a curva voltamétrica experimental i/E , é possível determinar, não só para a condição de pico mas para qualquer ponto do transiente voltamétrico, o η_f correspondente ^[24]. Para que seja entendida mais claramente essa colocação, uma curva voltamétrica i/E típica está mostrada graficamente na Figura 6, juntamente com uma representação esquemática da equação (15), também indicando o potencial de Flade. Para alguns valores de E e sua correspondente i , foram indicados seus respectivos valores de $\eta_{m/f}$ e η_f ^[24].

O aparecimento de um pico no voltamograma pode então ser explicado mais qualitativamente no modelo proposto, devido ao fato da densidade de corrente ser regulada por um termo exponencial na interface metal/filme e um termo ôhmico gerado no filme. A varredura de potenciais gera, no início, um aumento na densidade de corrente, porém o aumento da queda ôhmica através do filme, devido à sua resistividade iônica variável e aumento da espessura, termina por reduzir a polarização da interface metal/filme, gerando um decréscimo na corrente ^[24].

Assim, calculando-se conforme explicado acima, o η_f correspondente para cada potencial de cada voltametria (por meio de gráficos como os da Figura 6), é então possível determinar ρ_f e sua variação com E e v ^[24].

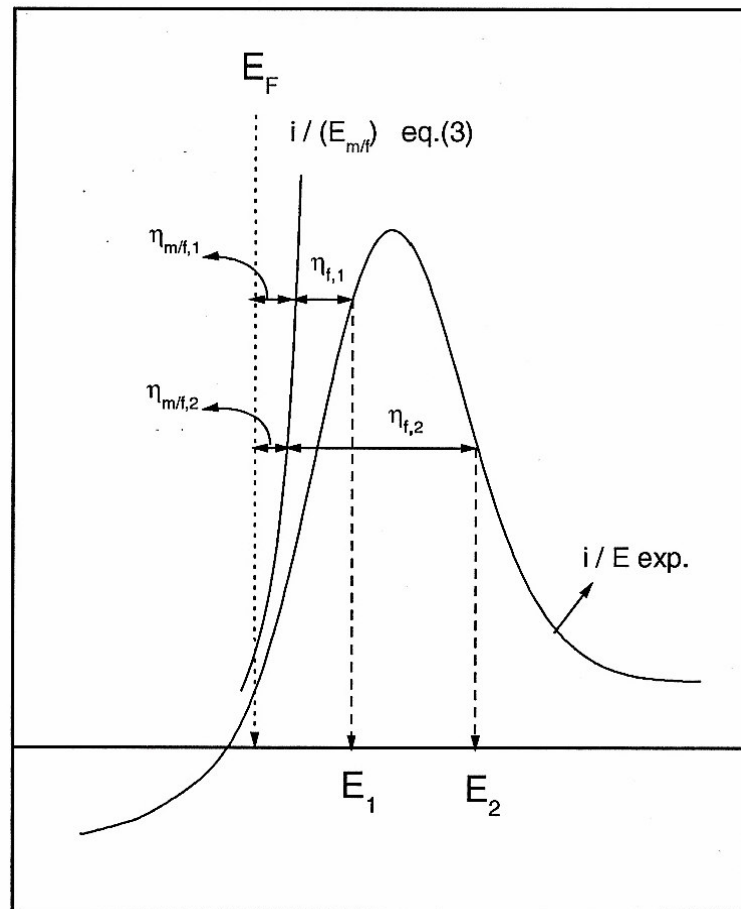


FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE RESULTADOS VOLTAMÉTRICOS DE i/E JUNTAMENTE COM UMA REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA EQ. (3). O POTENCIAL DE FLADE TAMBÉM FOI INDICADO. PARA ALGUNS VALORES DE E E SUA i CORRESPONDENTE, SEUS RESPECTIVOS VALORES DE $\eta_{m/f}$ E η_f ESTÃO INDICADOS ^[24]

De um ponto de vista teórico, assumindo-se uma descrição ôhmica do crescimento do filme, a resistividade iônica específica deve passar por um mínimo. Isso porque por um lado haverá a injeção de defeitos devido à passagem de corrente, o que vai aumentar sua concentração. Como em um modelo ôhmico a concentração de defeitos é inversamente proporcional a ρ_f , este último irá diminuir. Porém, por outro lado, o aumento na concentração de defeitos irá aumentar a velocidade de recombinação dos mesmos, tendendo a reduzir suas concentrações. Isso gerará um aumento subsequente de ρ_f , ao final do transiente ^[24].

2.5.1.1 Equação para a região especial

Conforme já citado no item 2.4.2.1.1, quando o filme formado durante a passivação do metal é um filme simples, a equação geral do modelo Ôhmico é dada pela expressão:

$$E = \frac{1}{\alpha_{m/f} \cdot f} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_{m/f}^o} \right) + \rho_f \cdot V_f \cdot q_f \cdot i + E_F \quad (28)$$

Para a condição potenciodinâmica, considerando $v = dE/dt$, derivando a equação (23) em relação ao potencial e assumindo que $d(\rho_f V_f)/dE$ e $di_{m/f}^o/dE$ são iguais a zero, obtém-se a seguinte equação diferencial:

$$\frac{di}{dt} = \frac{1 - \frac{\rho_f \cdot V_f}{v} \cdot (i - i_d) \cdot i}{\frac{1}{\alpha_{m/f} \cdot f \cdot i} + \rho_f \cdot l} \quad (34)$$

Para as condições de pico ($di/dt = 0$), encontra-se que:

$$\rho_f \cdot V_f = \frac{v}{(i_p - i_d) \cdot i_p} \quad (35)$$

Retornando-se à eq. (23) e utilizando o valor obtido, sendo E_F conhecido, calcula-se $\alpha_{m/f}$ e $i_{m/f}^o$.

2.5.1.1.1 Equação para filme duplo

No caso de um filme duplo, a equação geral do potencial do sistema fica mais complicada, pois tem de ser levado em conta mais uma queda de potencial na interface entre os filmes e mais uma queda de potencial no interior do 2º filme. A equação (12) para o caso de filme duplo fica:

$$E = \eta_{m/f_1} + \eta_{f_1} + \eta_{f_1/f_2} + \eta_{f_2} + E_F \quad (36)$$

E a equação (23) torna-se:

$$E = \frac{1}{\alpha_{m/f_1} \cdot f} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_{m/f_1}^o} \right) + \rho_{f_1} \cdot V_{f_1} \cdot q_{f_1} \cdot i + \frac{1}{\alpha_{f_1/f_2} \cdot f} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_{f_1/f_2}^o} \right) + \rho_{f_2} \cdot V_{f_2} \cdot q_{f_2} \cdot i + E_F \quad (37)$$

Novamente para a condição potenciodinâmica, considerando $v = dE/dt$,

derivando a equação (37) em relação ao potencial e assumindo que $d(\rho_f, V_f)/dE$ e $di^o_{m/f}/dE$ são iguais a zero, obtém-se a seguinte equação diferencial:

$$\frac{di}{dt} = \frac{1 - \left[\rho_{f_1} \cdot V_{f_1} \cdot \frac{dq_{f_1}}{dt} + \rho_{f_2} \cdot V_{f_2} \cdot \frac{dq_{f_2}}{dt} \right] \cdot \frac{i}{v}}{\left(\frac{1}{\alpha_{m/f_1}} + \frac{1}{\alpha_{f_1/f_2}} \right) \frac{1}{f \cdot i \cdot v} + \left(\frac{\rho_{f_1} \cdot l_1 + \rho_{f_2} \cdot l_2}{v} \right)} \quad (38)$$

Para as condições de pico ($di/dt = 0$), encontra-se que:

$$\rho_{f_1} \cdot V_{f_1} \cdot \frac{dq_{f_1}}{dt} + \rho_{f_2} \cdot V_{f_2} \cdot \frac{dq_{f_2}}{dt} = \frac{v}{i} \quad (39)$$

Para este caso de filme duplo:

$$dq = dq_{f_1} + dq_{f_2} = (i - i_d) dt \quad (40)$$

É necessária mais uma equação relacionando dq_{f_1} e dq_{f_2} para que a eq. (39) possa ser resolvida matematicamente. Dessa forma, a eq. (39) não possui solução analítica que permita efetuar a análise de Tafel e a aplicação do modelo Ôhmico. Nestes casos, a separação das cargas dos dois filmes pode somente ser efetuada experimentalmente ^[1], conforme será exemplificado no item 6.2.3.2 deste trabalho.

2.5.2 A técnica galvanostática

Como o detalhamento de análises realizadas por essa técnica já foi efetuado anteriormente ^[17], a seguir será efetuada uma análise resumida.

Quando a polarização de um metal ativo, possuindo pelo menos uma monocamada de filme de óxido (para estar nas condições requeridas para a aplicação da teoria de crescimento de filmes contínuos) ^[27], é varrido de uma região de densidade de corrente catódica para uma anódica, após a passagem da corrente para anódica, a curva galvanostática também vai exibir duas regiões (como a voltamétrica). A primeira é devido ao período inicial durante o qual ocorre uma redistribuição de cargas interfaciais, gerando os campos elétricos necessários e carregando a interface metal/filme inicial/solução. Após isso, uma curva potencial – tempo linear é

estabelecida, desde que as propriedades do filme não mudem durante o crescimento – uma vez que, em uma densidade de corrente constante, $\eta_{m/f}$ é constante e a velocidade constante de aumento da espessura requer um aumento linear do potencial (vide equação (5)). A região especial neste caso é aquela onde dE/dt for constante e d^2E/d^2t for zero. Em geral, porém, em vez de uma variação linear permanente do potencial, um ponto (ou região) de inflexão é observado, onde as condições acima são válidas [22].

A variação da curvatura da relação $E - t$, gerando um aumento mais rápido no potencial, é devida a alguma variação nas propriedades do filme com o tempo ou o potencial, chamada envelhecimento do filme. No experimento galvanostático, o fenômeno de envelhecimento induz a um aumento mais rápido do potencial para manter o campo elétrico necessário para o crescimento do filme. Conforme mencionado acima, ainda neste caso a região especial está presente [22].

Durante o crescimento galvanostático de um filme de passivação sob condições convenientes, será também considerado um filme prévio de espessura homogênea recobrando completamente o eletrodo, onde o potencial se relaciona com os diferentes sobrepotenciais pela equação (12) [4,22,28].

Diferenciando eq. (12) em relação a t tem-se [17,28]:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_x = \left(\frac{\partial \eta_{m/f}}{\partial t}\right)_x + \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial t}\right)_x \quad (41)$$

onde t é o tempo e x pode ser qualquer uma das variáveis (E , i , etc.) [17,28].

Na condição galvanostática, para uma dada i_g , $\eta_{m/f}$ é constante. Dessa forma, de (41) [17,28]:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{i_g} = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial t}\right)_{i_g} \quad (42)$$

Em geral, η_f não é função apenas de q_f mas depende também de outros parâmetros de acordo com o modelo utilizado para descrever o filme. Considerando-se um modelo com um único parâmetro, como o modelo Ôhmico, com variação na resistividade iônica do filme, η_f pode ser expresso, de modo geral, por [17]:

$$\eta_f = \eta_f(a, q_f) \quad (43)$$

sendo “a” um parâmetro do modelo que pode variar durante o transiente (p. ex. ρ_f). Assim ^[17]:

$$d\eta_f = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial a} \right)_{i_g, q_f} da + \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial q_f} \right)_{i_g, a} dq_f \quad (44)$$

No caso de medidas galvanostáticas, q_f é dado por ^[28]:

$$q_f = q_{galv} + q_o = i_g t + q_o \quad (45)$$

onde q_f é a densidade de carga total de formação do filme, q_o é a densidade de carga relacionada ao filme presente na superfície metálica no início do experimento eletroquímico e q_{galv} é a densidade de carga relacionada ao filme crescido durante o transiente anódico galvanostático. Para que a equação (45) se mantenha, os experimentos devem ser realizados em uma solução onde a eficiência de corrente possa ser considerada praticamente 100% e, conseqüentemente, não é necessário considerar qualquer corrente de dissolução do filme quando comparada com i_g ^[17,28]. Alguns autores afirmam que a linearidade E vs. t não aparece se a eficiência for baixa ^[33].

Da expressão (45) ^[17]:

$$dt = \frac{dq_f}{i_g} \quad (46)$$

Dividindo-se a equação (44) por dt e considerando-se que em um transiente galvanostático é sempre válida a equação (42), tem-se ^[17]:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{i_g} = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial a} \right)_{i_g, q_f} i_g \left(\frac{\partial a}{\partial q_f} \right)_{i_g} + \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial q_f} \right)_{i_g, a} i_g \quad (47)$$

Desconsiderando as regiões de carga espacial dentro do filme, a queda de potencial interno dentro deste é linear com a espessura. Nessa situação, pode-se escrever ^[17]:

$$\left(\frac{\partial \eta_f}{\partial q_f} \right)_{i_g, a} = \frac{\eta_f}{q_f} \quad (48)$$

É importante assinalar que essa aproximação é válida somente para um único filme ^[17].

Diferenciando esta condição especial (com “a” sendo constante) das outras condições por um asterisco (*), é possível obter a equação chamada de especial ^[22] a partir das equações (47) e (48) ^[17]:

$$\eta_f^* = \left[\frac{(\partial E / \partial t)_{i_g, a}^*}{i_g} \right] \cdot q_f^* \quad (49)$$

A equação (49) é válida sempre que “a” for constante, que corresponde a uma região dentro da zona de patamar no transiente E vs. t, ou seja, uma região linear E vs. t ou E vs. q_f ^[17].

Com o valor de η_f^* e o valor de E na respectiva q_f^* , por meio da equação (12) na condição galvanostática, é possível determinar os valores de (E - η_f) para cada i_g , ou seja, o potencial corrigido pela queda ôhmica dentro do filme ^[17,28]:

$$(E^* - \eta_f^*) = \eta_{m/f} + E_F, \quad (50)$$

constante para uma dada i_g .

Assim, é possível calcular a variação de η_f em outros pontos do transiente, não apenas para aqueles onde a equação (49) é válida, por meio de ^[17,28]:

$$\eta_f = E - (E^* - \eta_f^*). \quad (51)$$

Para esclarecer essa declaração, na Figura 7 está mostrada uma representação esquemática de um transiente galvanostático típico para ilustrar a obtenção gráfica de η_f . Estão mostrados esquematicamente nesta figura E_F e o valor de ($E_F + \eta_{m/f}$) para um transiente anódico galvanostático bem como um ponto dentro da região de validade da equação (49) na zona de patamar onde se pode calcular η_f^* . No mesmo gráfico, alguns valores dos diversos sobrepotenciais do filme em diferentes tempos (t) estão registrados ^[17,28].

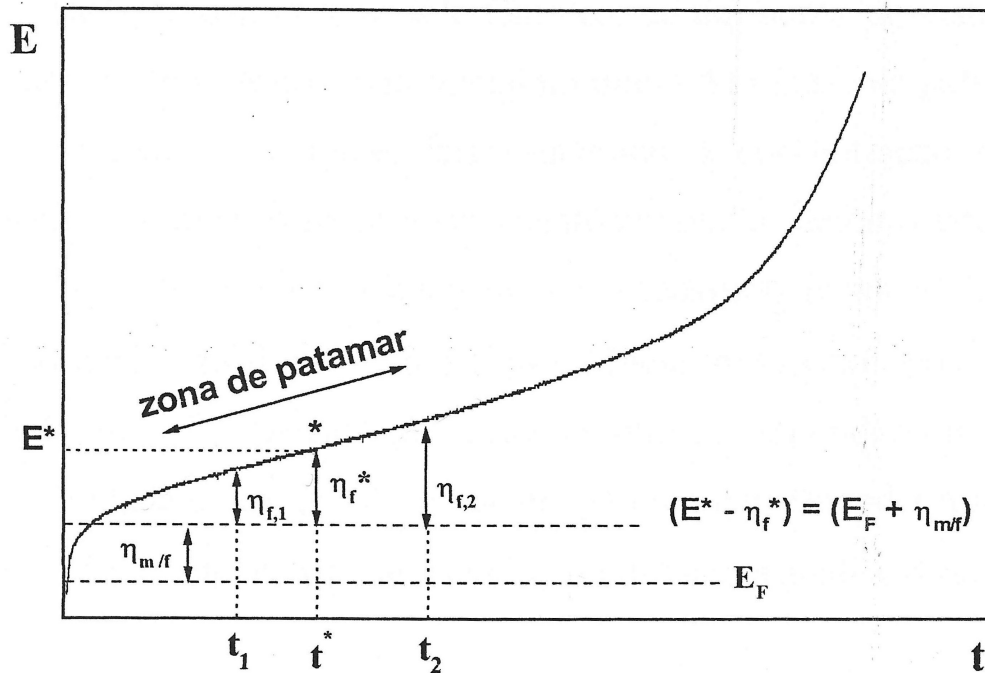


FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM TRANSIENTE GALVANOSTÁTICO DE CRESCIMENTO DE ÓXIDO MOSTRANDO A OBTENÇÃO GRÁFICA DE η_f DURANTE O TRANSIENTE ^[17]

A correção da análise e pressupostos acima podem ser verificados pela representação de $\log(i_g)$ vs. $(E^* - \eta_f^*)$ ou $(E_F + \eta_{m/f})$ para a interface metal/filme, utilizando os dados obtidos pela equação (49). De acordo com a reação nesta interface, dada por (14), essa representação deve ser da forma de Tafel e dela pode-se determinar E_F , $i_{m/f}^0$ e $\alpha_{m/f}$. Longe de E_F , ela deve gerar uma linha reta e perto de E_F , devido à presença da reação inversa, deve tender a $-\infty$. De tal gráfico deve ser possível determinar experimentalmente E_F , se forem utilizados valores de i_g suficientemente pequenos. Por extrapolação da região linear a E_F , $i_{m/f}^0$ é obtida. A partir da inclinação da região linear, o coeficiente de transferência da reação correspondente é obtido. No caso de $\alpha_{m/f}$, para reações de estado sólido como a dada por (14), ele está relacionado ao movimento de uma carga iônica z e não a uma transferência de elétrons. Por exemplo, para o caso da reação (14) com uma barreira simétrica, $\alpha_{m/f}$ deve ser 1 para um íon com z igual a 2. Quando se faz a diferença $(E^* - \eta_f^*)$, está se descontando de E a queda ôhmica dentro do filme e concentrando-se na interface metal / filme. Se

alguma suposição realizada não estiver sendo válida na análise, como por exemplo a constância de $\eta_{f/s}$, não se deve esperar que a relação de Tafel seja seguida, ou parâmetros obtidos a partir dela podem ser incoerentes [17,28].

Considerando uma relação ôhmica entre η_f e i_g para o interior do filme conforme a equação (8), pode-se calcular ρ_f ao longo do transiente, com os valores de η_f obtidos pela equação (51) [17,28].

De acordo com o modelo Ôhmico, de um ponto de vista teórico, a injeção de defeitos no filme prévio inicial no início do transiente galvanostático, devida à passagem de corrente, faz aumentar a concentração de defeitos pontuais dentro do filme, ao mesmo tempo que provoca um crescimento nas suas velocidades de recombinação. A partir do momento em que os defeitos começam a se recombinar, juntamente com o aumento da espessura, passa a diminuir sua concentração dentro do filme. Como consequência, ρ_f passa por um mínimo, já que depende da concentração de defeitos [17,28].

De um ponto de vista experimental, a análise acima está de acordo com o fato de, em um transiente galvanostático, $(\partial E/\partial t)$ sempre passar por um mínimo ou por uma região constante, ou seja, haver um ponto de inflexão ou um platô nas curvas E/t. Essa região de mínimo ou constante está relacionada, a partir da análise acima, com $(\partial \rho_f/\partial t)$ sendo igual a zero. Esse aspecto da curva E/t permite a determinação experimental da região onde a equação (49) é válida. A consistência desse cálculo deve ser então provada, ao final do processo, mostrando que a equação (49) foi aplicada em um mínimo ou platô de ρ_f [28].

2.5.2.1 Equação para a região especial

Conforme já citado no item 2.4.2.1.1, quando o filme formado durante a passivação do metal é um filme simples, a equação geral do modelo Ôhmico é dada pela expressão:

$$E = \frac{1}{\alpha_{m/f} \cdot f} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_{m/f}^o} \right) + \rho_f \cdot V_f \cdot q_f \cdot i + E_F. \quad (28)$$

Para a condição galvanostática, derivando a equação (23) em relação a t (com i_g constante) e considerando que $d(\rho_f, V_f)/dt$ e $di_{m/f}^o/dt$ são iguais a zero, obtém-se a seguinte equação diferencial:

$$\frac{1}{i} \frac{\partial E}{\partial t} = \rho_f \cdot V_f \cdot (i - i_d). \quad (52)$$

Representando o termo da direita da eq. (52) contra i, é possível determinar ρ_f , V_F e i_d . Retornando à eq. (23) e utilizando diferentes valores de E e i, é possível calcular $\alpha_{m/f}$ e $i_{m/f}^o$, se E_F é conhecido.

2.5.2.1.1 Equação para filme duplo

No caso de um filme duplo, a equação geral do potencial do sistema fica mais complicada, pois tem de ser levado em conta mais uma queda de potencial na interface entre os filmes e mais uma queda de potencial no interior do 2º filme. A equação (12) para o caso de filme duplo fica:

$$E = \eta_{m/f1} + \eta_{f1} + \eta_{f1/f2} + \eta_{f2} + E_F. \quad (53)$$

E a equação (23) torna-se:

$$E = \frac{1}{\alpha_{m/f_1} \cdot f} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_{m/f_1}^o} \right) + \rho_{f_1} \cdot V_{f_1} \cdot q_{f_1} \cdot i + \frac{1}{\alpha_{f_1/f_2} \cdot f} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_{f_1/f_2}^o} \right) + \rho_{f_2} \cdot V_{f_2} \cdot q_{f_2} \cdot i + E_F \quad (54)$$

Novamente para a condição galvanostática, derivando a equação (23) em relação a t (com i_g constante) e considerando que $d(\rho_f, V_f)/dt$ e $di_{m/f}^o/dt$ são iguais a zero, obtém-se a seguinte equação diferencial:

$$\frac{1}{i} \frac{\partial E}{\partial t} = \rho_{f_1} \cdot V_{f_1} \cdot \frac{dq_{f_1}}{dt} + \rho_{f_2} \cdot V_{f_2} \cdot \frac{dq_{f_2}}{dt}. \quad (55)$$

Para este caso de filme duplo:

$$dq = dq_{f_1} + dq_{f_2} = (i - i_d) dt. \quad (56)$$

É necessária mais uma equação relacionando dq_{f1} e dq_{f2} para que a eq. (55) possa ser resolvida matematicamente. Dessa forma, a eq. (55) não possui solução

analítica que permita efetuar a análise de Tafel e a aplicação do modelo Ôhmico. Nestes casos, é somente possível a separação experimental das cargas dos diferentes filmes, como no caso da técnica de voltametria cíclica.

2.5.3 Considerações sobre o desenvolvimento das equações para as regiões especiais

É importante notar que as diferenciais dos parâmetros em relação a E ou t, para controle potenciodinâmico e galvanostático, respectivamente, devem ser zero apenas nas regiões especiais. Isto significa que, para deduzir as equações especiais, os valores dos parâmetros do filme na região especial, durante a medida transiente, devem ser máximos, mínimos ou constantes. Por outro lado, este requisito não é necessário para o resto do transiente. Assim, a existência das regiões especiais deve ser checada posteriormente para cada experimento ^[22].

As equações foram deduzidas considerando que $\rho_f \cdot V_f$ seja constante, o que não é uma condição razoável, exceto para algumas regiões de tempo, carga, corrente ou potencial que são típicas na técnica utilizada. No início da formação do filme, devido ao fato do filme ser muito fino, $\rho_f \cdot V_f$ é muito grande. Com o aumento da espessura, antes do início do fenômeno de envelhecimento, o filme tende a alguma condição estacionária, com maior número de defeitos e/ou menores energias de ativação para o transporte iônico e então $\rho_f \cdot V_f$ diminui. Após o envelhecimento, $\rho_f \cdot V_f$ deve aumentar e, dessa forma, passar por um mínimo. Há, então, uma região do tempo onde $\rho_f \cdot V_f$ é constante e as equações deduzidas, válidas. O que é mais interessante é que, em geral, estas últimas conclusões podem sempre ser testadas, ao final dos cálculos ^[18].

2.5.4 A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica potenciodinâmica (PDEIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é utilizada na pesquisa de diversos processos eletroquímicos. O método mais geral utilizado para medir a impedância do eletrodo de trabalho é a análise de resposta em frequência (FRA), baseado na medida da impedância em uma sucessão de frequências diferentes, com o sistema em condições estacionárias de potencial e corrente. Para a aplicação deste método, devem ser satisfeitas algumas condições particulares pelo sistema eletroquímico em estudo: sistema linear, estabilidade, casualidade, unicidade e a condição de um valor de impedância finito durante o fluxo de uma corrente contínua [34,35,36,37]. DAROWICKI e colaboradores [38,39,40,41] analisaram o problema da linearização dos processos eletroquímicos e a possibilidade de realização de medições de impedância em condições não lineares. Na EIS normal, a amplitude do sinal de excitação é muito pequena de forma tal que o sinal de resposta do sistema eletroquímico em estudo é proporcional ao sinal de excitação. Assim, a imitância (“imitância” é a palavra utilizada para indicar impedância ou seu recíproco, a admitância) do sistema em estudo é o coeficiente de proporcionalidade, o qual é geralmente função da frequência do sinal de excitação. A condição de linearidade é satisfeita quando a medição de imitância não depende da amplitude do sinal de excitação senoidal. A situação é diferente se a amplitude do sinal senoidal de excitação é muito grande, de forma que o sistema não linear em estudo não pode ser analisado com a aproximação linear. Nestes casos, a imitância medida é uma função da frequência e da amplitude do sinal senoidal. Segundo DAROWICKI, a análise dos harmônicos de ordem superior, além do tradicional primeiro, permite a obtenção dos parâmetros cinéticos dos processos envolvidos.

Posteriormente, DAROWICKI [42] introduziu a possibilidade de fazer

medições de impedância eletroquímica sob condições não estacionárias, propondo um método baseado no pseudo-ruído branco e na análise no tempo da resposta do pacote. Os sinais de resposta e de perturbação sofrem decomposição e são analisados pelo método de transformada de Fourier de curto tempo (STFT). Segundo este autor, o algoritmo de STFT permite obter em forma instantânea os espectros de impedância.

RAGOISHA e colaboradores ^[43] desenvolveram a PDEIS utilizando um potenciostato comum e um instrumento virtual em um computador. De forma semelhante à transformada de Fourier na instrumentação eletroquímica, a PDEIS sobrepõe um sinal alternado em uma varredura de potenciais por degraus para a aquisição da variação da resposta em frequência. Devido ao alto poder dos computadores modernos e à baixa necessidade de otimização dos instrumentos virtuais, pode-se tomar a resposta “instantânea” em frequência centenas ou milhares de vezes durante a varredura de potencial. O método está descrito na referência ^[44].

Os métodos propostos pelos pesquisadores citados até aqui utilizam a transformada de Fourier.

Em 1993, D'ALKAINE e colaboradores ^[45] desenvolveram a técnica de espectroscopia de impedância para ser aplicada a transientes voltamétricos, potenciostáticos ou galvanostáticos, em condições tais que se possa considerar que durante a medida o sistema praticamente não tem tempo de mudar, apesar da passagem de corrente. Nessa condição, podem-se aplicar ao sistema em estudo as idéias que se utilizam para sistemas estacionários, tanto de circuitos equivalentes quanto de modelos físicos, de onde podem ser obtidos valores para os parâmetros que o descrevem.

No caso de crescimento de filmes sobre metais ou semicondutores, a idéia consiste em realizar as medidas de impedância em tempos menores que aqueles em que passariam correntes que modificariam o estado transiente do filme em crescimento. As medições são realizadas com um potenciostato comum e um analisador de resposta em frequência. Para verificar o requisito de não variação da condição do filme durante o tempo de medida, experimentalmente é variado o tempo

de medida do analisador de resposta em frequência de forma a medir em um tempo tal que, para maiores tempos, não se verifique uma mudança nos valores obtidos. No caso da voltametria cíclica, isto implica em não poder fazer medidas para velocidades de varredura muito altas (geralmente maiores que 2 mV/s) e para frequências muito baixas (menores que 10 Hz). Logicamente que estes limites variam de sistema para sistema e deverão ser testados para cada caso pelo mesmo método de variação do tempo de medida. Para as voltametrias, estas condições devem ser testadas principalmente na situação de pico, onde as maiores correntes podem assegurar mudanças mais rápidas na estrutura e espessura dos filmes. Da mesma forma, deve-se testar a amplitude da perturbação, para assegurar que esta tampouco influencie os resultados por se afastar da linearidade da resposta.

As medidas das componentes em fase e fora de fase (ou do módulo e do ângulo de defasagem) são realizadas durante o crescimento voltamétrico para distintos potenciais, a uma determinada velocidade de varredura e utilizando uma frequência fixa. Para obter os valores de impedância em outra frequência, a voltametria é repetida na mesma velocidade de varredura para cada nova frequência. Para todas as voltametrias com superposição de sinal senoidal a diferentes frequências, o preparo da superfície do eletrodo deve ser sempre o mesmo.

A partir das respectivas tabelas dos valores obtidos (potencial, E , densidade de corrente, i , densidade de carga correspondente ao filme até esse potencial, q_{volt} , componente em fase, Z_r e componente fora de fase, Z_i), para cada frequência, pode-se calcular a resistividade (ρ_f) e permissividade relativa ($\epsilon_{R,f}$) do filme.

A resistividade iônica do filme pode ser calculada utilizando um modelo ôhmico para o mesmo:

$$R_f = \rho_f \cdot V_f \cdot q_f, \quad (57)$$

onde R_f é a resistência do filme em $\Omega \cdot \text{cm}^2$, V_f é o volume do filme por unidade de carga e q_f é a densidade de carga do filme nesse instante.

A permissividade relativa do filme pode ser calculada considerando-o como

formando uma capacidade entre o metal e a solução, a partir da relação:

$$C_f = \frac{\epsilon_f}{V_f \cdot q_f}, \quad (58)$$

onde C_f é a capacidade do filme medida em $F \cdot cm^{-2}$ e ϵ_f a permissividade do filme. O valor de $\epsilon_{R,f}$ é obtido a partir do quociente entre ϵ_f e ϵ_0 , onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \cdot 10^{-14} C \cdot V^{-1} \cdot cm^{-1}$).

O cálculo de C_f é realizado considerando que os resultados do módulo da impedância do sistema $|Z_{sist}|$, obtidos do diagrama de Nyquist, dão uma representação linear em função do inverso da frequência (f^{-1}) para cada potencial e distintas frequências, segundo a equação:

$$|Z_{sist}| = \frac{1}{\omega \cdot C_f} + R_s = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot C_f} + R_s, \quad (59)$$

onde ω é $2 \cdot \pi \cdot f$, sendo f a frequência da perturbação senoidal e R_s a resistência da solução. Esta equação é obtida considerando o sistema como formado por uma resistência ôhmica do filme (R_f) em paralelo com o efeito capacitivo da carga sobre o metal e o campo elétrico através do filme, originando C_f , de forma que:

$$Z_{sistema} = R_{sol} + \frac{R_f}{1 + \omega^2 \cdot R_f^2 \cdot C_f^2} - j \cdot \frac{\omega \cdot C_f \cdot R_f^2}{1 + \omega^2 \cdot R_f^2 \cdot C_f^2} \quad (60)$$

e

$$|Z_f|^2 = |Z_{sistema} - R_{sol}|^2 = \left[\frac{R_f}{1 + \omega^2 \cdot R_f^2 \cdot C_f^2} \right]^2 + \left[\frac{\omega \cdot C_f \cdot R_f^2}{1 + \omega^2 \cdot R_f^2 \cdot C_f^2} \right]^2. \quad (61)$$

Para altas frequências, $\omega \cdot R_f \cdot C_f \gg 1$, portanto:

$$|Z_f|^2 = |Z_{sistema} - R_{sol}|^2 = \left[\frac{1}{\omega^2 \cdot C_f^2 \cdot R_f} \right]^2 + \left[\frac{1}{\omega \cdot C_f} \right]^2 = \left[\frac{1}{\omega \cdot C_f} \right]^4 \cdot \left[\frac{1}{R_f} \right]^2 + \left[\frac{1}{\omega \cdot C_f} \right]^2. \quad (62)$$

Para as frequências elevadas, o termo $\left[\frac{1}{\omega \cdot C_f} \right]^4$ é muito pequeno, sendo

então:

$$|Z_{sistema}| = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot C_f \cdot f} + R_s. \quad (63)$$

Como prova destas aproximações, a representação de $|Z_{sist}|$ versus f^{-1} deve ser linear (segundo a eq. (63)) para as mais altas frequências.

O cálculo de R_f , por outro lado, é baseado na extrapolação dos dados de altas frequências para a baixa frequência em que Z_i se faz zero, no diagrama de Nyquist. Esta extrapolação deve ser feita pelo método não linear de mínimos quadrados, visto que neste trabalho se constatou que os resultados neste diagrama correspondem a um semicírculo achatado (com distribuição de constantes de tempo).

Há ainda um comentário a ser efetuado em relação ao uso deste método: o mesmo pode induzir a erro uma vez que, a baixas frequências, aparecem constantes de tempo relacionadas com outros fenômenos ^[46]. Como somente se quer calcular a resistência iônica do filme, resultado da migração dos íons através do mesmo, deve-se fazer de tal forma que esses outros fenômenos sejam ignorados. Isto se consegue pela extrapolação a partir das medidas a altas frequências, onde os outros fenômenos ainda não podem acompanhar a perturbação.

Finalmente, deve-se destacar que neste caso R_f não pode ser calculado a partir da equação que surgiria do modelo se C_f e R_f fossem constantes únicas, pois esta forma de cálculo não considera a existência de uma distribuição de tempos de relaxação, levando a distintos valores de R_f para cada frequência, o que não tem sentido físico. Em forma equivalente, o cálculo de C_f fora da zona de frequências em que $|Z_f|$ é linear com f^{-1} , dará também, pela mesma razão, dados de C_f errados, que dependerão da frequência.

O valor da carga do filme previamente formado (q_0) também pode ser avaliado por esta técnica, conforme a equação:

$$|Z_f| = \frac{1}{\omega \cdot C_f} = \frac{1}{\omega \cdot \frac{\epsilon_f}{l_f}} = \frac{1}{\omega \cdot \frac{\epsilon_f}{V_f \cdot q_f}} = \frac{V_f \cdot q_f}{\omega \cdot \epsilon_f} = \frac{V_f \cdot q_{\text{volt}}}{\omega \cdot \epsilon_f} + \frac{V_f \cdot q_0}{\omega \cdot \epsilon_f}. \quad (64)$$

Representando $|Z_f|$ vs. q_{volt} , caso o modelo seja adequado, deve-se obter uma reta cuja inclinação depende da frequência e um único valor para a extrapolação para $|Z_f|$ a zero, correspondente ao valor de q_0 . Esta análise foi realizada anteriormente para o sistema em estudo neste trabalho ^[15].

3 O CÁDMIO

O cádmio é um metal de cor cinza-prateada, semelhante em muitos aspectos ao zinco. Possui peso atômico de 112,41 g/mol, densidade a 25 °C de 8,65, ponto de fusão de 321,1 °C, sendo notavelmente volátil para um metal pesado, e ponto de ebulição de 767 °C [47,48,49,50].

O cádmio metálico cristaliza em uma rede do tipo hexagonal de empacotamento fechado. A rede é distorcida, sendo sua relação axial c/a de 1,89, enquanto que a relação ideal para o empacotamento fechado é de 1,63. Os valores de seus parâmetros de rede são $a = 2,9793 \text{ \AA}$ e $c = 5,6181 \text{ \AA}$ [47-51].

É um metal macio e maleável, facilmente cortado com uma faca [47,49,50]. Possui resistência à tração de 69 a 83 MPa, dureza de 16 a 24 HB, módulo elástico de tensão de 55 GPa e de cisalhamento, 19,2 GPa [47].

Pertence ao 5º período da família 12 da tabela periódica dos elementos, possui número atômico 48 e configuração eletrônica $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$, não sendo elemento de transição. O estado de oxidação de seu íon é +2 e o raio desses íons divalentes é 0,92 Å. A espécie univalente Cd^{1+} é bastante instável e ocorre na forma Cd_2^{2+} [48-50].

O Cd^{2+} é insolúvel em água [50]. Possui uma pequena solubilidade em bases concentradas, e essa solubilidade deve-se principalmente à formação de hidróxidos complexos [51]. Forma complexos com amônia, aminas, halogênios e cianeto, geralmente pouco estáveis [12,48]. Alguns ânions complexantes do cádmio são: Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [12].

Reage prontamente com HNO_3 diluído, lentamente com HCl quente, não reage com álcalis [50]. Reage diretamente com halogênios e não metais como enxofre, selênio e chumbo. Também reage prontamente quando aquecido com oxigênio, gerando óxido [48]. É lentamente oxidado ao ar para formar CdO [50].

O potencial padrão para a seguinte reação é [48,50]:



Descoberto por Stromeyer em 1817 a partir de uma impureza em carbonato de zinco ^[49], o cádmio possui relativamente baixa abundância na natureza (0,1 a 0,5 ppm). Minérios de cádmio são raros, porém, por sua semelhança química com o zinco, o cádmio aparece como substituição isomorfa na maioria de seus minérios, tais como esfarelita (ZnS). Dessa forma, o cádmio é obtido como subproduto no tratamento de minérios de zinco, cobre e chumbo ^[47-50].

O cádmio metálico é utilizado para revestimentos anticorrosivos, principalmente sobre ferro e aço, mas também sobre alumínio e magnésio. É um elemento de menor proporção porém importante em certas ligas de latão e de solda, e em algumas ligas de cobre. Compostos de cádmio (principalmente óxido de cádmio) são utilizados na fabricação de baterias níquel – cádmio; sulfeto de cádmio e sais orgânicos de cádmio são utilizados como pigmentos ou aditivos estabilizantes de certos tipos de plásticos em engenharia ^[47,49,50]. Atualmente, o consumo de cádmio no mundo ocidental pode ser genericamente dividido nas áreas de aplicação indicadas na Tabela 1 ^[47].

TABELA 1. PRINCIPAIS APLICAÇÕES DO CÁDMIO ATUALMENTE ^[47]

Uso	%
Baterias	45
Revestimentos	16
Pigmentos	20
Estabilizantes	14
Ligas e outros	5

Apesar do cádmio e seus compostos serem altamente tóxicos ^[48-50], ainda são bastante utilizados nas aplicações indicadas na Tabela 1.

O principal problema em relação à toxidez do cádmio é que o mesmo é um elemento altamente cumulativo, com pequena excreção urinária. A absorção do cádmio acontece principalmente por inalação de partículas ou fumos de seus compostos. Podem ocorrer danos pulmonares devidos à inalação do cádmio, sob a forma de enfizema e fibrose peribronquial e perivascular. Cerca de 50 a 75% do cádmio absorvido pelo organismo humano é depositado no fígado e rins; pequenas

quantidades estão presentes nos intestinos, ossos, músculos e sistema nervoso central, podendo afetar todos esses órgãos; os níveis sanguíneos são extremamente baixos. Ocupacionalmente, o que mais tem chamado a atenção em relação ao cádmio é o comprometimento renal: o limite de tolerância para o cádmio em ambiente de trabalho é de 0,05 mg por metro cúbico de ar, apesar de ocorrer o comprometimento da função renal nas concentrações de apenas 0,003 mg/m³. A concentração letal do óxido de cádmio num ambiente de trabalho, quando sob a forma de fumos, pode ser avaliada pela expressão $C = 2600/t$, onde C é a concentração de CdO expressa em mg/m³ e t é o tempo de exposição em minutos ^[52].

3.1 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO CÁDMIO EM MEIO ALCALINO

O comportamento eletroquímico do cádmio em soluções alcalinas tem sido estudado ao longo dos anos e algumas revisões estão disponíveis ^[51,53]. O interesse nesse sistema origina-se principalmente da utilização do cádmio em baterias alcalinas recarregáveis ^[51,53,54,55,56,57,58,59,60,61]. O eletrólito utilizado nessas baterias é o KOH (7M), com NaOH e LiOH como aditivos. Concentrações alcalinas menores são também interessantes do ponto de vista das baterias, uma vez que aparecem gradientes de concentração locais durante a ciclagem do eletrodo poroso ^[62].

Um dos principais problemas encontrados nas baterias Ni-Cd está relacionado à passivação do eletrodo de cádmio, que pode levar a uma perda de capacidade irreversível ^[53-55]. Apesar das relativamente abundantes informações disponíveis sobre o comportamento de eletrodos planos de cádmio em soluções básicas ^[20,21,51-58,62,63,64,65,66,67,68,69,70], há ainda incertezas relacionadas à composição e à estrutura do filme formado anodicamente, ao mecanismo (reações) pelo qual o mesmo é produzido e à participação de espécies solúveis de cádmio nessas reações, o que aponta para a complexidade do sistema ^[51-57,63,64,70].

3.1.1 Fases existentes no filme passivo

Conforme discutido em literatura, tanto β -Cd(OH)₂ quanto γ -Cd(OH)₂ e mesmo CdO podem estar presentes em filmes anódicos sobre Cd e esses materiais possuem diferentes estruturas e propriedades [51-55,57,59,61,62,71,72]. Há ainda autores que sugerem a existência de uma fase α -Cd(OH)₂ [20,53,61,73].

3.1.1.1 CdO

O óxido de cádmio possui peso molecular de 128,40 g/mol [49,50] e é supostamente o composto IIB–VIA mais iônico [74,75]. Pode se apresentar na forma amorfa (densidade de 6,95) [49] ou na forma cristalina cúbica de face centrada (estrutura do NaCl), com densidade de 8,15 e parâmetro de rede $a = 4,6953 \text{ \AA}$ [48-51,76].

O CdO funde em 1500 °C e sublima sem decomposição em 1559 °C [49,48]. Dependendo de sua história térmica, sua cor pode variar de amarelo esverdeado a marrom escuro, quase preto [48-50]. Essas cores são resultado de vários tipos de defeitos de rede [48].

O potencial padrão para a seguinte reação é [77,78]:



O óxido de cádmio é produzido pela queima do cádmio ao ar ou por pirólise de seus carbonatos ou nitratos [48]. É praticamente insolúvel em água, solúvel em ácidos diluídos, lentamente solúvel em sais de amônia [50].

Várias das propriedades eletrônicas e óticas do CdO são originadas por sua composição não estequiométrica que, por sua vez, depende grandemente da forma como ele foi produzido. No CdO, a condução eletrônica é promovida pela presença de átomos de cádmio intersticiais ou vacâncias de oxigênio, que agem como defeitos do tipo n e produzem estados doadores dentro da banda proibida, cuja concentração de transportadores de carga varia daquela de semicondutores à de condutores metálicos degenerados [53,74,76,79,80,81].

O CdO é então um semicondutor do tipo n, com energia de banda proibida direta à temperatura ambiente na faixa de 2,3 eV ^[76,80,81,82,83]. Utilizando diferentes técnicas de produção do óxido de cádmio e diferentes tratamentos térmicos, foram obtidos filmes com resistividade variando desde $2 \cdot 10^{-5}$ a $7,6 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$, ou seja, desde filmes semicondutores a filmes condutores ^[53,74,76,79,82].

3.1.1.2 Cd(OH)₂

O hidróxido de cádmio possui peso molecular de 146,41 g/mol ^[49,50]. É praticamente insolúvel em água (produto de solubilidade de 10^{-14} ^[48]); é levemente solúvel em soluções de NaOH, possuindo solubilidade mínima em soluções de pH na faixa de 11,5 ^[12,51,55,84]; é solúvel em ácidos diluídos, em soluções de NH₄OH ou NH₄Cl ^[50]. O Cd(OH)₂ dissolve-se prontamente em excesso de amônia forte para formar os complexos amina ^[48]. É precipitado a partir de soluções de sais por adição de bases ^[48,50] e utilizado em eletrodos de baterias Ni-Cd ^[50]. O hidróxido de cádmio é pobre condutor elétrico ^[71].

O potencial padrão para a seguinte reação é ^[77,78]:



O hidróxido de cádmio apresenta-se basicamente em duas formas alotrópicas: β e γ -Cd(OH)₂ ^[51-55,57,59,61,62,71,73]. Há autores ^[20,53,61,73] que se referem ainda a uma terceira fase, o α -Cd(OH)₂, menos estável, geralmente pouco cristalizado e considerado como uma variação do β -Cd(OH)₂. As três formas alotrópicas aparecem na descarga do acumulador nas baterias níquel-cádmio, sendo sua importância relativa variável em função do eletrólito, da temperatura e do regime de descarga ^[73].

A redução catódica do hidróxido de cádmio em soluções alcalinas depende não apenas das condições experimentais (densidade de corrente, concentração e temperatura do eletrólito) mas também de sua estrutura. O produto principal da oxidação do eletrodo de cádmio em álcalis – β -Cd(OH)₂, dependendo das condições

experimentais, pode ter uma estrutura cristalina de diversos graus de perfeição. Esta estrutura tem um efeito substancial na cinética da sua dissolução química e da mesma forma no seu comportamento eletroquímico. A modificação γ - do hidróxido de cádmio é menos estável que o β -Cd(OH)₂ e pode ser formada em quantidades significativas sobre o eletrodo apenas em baixas temperaturas e concentrações de soluções alcalinas, reduzindo-se mais prontamente que a fase β -Cd(OH)₂ [51,53,59,71,73].

A fase β -Cd(OH)₂ apresenta-se como cristais em flocos brancos perolados [55] de densidade 4,78 g/cm³ [51] e possui a menor solubilidade entre os possíveis produtos de oxidação do cádmio [62]. Sua estrutura cristalina pertence ao sistema hexagonal do tipo C6 (brucita), com uma molécula por célula unitária [53,73,85]. I. A. KAZARINOV, N. V. KADNIKOVA e L. A. L'VOVA [71] identificaram 5 modificações da estrutura cristalina do β -Cd(OH)₂. Os valores médios dos parâmetros de rede encontrados são: $a = 3,50 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $c = 4,70 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [71]. A variação desses parâmetros foi atribuída por FLEISCHMANN e THIRSK^{iv}, citados por ARMSTRONG (1974, p. 24), a inclusões de moléculas de água na camada de hidróxido. Esses autores também mencionam a possibilidade de anomalias na estrutura levando a um dobramento do espaçamento c , como observado no caso do iodeto de cádmio [51]. Alternativamente, a existência de diferentes estruturas cristalinas foi também atribuída à tendência inerente das camadas da rede de mostrarem diferenças na seqüência de empilhamento, gerando uma variedade de estruturas secundárias, apresentando condutividade e propriedades eletroquímicas diferentes [53].

O termo fase β é comumente utilizado para descrever também a fase pobremente cristalina α , sugerida como o produto inicial de oxidação em soluções alcalinas [20,53,61]. Tanto α - quanto β -Cd(OH)₂ pertencem ao mesmo sistema de rede hexagonal. É a princípio possível que a fase α instável possua um maior grau de hidratação que β -Cd(OH)₂ e um espaçamento entre camadas variável e maior devido à

^{iv} FLEISCHMANN, M.; THIRSK, H. R. **Journal of The Electrochemical Society**, [s.l.], n. 110, p. 688, 1963.

presença de água entre os planos do ânion OH⁻. Devido à rápida conversão da fase α em bases fortes e sua pobre cristalinidade, a mesma não foi bem caracterizada [20,53,61].

O γ -Cd(OH)₂, por sua vez, apresenta-se em cristais em forma de agulhas de cor branca fosca [73] de densidade 4,81 [51] e possui estrutura cristalina completamente diferente do tipo brucita. A fase γ é monoclínica, com 4 moléculas por célula unitária e parâmetros de rede $a = 5,688 \text{ \AA}$, $b = 10,281 \text{ \AA}$, $c = 3,420 \text{ \AA}$ e $\beta = 91,42^\circ$ [51,53,73]. A água não é parte integral da estrutura, como no caso do α -Cd(OH)₂ [53].

Em experimentos eletroquímicos dinâmicos, γ -Cd(OH)₂ é às vezes referido como a fase ativa, e o β -Cd(OH)₂ como fase inativa [12,53].

SIMIC et al. [55,61,62] demonstraram claramente que a redução do γ -Cd(OH)₂ e particularmente do β -Cd(OH)₂ acontece em elevados sobrepotenciais na ausência de suporte de cádmio metálico. Assim, segundo SIMIC et al. [61], a fase inativa de hidróxido de cádmio relatada em literatura provavelmente não está em contato direto com cádmio metálico e portanto requer altos sobrepotenciais para ser reduzida [55,61].

DUHIREL et al. [20] e LECERF et al. [73] referem-se ainda a uma estrutura mista do tipo oxi-hidróxido. DUHIREL et al. [20] sugerem que o hidróxido Cd(OH)₂ “inativo”, citado em literatura [12,53], possui essa estrutura. A estrutura Cd₂O(OH)₂·H₂O foi estabilizada por LECERF et al. [73].

3.1.1.3 Transformações entre as fases

Muitas das objeções à presença de CdO no filme passivo estão baseadas na bem conhecida hidratação do CdO a Cd(OH)₂ em soluções alcalinas [51,53,59,73]. Ainda que esta reação seja termodinamicamente espontânea, não significa que seja instantânea, particularmente em álcali diluído. Quando o óxido é puro a hidratação é muito lenta, porém impurezas aceleram consideravelmente o processo [53].

A hidratação do óxido de cádmio por meio de uma solução de soda (NaOH) concentrada permite a preparação de γ -Cd(OH)₂ puro. A hidratação efetuada nas

mesmas condições por uma solução de potassa (KOH) conduz sistematicamente a uma mescla de β -Cd(OH)₂ e γ -Cd(OH)₂. A hidratação com uma solução saturada de LiOH conduz à fase β -Cd(OH)₂ [73]. Em álcalis diluído (0,1-3 M), o produto inicial de hidratação parece ser γ -Cd(OH)₂ [53].

Em soluções alcalinas concentradas (5-12 M KOH) a conversão de CdO a β -Cd(OH)₂ ocorre extensivamente após 5 minutos. Porém, estudos de raios X indicaram a presença de CdO não convertido mesmo após 24 h [53].

A fase γ -Cd(OH)₂, menos estável, tende a se transformar em β -Cd(OH)₂, principalmente com o aumento da temperatura, podendo corresponder a um intermediário cinético entre CdO e β -Cd(OH)₂ [51,53,59,62,70,71,73].

O fato de tanto CdO quanto γ -Cd(OH)₂ serem transformados em β -Cd(OH)₂ em soluções alcalinas indica que a solubilidade dos dois primeiros produtos é maior que do β -Cd(OH)₂ [55,62].

3.1.2 Mecanismos

Boa parte dos trabalhos estudando o comportamento eletroquímico do cádmio em soluções alcalinas dedica-se a identificar se a passivação do cádmio acontece por mecanismo de dissolução – precipitação ou reação em fase adsorvida (estado sólido) [20,21,51-57,59,62,63,65-67,70].

Essas propostas, em geral, oferecem uma boa primeira aproximação em uma curta faixa de condições experimentais. Nenhuma, porém, pode descrever dados de polarização obtidos para o cádmio em uma grande faixa de densidades de corrente, temperatura e composição do eletrólito, tanto antes quanto depois da passivação, mas especialmente durante a mesma. Parece que apenas um mecanismo combinado de estado sólido e dissolução – precipitação tem a flexibilidade necessária [53,55-57,59,62].

Uma forma utilizada para diferenciar entre os dois mecanismos é a presença ou não de espécies metálicas em solução. Porém, essa presença não permite a escolha

entre os mecanismos, visto que a espécie metálica pode vir tanto de uma primeira etapa de dissolução quanto da dissolução de um óxido ou hidróxido superficial formado a partir de uma reação em estado sólido ^[20].

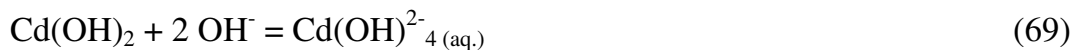
Já está bem estabelecido em literatura que o mecanismo de oxidação do cádmio em soluções alcalinas concentradas envolve a formação de espécies solúveis de cádmio ^[20,21,51,53,56,57,59,61-67,70], sendo que diversos autores detectaram sua presença por medidas com eletrodos de disco – anel. Os íons dissolvidos no meio alcalino a partir de eletrodos de cádmio foram identificados como $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ ou $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, não havendo uma conclusão definitiva a respeito de qual destas duas espécies é predominante ^[51,53,57,59,63,67,70]. Porém, espécies desse tipo são mais provavelmente resultado da dissolução do $\text{Cd}(\text{OH})_2$ do que íons intermediários dissolvidos previamente à precipitação do $\text{Cd}(\text{OH})_2$, uma vez que é improvável que três ou quatro hidroxilas ligantes possam reagir em uma só etapa. Assim, medidas de concentração de íons dissolvidos em estudos com eletrodos de disco – anel provavelmente detectaram a dissolução do filme já formado ^[57].

O critério utilizado por alguns autores ^[20,54,55,70] para a escolha entre os dois mecanismos foi considerar que, para uma reação em fase adsorvida, a velocidade de rotação do eletrodo de disco não influencia na concentração das espécies adsorvidas. Neste caso, as curvas voltamétricas são independentes da velocidade de rotação do eletrodo. Apesar de ser confirmada essa independência ^[20,54,55,70], consistente com o mecanismo de estado sólido, ela não garante a distinção entre os dois mecanismos, visto que uma velocidade de precipitação extremamente rápida pode produzir a mesma insensibilidade à variação na velocidade de rotação ^[53-55].

SAIDMAN et al. ^[56] também confirmaram a formação de espécies solúveis de cádmio em soluções de NaOH 1 mol/L por meio de medidas de voltametria com eletrodos rotatórios. Os experimentos indicaram a geração dessas espécies já em potenciais próximos porém mais negativos que o potencial do primeiro pico voltamétrico, correspondente ao estágio inicial da formação do filme anódico.

Também foram detectadas espécies solúveis de cádmio em potenciais altos positivos e dentro da faixa de potenciais dos picos principais de oxidação e de redução. Os autores concluíram que a reação anódica produz simultaneamente a formação de uma nova fase e o aparecimento de espécies solúveis de cádmio, sendo que a produção dessas últimas aumenta com a concentração de NaOH ^[56].

ISMAIL ^[63] sugere que a camada externa do filme passivo é dissolvida na região passiva através das seguintes reações químicas ^[63]:



WILL ^[67] estudou o mecanismo de oxidação do cádmio em soluções concentradas de KOH por eletrodo rotatório de disco-anel, visando estabelecer em que extensão as espécies solúveis cadmiato participam da formação do Cd(OH)₂ sólido e se a teoria de nucleação e crescimento pode ser aplicada para interpretar quantitativamente a reação de oxidação. O autor concluiu que, nas baixas velocidades de varreduras estudadas (1 mV/s), todo o Cd(OH)₂ foi precipitado a partir da solução, nada sendo originado por oxidação em estado sólido. O mecanismo proposto envolve a formação de cadmiato na superfície do eletrodo, seguida pela nucleação ocorrendo em paralelo com a difusão do cadmiato para o seio da solução ^[67].

Conclusivamente, pode-se considerar que, na oxidação do cádmio em meio alcalino, ocorre a dissolução – precipitação em paralelo com o mecanismo de estado sólido, sendo que a importância relativa desses mecanismos depende principalmente da concentração da solução. Há indícios de que o mecanismo de estado sólido predomine para soluções pouco concentradas (até 3 M), inclusive devido à pequena solubilidade do cádmio nessas condições, enquanto que em altas concentrações alcalinas a formação do filme seja precedida pela formação de íons metálicos em solução ^[53,55,56,62,63,65,66,68,71,72].

O mecanismo dos estágios iniciais da oxidação do cádmio em soluções alcalinas envolve ainda a questão de se os dois elétrons são transferidos

consecutivamente ou simultaneamente [51,53,56,57,64]. O primeiro mecanismo envolve a formação de um intermediário superficial Cd(I), provavelmente como CdOH adsorvido, permitindo que o filme cresça por um mecanismo em estado sólido [57]. Porém, é improvável que um átomo de cádmio presente na rede metálica como Cd²⁺ passe a Cd⁺ na superfície do metal para então voltar a Cd²⁺ no filme formado; inclusive porque, conforme já observado no item 3, a espécie Cd⁺ é bastante instável e ocorre na forma Cd₂²⁺. Portanto, a transferência de elétrons deve ser simultânea.

3.1.3 Comportamento teórico

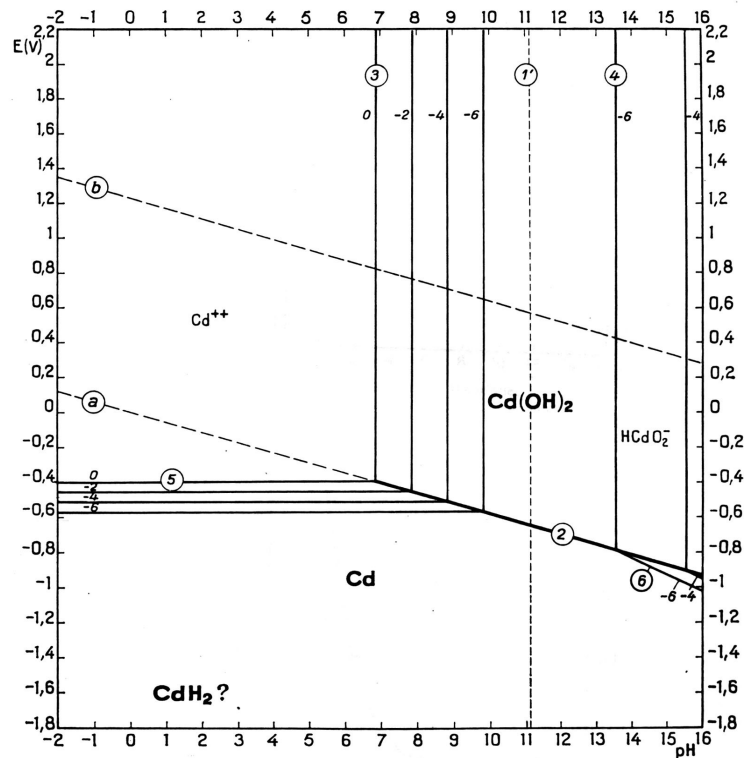


FIGURA 8. DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL – pH DO SISTEMA CÁDMIO – ÁGUA A 25 °C. E vs. ENH [12]

A Figura 8 mostra o diagrama de equilíbrio termodinâmico potencial – pH do sistema cádmio – água a 25 °C, onde estão representadas as formas teoricamente mais estáveis do cádmio nas diferentes situações de pH e potencial em que o sistema pode se encontrar [12]. Na elaboração do diagrama, POURBAIX [12] considera a existência de um hidróxido de cádmio “ativo” e um “inativo”, sendo o “inativo” o mais estável.

Na Figura 9 está apresentado o diagrama de corrosão do cádmio, traçado a partir do diagrama de equilíbrio termodinâmico da Figura 8, que indica quando o cádmio se encontra em situação de imunidade, corrosão e passivação. Considera-se que a corrosão está ocorrendo se a solubilidade da forma de cádmio mais estável for superior a 10^{-6} mol/L. Esses diagramas somente são válidos na ausência de substâncias que possam formar com o cádmio complexos solúveis ou sais insolúveis ^[12].

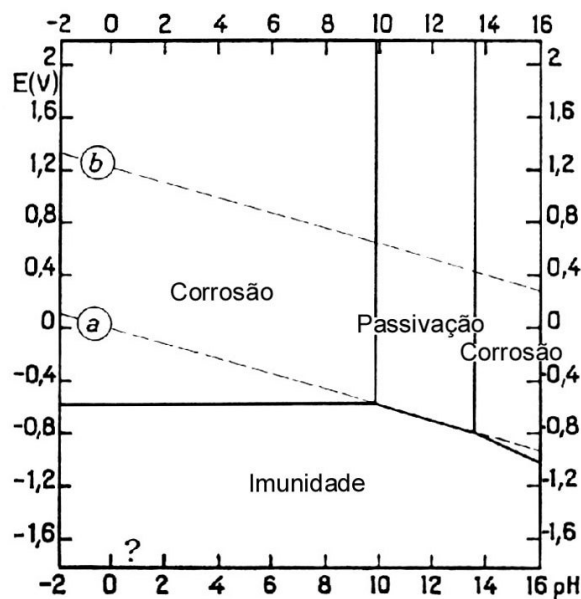


FIGURA 9. CIRCUNSTÂNCIAS TEÓRICAS DE CORROSÃO, IMUNIDADE E PASSIVAÇÃO DO CÁDMIO, A 25 °C. E vs. ENH ^[12]

Os diagramas apresentados na Figura 8 e na Figura 9 representam o comportamento esperado teoricamente para o cádmio em soluções de diferentes valores de pH. Nem sempre esse comportamento se concretiza na prática, visto que uma reação pode ser espontânea (termodinamicamente favorável) porém ter uma cinética muito lenta. Portanto, o comportamento deve ser avaliado experimentalmente.

A Figura 8 e a Figura 9 mostram que o limite superior do domínio de estabilidade do cádmio coincide praticamente com o limite inferior do domínio de estabilidade da água à pressão atmosférica. O cádmio é então considerado como o limite entre os metais nobres e não-nobres; ele é menos nobre que o chumbo, sensivelmente mais nobre que o zinco, ligeiramente mais nobre que o ferro ^[12].

Conforme a Figura 8 e a Figura 9, o cádmio deve ser corroído tanto nas soluções ácidas quanto nas soluções muito alcalinas, porém geralmente essa corrosão não é muito apreciável na ausência de substâncias oxidantes ou complexantes. Nestes casos, da mesma forma que o chumbo ou zinco, o cádmio se corrói apenas ligeiramente devido ao valor elevado do sobrepotencial do hidrogênio sobre o metal: para uma densidade de corrente de 1 A/dm^2 , o sobrepotencial é de $1,134 \text{ V}$ sobre o cádmio ^[12]. Porém, a despolarização do hidrogênio catódico devido ao oxigênio dissolvido em solução, para formar água, pode aumentar consideravelmente a velocidade de corrosão ^[84].

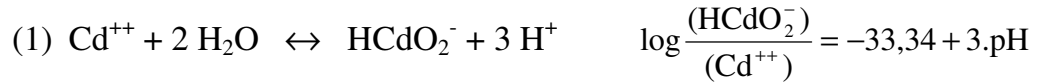
Em presença de soluções alcalinas, o cádmio pode se recobrir de um filme de hidróxido, sendo que, conforme a Figura 8 e a Figura 9, sua formação será particularmente facilitada na faixa de pH de 10 a 13. Este hidróxido, quando obtido por passivação anódica do metal, constitui uma camada protetora. O domínio de estabilidade do Cd(OH)_2 é então um domínio de passivação real, possuindo porém a desvantagem de ser relativamente estreito ^[12].

Por outro lado, a Figura 9 mostra que, na ausência de substâncias complexantes, pode-se proteger catodicamente o cádmio pela diminuição do potencial do eletrodo a valores abaixo de $-0,60 \text{ V}$ vs. ENH em solução ácida ou neutra, um potencial bastante próximo do potencial de proteção catódica do ferro. Conforme a Figura 8 e a Figura 9, a eletrodeposição do cádmio é geralmente bastante fácil ^[12].

De acordo com a termodinâmica, a oxidação do cádmio em meio ácido ou neutro provoca a formação do íon bivalente Cd^{2+} , que se transforma em Cd(OH)_2 com o aumento do pH da solução. A medida em que o pH se eleva, o hidróxido de cádmio se solubiliza na forma do íon bicadmiato HCdO_2^- que, segundo POURBAIX ^[12], deve ser a forma solúvel de cádmio predominante nos valores de pH superiores a 11,1. É em pH próximo a esse valor que o Cd(OH)_2 apresenta uma solubilidade mínima. O hidróxido é então solúvel em meio ácido e em meio bastante alcalino ^[12].

A Figura 10 mostra a influência do pH sobre a solubilidade dos óxidos de

cádmio anidro e hidratados, a 25 °C, traçado com o auxílio das seguintes equações ^[12]:



(1') $\text{Cd}^{++} / \text{HCdO}_2^-$ $\text{pH} = 11,11$ (limite relativo dos domínios de predominância dos corpos dissolvidos)

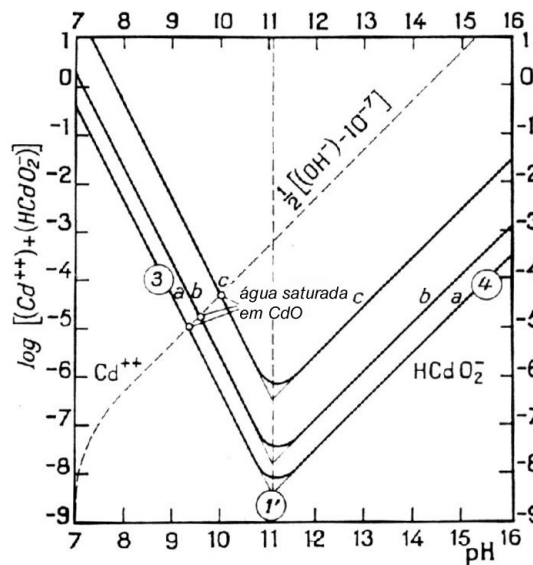
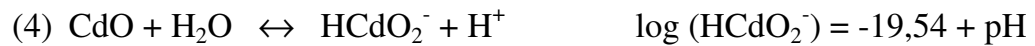
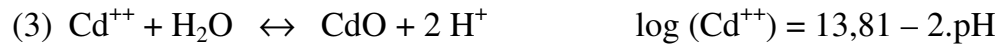


FIGURA 10. INFLUÊNCIA DO pH SOBRE A SOLUBILIDADE DO CÁDMIO, A 25 °C. (a, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ “INATIVO”; b, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ “ATIVO”; c, CdO ANIDRO) ^[12]

Segundo a Figura 10, as características da água saturada nas diferentes variedades de hidróxido e óxido de cádmio estão representadas na Tabela 2 ^[12].

TABELA 2. CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA SATURADA NAS DIFERENTES VARIEDADES DE HIDRÓXIDO E ÓXIDO DE CÁDMIO ^[12].

	pH	$\log (\text{Cd}^{++})$	mg Cd/l
$\text{Cd}(\text{OH})_2$ “inativo”	9,40	- 4,95	1,26
$\text{Cd}(\text{OH})_2$ “ativo”	9,55	- 4,75	2,00
CdO anidro	10,00	- 4,30	5,63

Objetivando confirmar as informações teóricas obtidas por POURBAIX ^[12], TOMLINSON e WARDLE ^[84] estudaram a dissolução do cádmio em soluções de valores de pH de 1 a 15, utilizando testes de imersão simples em HCl e NaOH. Os

resultados estão apresentados na Figura 11, juntamente com resultados obtidos anteriormente por outros pesquisadores. Foram encontradas três regiões aproximadas na curva de corrosão: altas taxas de dissolução em soluções ácidas, altas taxas de dissolução em soluções alcalinas de pH maior que 12 e uma região intermediária de baixas taxas de dissolução com um mínimo assimétrico em pH 12 ^[84].

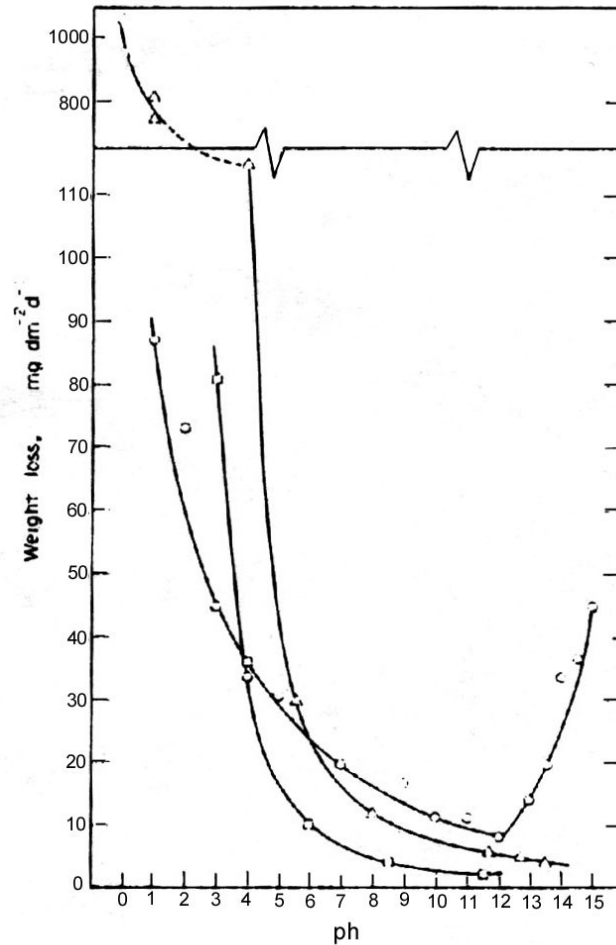


FIGURA 11. INFLUÊNCIA DO pH NA VELOCIDADE DE CORROSÃO DO CÁDMIO.
(○ RESULTADO DE TOMLINSON *ET AL*; □ SHATALOV; △ ROETHELI *ET AL.*) ^[84]

A região intermediária de baixa velocidade de corrosão é devido à passivação por $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Segundo TOMLINSON e WARDLE ^[84], a faixa de passivação parece ser maior que a esperada a partir das condições teóricas para a passividade (Figura 9) e, ainda que a velocidade de corrosão nesta faixa seja pequena, pode não ser desprezível em algumas aplicações. O mínimo na curva corresponde aproximadamente

ao pH no qual a solubilidade do $\text{Cd}(\text{OH})_2$ é mínima (vide Figura 8 e Figura 10^[12])^[84].

Com esses resultados, TOMLINSON e WARDLE^[84] comprovaram experimentalmente o aumento da dissolução do cádmio em soluções altamente alcalinas, devido à predominância de íons bicadmito solúveis HCdO_2^- . É então observado que a corrosão prática do cádmio segue as condições teóricas para corrosão mesmo nas soluções altamente alcalinas estabelecidas na Figura 8^[84].

3.1.4 Comportamento experimental

Há diversos trabalhos em literatura que analisam o comportamento eletroquímico do cádmio em soluções alcalinas (NaOH , KOH e LiOH) em concentrações de 0,01 a 10 mol/L, à temperatura ambiente^[20,21,54-58,61-68,70,71], por técnicas potenciodinâmicas, galvanostáticas, potenciostáticas e também por espectroscopia de impedância eletroquímica.

A seguir, será apresentado um levantamento de dados obtidos por diversos autores utilizando as diferentes técnicas eletroquímicas. Foi dada maior ênfase às técnicas voltamétricas, galvanostáticas e de impedância, pois são as técnicas utilizadas no desenvolvimento experimental deste trabalho de tese.

3.1.4.1 Técnicas potenciodinâmicas

Em geral, os trabalhos que utilizam voltametria cíclica consideram para análise o ciclo estabilizado. Porém, os dados assim obtidos trazem informações de um filme formado a partir de um metal eletro-reduzido e não a partir do metal base. Além disso, analisando-se o ciclo estabilizado, não há como garantir que o filme está crescendo a partir de uma superfície semelhante em diferentes experimentos (diferentes velocidades de varredura, por exemplo), o que dificulta a comparação dos dados obtidos em cada experimento.

A resposta voltamétrica do cádmio em soluções alcalinas é bastante

complexa, tendo diversos picos de redução desde o potencial reversível Cd/Cd(OH)₂ até potenciais na região de formação de hidrogênio. Essa resposta é influenciada pelo pH (concentração) da solução, pela velocidade de varredura, pelos limites de potenciais utilizados, pelas condições hidrodinâmicas e pela composição (cátion) do eletrólito [20,54-56,61-63,67].

Em NaOH 1 mol/L, SIMIC e AHLBERG [55] obtiveram um potencial de circuito aberto do eletrodo de cádmio recém polido de $-1,03 \pm 0,01$ V vs. SCE. Na Figura 12 está apresentado o voltamograma estabilizado do cádmio em solução 1 mol/L de NaOH, obtido por SIMIC e AHLBERG [55,62] para a velocidade de 100 mV/s. Podem ser observados 3 picos anódicos: I, I' (ombro à esquerda de I) e II; e 6 picos catódicos (III, III', IV, V, VI, VII). A resposta é bastante complexa, mas o processo é considerado reversível pelos autores, visto que as cargas anódica e catódica totais encontradas por eles são iguais [55,62].

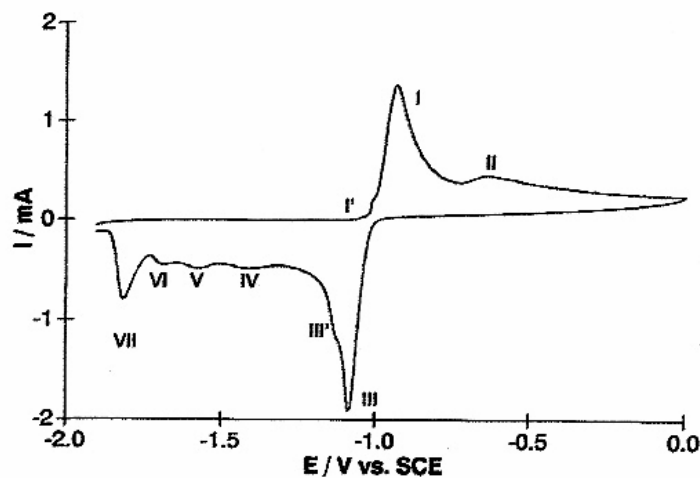


FIGURA 12. VOLTAMOGRAMA ESTABILIZADO DE ELETRODO DE CÁDMIO METÁLICO ESTACIONÁRIO OBTIDO EM NaOH 1 MOL/L ENTRE 0 E $-1,9$ V vs. ECS; $v = 100$ mV.s⁻¹ [62]

Em trabalhos anteriores, VILCHE e colaboradores [56,65,66] obtiveram um comportamento de oxidação semelhante (vide Figura 13), porém com diferenças consideráveis na varredura de redução, onde apenas dois picos foram encontrados. Na varredura positiva, a corrente anódica iniciou em um potencial próximo ao potencial do eletrodo reversível Cd/Cd(OH)₂ e pelo menos dois picos anódicos (I e II) foram

observados em potenciais mais positivos. A varredura de retorno exibiu dois picos de corrente catódicos (III e IV) e uma contribuição líquida de corrente catódica em potenciais mais negativos que $-1,1$ V vs. ENH ^[66].

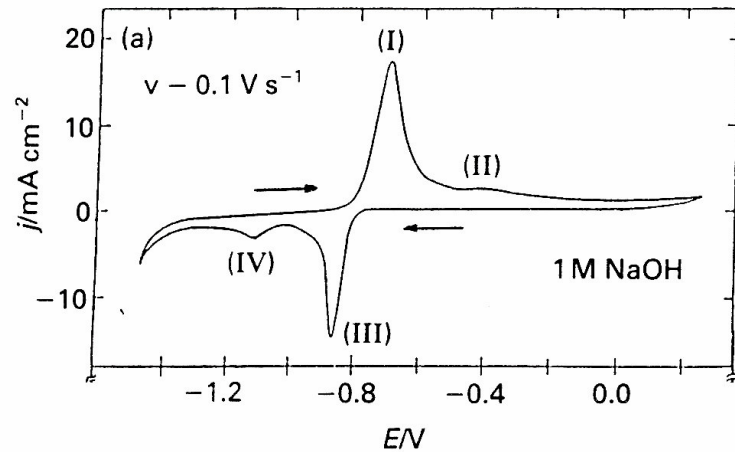


FIGURA 13. VOLTAMOGRAMA ESTABILIZADO DE ELETRODO DE CÁDMIO METÁLICO ESTACIONÁRIO OBTIDO EM NaOH 1 MOL/L ENTRE 0,24 E $-1,46$ V vs. ENH; $v = 100$ mV.s⁻¹ ^[56,65,66]

Segundo SIMIC e AHLBERG ^[55], a razão dessa discrepância provavelmente é que a varredura foi invertida antes que os potenciais dos últimos quatro picos fossem alcançados e que a formação de hidrogênio iniciou em potenciais maiores, isto é, aproximadamente $-1,4$ V vs. ENH em NaOH 1 mol/L (conforme Figura 13) ^[55].

A pureza do eletrólito também pode ser responsável por diferenças na resposta voltamétrica. Segundo SIMIC e AHLBERG ^[55], quando eletrólitos supra puros são utilizados, os picos são melhor separados e a formação de hidrogênio é reduzida, comparado com quando eletrólitos pró análise são utilizados. É bem conhecido que impurezas de metais de transição no eletrólito podem catalisar a formação de hidrogênio ^[55].

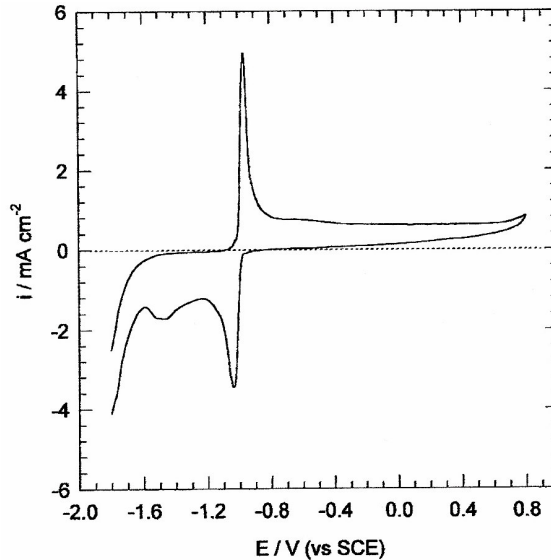


FIGURA 14. CURVA POTENCIODINÂMICA PARA O CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L. VELOCIDADE DE VARREDURA DE 10 mV.s⁻¹ [63]

ISMAIL [63] também estudou o comportamento eletroquímico do cádmio em NaOH 1 mol/L por voltametria cíclica. Uma curva potenciodinâmica obtida a 10 mV/s em NaOH 1 mol/L após polarização inicial do eletrodo em -1,8 V vs. SCE por aproximadamente 5 minutos está mostrada na Figura 14. A varredura de potenciais foi iniciada em -1,8 V vs. SCE, onde uma corrente catódica considerável foi observada devido à formação de hidrogênio (HER). Após o início da varredura positiva, a densidade de corrente catódica diminuiu rapidamente à medida que o potencial ficou menos negativo. Há então uma região, antes da transição da região ativa para dissolução metálica, onde a densidade de corrente manteve-se constante com o potencial. Segundo o autor, esse platô é muito provavelmente devido à formação de espécies adsorvidas tais como $\text{Cd}(\text{OH})_{\text{ads}}^-$ e/ou $\text{Cd}(\text{OH})_{\text{ads}}$ na superfície do eletrodo via as reações [63]:



Essa camada adsorvida impede tanto a reação de formação de hidrogênio (HER) quanto a dissolução anódica do metal, levando ao impedimento à passagem de corrente observado. Em outras palavras, o metal adquire um tipo de passividade, pré-

passivação, devido à formação da camada de espécies intermediárias adsorvidas ^[63].

A espécie $\text{Cd(OH)}_{\text{ads}}$ e/ou $\text{Cd(OH)}_{\text{ads}}^-$ é um intermediário adsorvido tanto para a dissolução ativa quanto para a passivação. Na região ativa anódica, o cádmio passa à solução como íons Cd^{2+} e a densidade de corrente cresce rapidamente com o potencial até que alcança um valor máximo. A presença do pico anódico pode ser atribuída a um processo de dissolução seguido por um processo de passivação. Segue-se então uma faixa passiva relativamente grande, estendendo-se por mais de 1,4 V, de aproximadamente $-0,7$ a $+0,7$ V vs. SCE ^[63].

Um pequeno pico anódico foi observado em aproximadamente $-0,6$ V vs. SCE, que pode ser atribuído à dissolução do cádmio através do filme passivo e ao crescimento concomitante de uma camada passiva sobre o metal. Outra alternativa é que seja resultado da dissolução do metal e do envelhecimento do filme passivo. Em geral, a corrente anódica medida pode ser atribuída ao crescimento do filme passivo, dissolução metálica através do filme passivo e reforma do filme passivo ^[63].

3.1.4.1.1 Influência do pH

A Figura 15 mostra os resultados experimentais obtidos por VILCHE e colaboradores ^[56,65,66] para eletrodos de Cd em diferentes concentrações de NaOH (0,01 a 1 mol/L). Enquanto os voltamogramas em $v = 100$ mV/s entre $E_{s,c} = -1,46$ V e $E_{s,a} = 0,24$ V vs. ENH para concentrações 0,1 e 1 mol/L mostram dois picos anódicos (I e II) e dois picos catódicos (III e IV), o voltamograma do cádmio em NaOH 0,01 mol/L mostra dois picos anódicos principais (I e II), um pico catódico (III) e uma corrente catódica líquida que se estende de $-1,1$ V vs. ENH a potenciais mais negativos ^[56,60,65,66].

As contribuições relativas dos picos I e III quando comparados com II e IV diminuem consideravelmente quando o pH da solução diminui. De qualquer forma, em todos os casos o início tanto da formação quanto da redução da camada está bastante

próximo do potencial de equilíbrio do par redox Cd-Cd(OH)₂ no pH da solução ($E^\circ/V = 0,015 - 0,06$ pH). Além disso, para 0,01 mol/L NaOH a razão entre as cargas voltamétricas globais anódica e catódica aproxima-se de 1, porém essa relação aumenta com a concentração de NaOH ^[56,65].

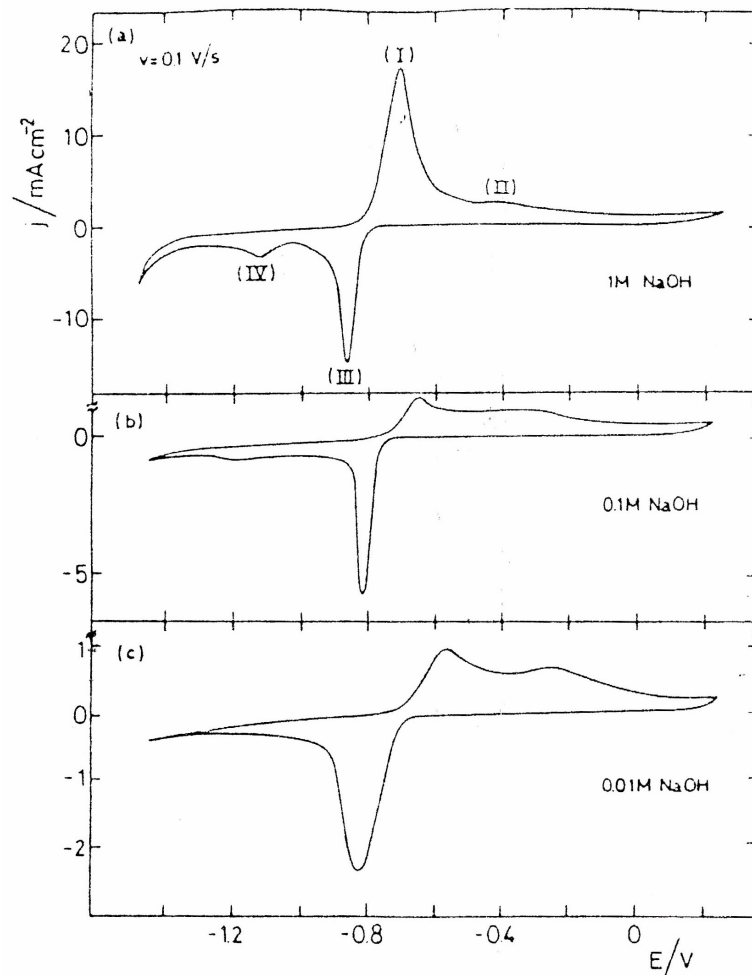


FIGURA 15. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NaOH NOS VOLTAMOGRAMAS ESTABILIZADOS, $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_{S,C} = -1,46 \text{ V}$, $E_{S,A} = 0,24 \text{ V}$. (a) NaOH 1 MOL/L; (b) NaOH 0,1 MOL/L; (c) NaOH 0,01 MOL/L. E vs. ENH ^[56]

O potencial associado ao processo anódico e sua dependência em relação à concentração de NaOH corresponde à reação ^[56]:

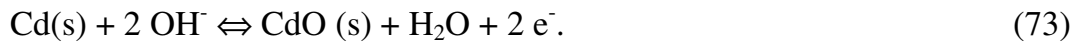


O potencial de equilíbrio da reação (72) a 25 °C é $-0,824 \text{ V vs. ENH}$ ^[77].

Segundo SAIDMAN et al. ^[56], a reação (72), conforme esperado pela sua aplicação em

eletrodos de cádmio em células e baterias, comporta-se como uma reação reversível.

A observação de potenciais de equilíbrio relacionados a diferentes reações de cádmio em soluções aquosas (Tabela 3) mostra que a formação de CdO conforme ^[56]:



é apenas 41 mV mais positiva que a reação (72). Além disso, quanto maior o pH da solução, os potenciais das reações que geram espécies solúveis de cádmio (reações (74) e (75), vide Tabela 3) tornam-se próximos aos das reações (72) e (73). Portanto, do ponto de vista termodinâmico, a formação de espécies solúveis, bem como a formação das fases sólidas Cd(OH)₂ e CdO, podem acontecer dentro da faixa de potenciais do pico I ^[56].

TABELA 3. POTENCIAIS PADRÃO DE REDUÇÃO E POTENCIAIS DE EQUILÍBRIO EM pH 12 PARA REAÇÕES DE ELETRODO DE CÁDMIO A 25 °C. E vs. ENH ^[77].

Reação	E° (V)	E _{pH=12} (V)
(67) Cd(OH) ₂ (s) + 2 e ⁻ ⇌ Cd + 2 OH ⁻	-0,824	-0,706
(66) CdO (s) + H ₂ O + 2 e ⁻ ⇌ Cd + 2 OH ⁻	-0,783	-0,665
(74) Cd(OH) ₃ ⁻ + 2 e ⁻ ⇌ Cd + 3 OH ⁻	-0,668	-0,668*
(75) Cd(OH) ₄ ²⁻ + 2 e ⁻ ⇌ Cd + 4 OH ⁻	-0,670	-0,620*
(76) Cd ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Cd	-0,402	-0,705*

* calculadas para condição de saturação de Cd(OH)₂.

A participação das reações (74) e (75) – dissolução do cádmio – permanece até o potencial onde a camada anódica adquire as características de um filme passivo ^[51,53], provavelmente devido a uma drástica queda no seu conteúdo de água por desprotonação eletroquímica. Essa explicação é também coerente com o fato de que, em baixas concentrações de NaOH, há uma faixa de potenciais intermediária onde a formação de espécies solúveis de cádmio alcança um valor máximo ^[56].

A partir dos dados voltamétricos, SAIDMAN et al. ^[56] concluem que a formação de espécies solúveis de cádmio na reação anódica global torna-se comparativamente menor que a formação da camada anódica à medida que a concentração de NaOH diminui. Portanto, parece que os resultados obtidos em menores concentrações de NaOH geram as informações mais confiáveis relacionadas à

formação da camada anódica propriamente dita ^[56].

Efetuada medidas de voltametria cíclica do cádmio em NaOH 0,1 mol/L, SIMIC e AHLBERG ^[55,62] também encontraram um número menor de picos de redução em relação às medidas em NaOH 1 mol/L, conforme visto na Figura 16 ^[62].

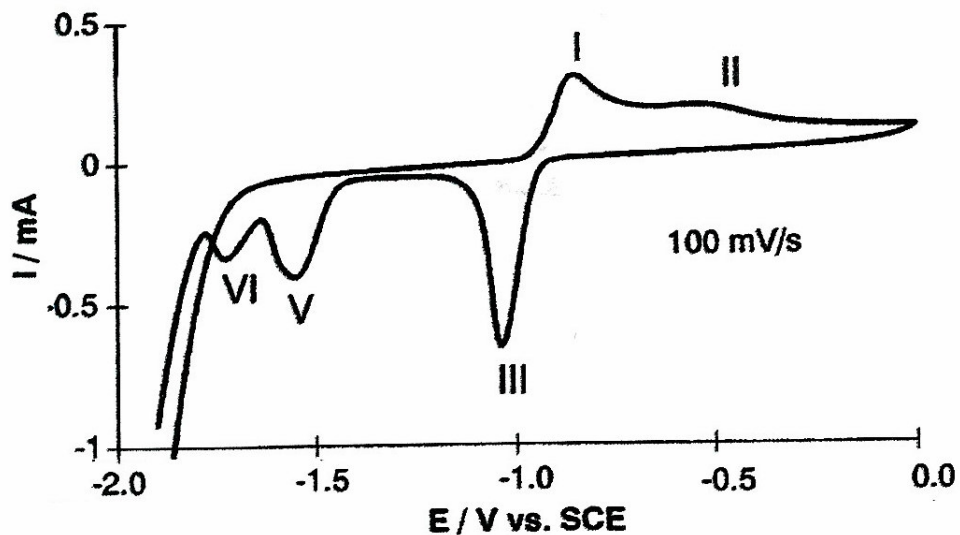


FIGURA 16. VOLTAMOGRAMAS DE ELETRODO PLANO DE CÁDMIO EM NaOH 0,1 MOL/L NA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_{S,C} = -1,9 \text{ V}$, $E_{S,A} = 0 \text{ V}$ ^[62]

SIMIC e AHLBERG ^[62] obtiveram um potencial de circuito aberto do eletrodo de cádmio recém polido em solução 0,1 mol/L de NaOH de $-0,95 \pm 0,03 \text{ V}$ vs. SCE, correspondendo ao potencial de equilíbrio para $\text{Cd}/\text{Cd}(\text{OH})_2$. Por voltametria, dois picos anódicos (I e II) e três catódicos (III, V e VI) puderam ser vistos. Comparando-se esses resultados ao obtido na Figura 12 (NaOH 1 mol/L), a principal diferença observada é a ausência dos picos IV e VII no eletrólito 0,1 mol/L. Segundo os autores, o pico IV corresponde à fase γ -, que está ausente no eletrólito diluído (vide item 3.1.4.1.5 deste trabalho), e o pico VII está escondido pela reação de formação de hidrogênio. Ainda, os tamanhos relativos dos picos I e II foram alterados, sendo que o pico II aumenta relativamente quando a concentração diminui. O comportamento geral está de acordo com os resultados obtidos por VILCHE e colaboradores ^[56,62,65,66].

Segundo SIMIC e AHLBERG ^[62], o menor tamanho relativo do pico I em relação ao pico II na concentração 0,1 mol/L está provavelmente relacionado à menor

solubilidade do $\text{Cd}(\text{OH})_2$ nessas condições quando comparada à solubilidade em concentrações maiores. Conforme comentado nos itens 3.1.1.2 e 3.1.3, a solubilidade do $\text{Cd}(\text{OH})_2$ em NaOH atinge um mínimo em uma concentração alcalina de 0,05-0,1 mol/L. O pico II corresponde à posterior oxidação do cádmio através do filme de óxido/hidróxido ^[20,56]. Os autores sugerem que, em uma concentração de 0,1 mol/L, a camada de hidróxido formada no pico I é mais estreita que para maiores concentrações e portanto posterior oxidação do metal abaixo pode ocorrer mais prontamente quando o potencial é levado a um valor mais positivo. Isso é embasado também pela ausência do pico II em soluções 7 mol/L, onde a camada de hidróxido é mais espessa ^[62].

Comparando-se a Figura 12 (cádmio em NaOH 1 mol/L) com a Figura 16 (cádmio em NaOH 0,1 mol/L), observa-se que a altura do pico I na solução mais concentrada é aproximadamente igual a 5 vezes a altura do pico I na solução menos concentrada. A diferença que entre os tamanhos relativos dos picos I e II nas duas soluções de trabalho pode então ser explicada da seguinte maneira: a maior passagem de corrente no pico I na solução mais concentrada permite a formação de um filme bem mais espesso, apesar de mais defeituoso, dificultando mais a oxidação posterior que no caso da solução menos concentrada. Dessa forma, muito provavelmente as diferenças encontradas não são devidas a diferenças de solubilidade e sim a diferenças de espessura dos filmes formados nos diferentes meios.

DUHIREL et al. ^[20] também estudaram o comportamento eletroquímico do cádmio em soluções alcalinas por voltametria cíclica, encontrando resultados similares para KOH e NaOH . Em KOH 0,1 mol/L, o voltamograma estabilizado obtido foi semelhante ao já descrito ^[55,56,60,62,63,65,66], conforme pode ser visto na Figura 17: a parte da curva correspondente à variação positiva do potencial compõe-se de dois picos de oxidação A e B, separados por uma região de corrente constante, não nula. A corrente residual em potenciais anódicos também não é nula, o que, para os autores, indica claramente que a passivação não é completa no sistema estudado, havendo uma liberação parcial dos sítios oxidados. Na variação negativa, observa-se um pico de

redução principal C seguido de um pico mal definido D. Quando a solução é agitada, nenhuma modificação significativa é observada, que leva os autores a concluírem que a oxidação do cádmio nestas condições de trabalho acontece por reação em estado sólido e não por dissolução-precipitação ^[20].

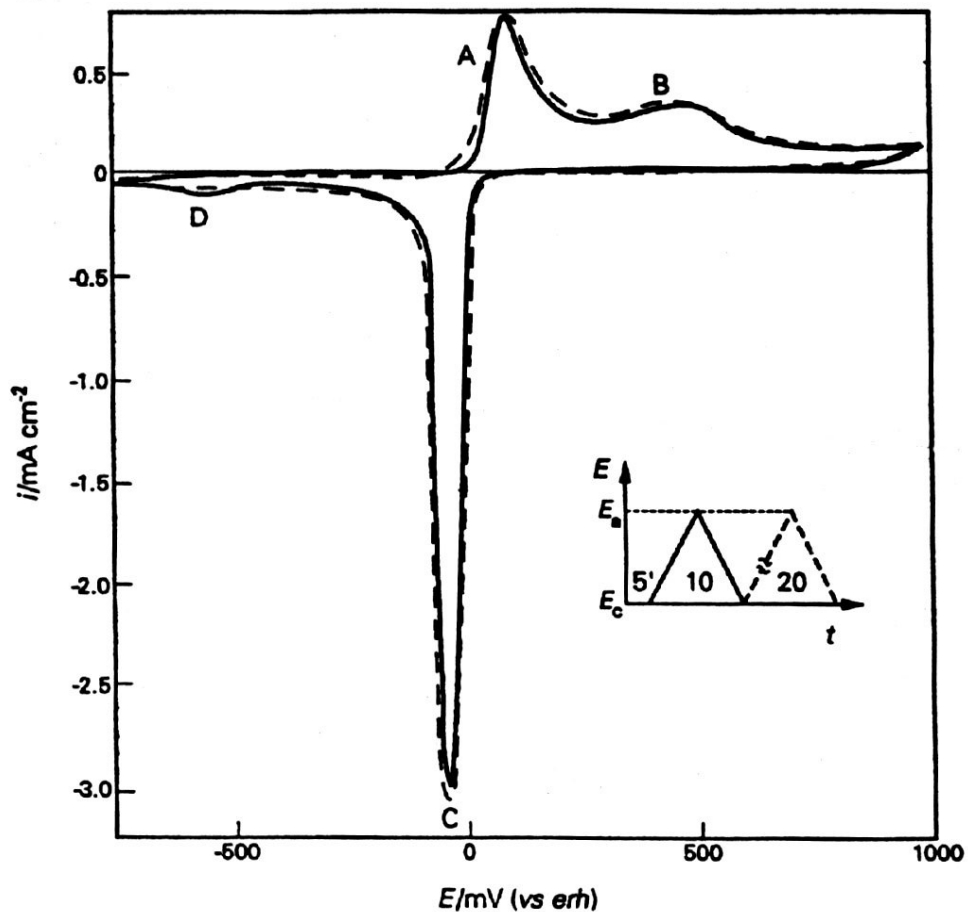


FIGURA 17. VOLTAMOGRAMA ESTABILIZADO DE ELETRODO DE CÁDMIO EM KOH 0,1 MOL/L; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v = 50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $E_C = -740\text{ mV}$; $E_A = 1000\text{ mV}$; (—) SOLUÇÃO NÃO AGITADA; (----) SOLUÇÃO AGITADA. EM DETALHE: PROGRAMA DE POTENCIAIS UTILIZADO INDICANDO O TEMPO DE PERMANÊNCIA EM E_C (5 MINUTOS) E O NÚMERO DE CICLOS MEDIDOS ^[20]

DUHIREL et al. ^[20] também encontraram que o aumento da concentração de íons OH^- influencia as características corrente-tensão dos diferentes picos, especialmente do pico A. Para este pico, a intensidade varia linearmente para as concentrações em OH^- de 0,1 a 10 mol/L, o que é coerente, visto que a quantidade de óxido, ou hidróxido, formado na oxidação anódica é proporcional à concentração de

íons OH^- . Os ânions hidroxila têm um papel essencial e é provável que a oxidação se efetue por intermédio dos OH^- adsorvidos à superfície do eletrodo. Para os autores, a adsorção dos íons OH^- provocaria um bloqueio progressivo da superfície ativa do eletrodo e a passivação do mesmo, pela formação de uma variedade alotrópica de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ antes do CdO [20].

3.1.4.1.2 Influência da velocidade de varredura

A Figura 18 mostra que, em NaOH 0,1 mol/L, o tamanho relativo do pico I em relação ao pico II aumenta com a diminuição da velocidade de varredura de potenciais e em 1 mV/s o pico II é praticamente ausente. O mesmo comportamento é observado em NaOH 1 mol/L. Durante a varredura em baixas velocidades, há tempo suficiente para a formação de um filme espesso já no potencial do pico I, e conseqüentemente a oxidação no pico II é obstruída e menos pronunciada. Também há tempo para o estabelecimento das condições de equilíbrio, onde a camada de hidróxido inicialmente formada reorganiza-se para uma configuração mais estável. Para velocidades de varreduras maiores, o pico I é mais largo e posterior oxidação pode ser associada à desidratação do hidróxido formado inicialmente, descobrindo assim parte da superfície [55,62].

Termodinamicamente, o principal pico de redução (III) pode envolver tanto a redução de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ quanto de CdO . Em NaOH 0,1 mol/L (Figura 18), o pico III torna-se mais estreito com a diminuição da velocidade de varredura e em 1 mV.s⁻¹ ele se separa em dois [62]. O mesmo comportamento foi descrito em NaOH 0,01 mol/L [56] e 1 mol/L [55], onde um pico catódico adicional pode ser observado em 30-40 mV mais positivos que o pico III. Este pequeno pico pode ser relacionado à redução do CdO . A carga é de aproximadamente 2 mC, que corresponde a aproximadamente 4-5 camadas de CdO [55]. BARNARD et al. [54], CASEY e GARDNER [59] e WANEES et al. [69] também fazem menção à existência deste pico.

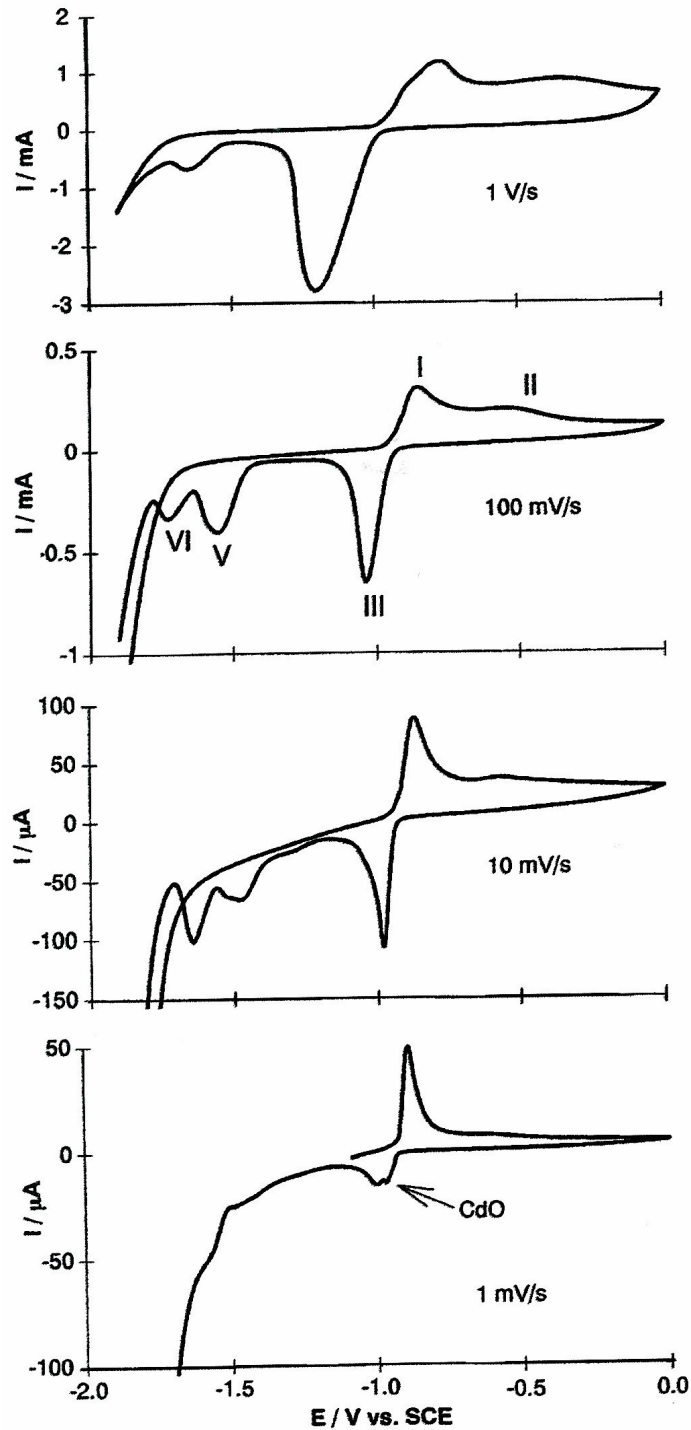


FIGURA 18. VOLTAMOGRAMAS DE ELETRODO PLANO DE CÁDMIO EM NaOH 0,1 MOL/L EM 4 VELOCIDADES DE VARREDURA, 1000, 100, 10 E $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_{S,C} = -1,9 \text{ V}$, $E_{S,A} = 0 \text{ V}$. A PRIMEIRA PARTE DA VARREDURA POSITIVA EM $v = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ FOI EXCLUÍDA PARA MELHORAR A CLAREZA DA FIGURA, VISTO QUE SE SOBREPÕE À CORRENTE DE REDUÇÃO ^[62]

Em $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, o pico VI é difícil de ser observado, devido à formação simultânea de hidrogênio ^[62].

3.1.4.1.3 Dependência dos limites de potenciais

SAIDMAN et al. ^[56] efetuaram medidas voltamétricas variando o potencial superior de reversão da varredura ($E_{s,a}$). Fixando esse potencial na faixa de potenciais do pico I ($E_{p,1}$), eles observaram em NaOH 0,01 mol/L que o pico III separa-se em componentes III' e III'', conforme Figura 19, sendo que o componente III' é aumentado em baixas velocidades de varredura ^[56].

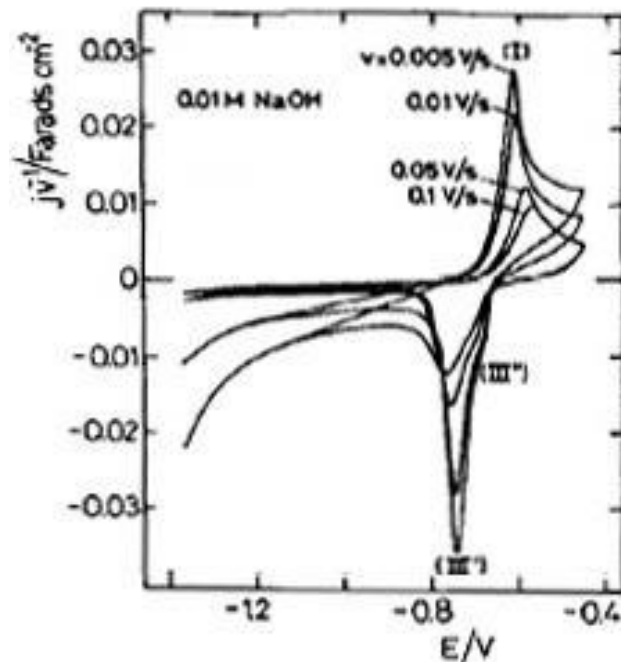


FIGURA 19. GRÁFICOS jv^{-1} vs. E DE VOLTAMOGRAMAS ESTABILIZADOS OBTIDOS EM NaOH 0,01 MOL/L, EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA, $E_{s,c} = -1,36$ V, $E_{s,a} = -0,46$ V vs. ENH ^[56]

A multiplicidade de picos catódicos torna-se mais clara em NaOH 1 mol/L (Figura 20), onde parece que o produto anódico inicialmente formado é reduzido na faixa de potenciais do pico III''. A porção inicial da varredura de retorno, incluindo a contribuição III'', obedece uma relação corrente/ potencial aproximadamente linear. Isso não é mais observado para $E_{s,a}$ próximo ou maior que o potencial do pico II ($E_{p,2}$). De forma inversa, o processo anódico inicial em NaOH 0,01 mol/L gera um produto cuja redução é principalmente associada ao pico III', enquanto que o produto anódico

relacionado ao processo de redução no pico III'' é aparentemente formado quando $E_{s,a}$ ultrapassa $E_{p,1}$. Esses resultados são também consistentes com a formação de espécies solúveis de cádmio simultaneamente com a camada anódica de hidróxido de cádmio, em potenciais mais positivos que $E_{p,1}$ [56].

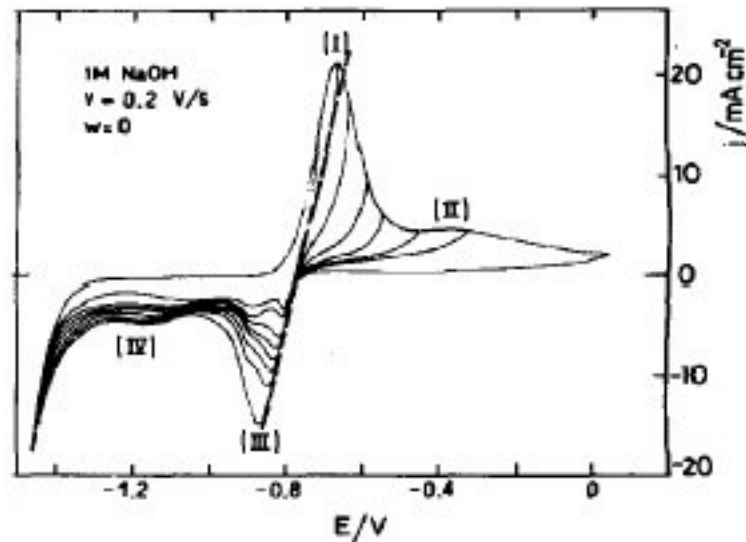


FIGURA 20. INFLUÊNCIA DO AUMENTO DE $E_{s,A}$ NOS VOLTAMOGRAMAS ESTABILIZADOS OBTIDOS EM NaOH 1 MOL/L, $v = 0,1$ V/s, $E_{s,C} = -1,46$ V vs. ENH [56]

A relação complementar entre picos anódicos e catódicos pode ser estabelecida mais claramente em baixas concentrações de NaOH sob agitação e baixa velocidade de varredura, aumentando $E_{s,a}$ a medida em que um voltamograma razoavelmente estável é atingido. Assim, para NaOH 0,01 mol/L, os autores concluem que pico IV é relacionado às pequenas contribuições de II'' e III''', e o pico I' é diretamente relacionado ao pico III' [56].

A dependência do potencial de retorno foi também investigada por SIMIC e AHLBERG [55] em NaOH 1 mol/L em $v = 100$ mV/s. Os autores concluíram que o processo no pico II não influencia marcadamente o comportamento voltamétrico. Ainda que o potencial seja invertido no início do pico I, há ainda 2 picos na varredura reversa (III e III'). A relação de carga voltamétrica global Q_a/Q_c aproxima-se de 1 em todos os experimentos [55].

DUHIREL et al ^[20] estudaram a influência da variação dos limites de potenciais sobre a carga gerada na varredura positiva e a carga gerada na varredura negativa do voltamograma estabilizado e encontraram que, variando-se o limite superior E_a porém mantendo-se o limite inferior E_c , as características densidade de corrente – potencial se modificam ^[20].

O cálculo das cargas mostra o crescimento da camada de óxido, bem como uma variação no mecanismo no ponto de coordenadas (190 mV vs. ENH; 1,9 mC/cm²), entre picos A e B (vide Figura 17), sendo que até este ponto o rendimento faradaico é de 100%, e a partir daí ele diminui. Esse ponto de mudança corresponde à formação de uma monocamada de hidróxido de cádmio, sendo uma reação reversível; a partir deste potencial, opera-se uma mudança no mecanismo, influenciando o rendimento faradaico global, que passa a ser inferior à unidade ^[20].

3.1.4.1.4 Influência das condições hidrodinâmicas

SIMIC e AHLBERG ^[55] obtiveram uma resposta voltamétrica consideravelmente influenciada pelas condições hidrodinâmicas em soluções alcalinas 1 mol/L (KOH, NaOH e LiOH). Um leve aumento da corrente de oxidação foi observado no primeiro ciclo, porém o voltamograma estabilizado possuiu a mesma aparência de um eletrodo estacionário, levando os autores a concluir que a reação acontece na superfície ou tão próxima da mesma que as forças hidrodinâmicas não influenciam na concentração ^[55]. BARNARD et al. ^[54], DUHIREL et al. ^[20] e ARMSTRONG e WEST ^[70], efetuando também medidas com eletrodo rotatório, observaram que as condições hidrodinâmicas não influenciaram a oxidação anódica do cádmio.

SAIDMAN et al ^[56] propõem um modelo de reações onde a contribuição relativa de cada reação, bem como a possibilidade de formação de diferentes produtos, são determinadas pela concentração de íons OH⁻ na interface. Segundo este modelo, a

influência da agitação no processo anódico global deve ser desprezível se o transporte dos íons OH⁻ refere-se principalmente à difusão através da camada anódica [56].

3.1.4.1.5 Influência do cátion do eletrólito

SIMIC e AHLBERG [55,62] estudaram a influência dos diferentes cátions do eletrólito (Na⁺, K⁺ e Li⁺) na resposta voltamétrica (voltamograma estabilizado) e no filme formado, por medidas *ex-situ* de difração de raios X e espectroscopia no infravermelho [55,62].

As respostas voltamétricas em LiOH, NaOH e KOH 0,1 mol/L são bastante semelhantes, sendo o β -Cd(OH)₂ o único produto detectado no filme [62]. Mesmo em solução alcalina mais concentrada, onde é detectada uma diferença de composição da camada por análise superficial, a resposta voltamétrica mostra semelhanças para os diferentes eletrólitos utilizados. Em LiOH 1 mol/L, o comportamento voltamétrico assemelha-se ao em soluções 0,1 mol/L, e em ambos os casos β -Cd(OH)₂ é o único produto detectado na superfície. Em NaOH e KOH 1 mol/L, um comportamento voltamétrico mais complexo foi observado e ambos β -Cd(OH)₂ e γ -Cd(OH)₂ foram detectados [55]. O comportamento anódico é aproximadamente o mesmo nos três eletrólitos 1 mol/L, enquanto que o comportamento catódico depende do cátion. Em KOH, é observado o mesmo número de picos de redução que em NaOH, mas o tamanho relativo dos picos catódicos difere. Pico IV e pico VII são aumentados às custas do pico V e VI. Em LiOH são observados menos picos de redução, com o principal localizado próximo à região de formação de hidrogênio. Há uma clara dependência da natureza do cátion do eletrólito [55], provavelmente relacionada ao tamanho do mesmo.

Para soluções alcalinas altamente concentradas, o comportamento voltamétrico foi independente da composição da camada superficial. Para os autores, a razão para isso é que a dissolução da camada precede sua redução. O principal produto

de oxidação formado durante a voltametria do cádmio em 7 mol/L NaOH foi γ -Cd(OH)₂, enquanto que β -Cd(OH)₂ é o principal produto nos outros eletrólitos [62].

Assim, para concentrações nas quais o mecanismo em estado sólido é dominante, uma clara relação entre o comportamento voltamétrico e a natureza do produto superficial está evidente [62].

Objetivando relacionar alguns dos picos aos diferentes produtos de oxidação, a redução de substâncias puras (β -Cd(OH)₂, γ -Cd(OH)₂ e CdO) foi estudada pela técnica de eletrodo eletroativo de pasta de carbono (CPEE), que permite o estudo da redução dessas fases na ausência do cádmio metálico [55,62].

Em soluções 1 mol/L, o voltamograma cíclico subsequente à redução de cada um desses compostos foi semelhante ao voltamograma no eletrodo metálico na mesma velocidade de varredura, apenas com picos I e III. A carga anódica é muito menor que a catódica da primeira varredura, o que significa que apenas parte do cádmio é oxidada na varredura subsequente. Na maioria dos casos, o pico I é dividido em dois picos. Isso pode ser devido a uma orientação preferencial do metal depositado, ou seja, uma diferença entre deposição sobre carbono e sobre o cádmio. O pico catódico é também dividido em 2 devido à formação de CdO, conforme discutido no item 3.1.4.1.2 deste trabalho. Observa-se ainda que o pico III' é apenas visível quando o potencial de retorno da varredura positiva é maior que -0,9 V vs. SCE e o tempo é suficientemente grande, não estando assim associado aos picos I e II [55].

O comportamento catódico dos eletrodos de pasta de carbono contendo óxido e hidróxidos de cádmio não foi influenciado pelo cátion do eletrólito em nenhuma concentração. Ainda que as curvas de redução difiram levemente, a redução seguiu as mesmas tendências em todos os eletrólitos: primeiro o CdO foi reduzido, depois γ -Cd(OH)₂ e, nos potenciais mais negativos, β -Cd(OH)₂ [55,62].

Para eletrodo de pasta de carbono de β -Cd(OH)₂, um pico de redução bem definido foi observado em aproximadamente -1,5 V vs. SCE em todos os eletrólitos 0,1 mol/L. A redução do γ -Cd(OH)₂ iniciou em potenciais menos negativos porém a

redução não se completou antes de que a formação de hidrogênio se tornasse significativa. Redução completa foi observada diminuindo-se a velocidade de varredura para menos de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A redução do CdO em eletrodo de pasta de carbono acontece nos potenciais menos negativos ^[62].

É interessante notar que a redução de substâncias puras na pasta de carbono é severamente retardada em comparação à redução desses produtos no eletrodo de cádmio metálico. Em nenhum caso a redução de substâncias puras aconteceu na localização do pico III (vide Figura 12). A principal conclusão desses experimentos é que a redução das espécies de hidróxido e de óxido é facilitada pelo cádmio metálico. Do ponto de vista das baterias, é interessante também observar que o $\beta\text{-Cd(OH)}_2$, a principal fase nas baterias, é reduzido nos potenciais mais negativos ^[55,62].

O fato de tanto CdO quanto $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$ serem transformados em $\beta\text{-Cd(OH)}_2$ em soluções alcalinas indica que a solubilidade dos dois primeiros produtos é maior que do $\beta\text{-Cd(OH)}_2$. Do ponto de vista da dissolução, isso pode ser utilizado para explicar a ordem de redução na pasta de carbono: CdO, $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$ e por último $\beta\text{-Cd(OH)}_2$ ^[55,62].

Estudando o efeito das diferentes estruturas cristalinas do $\beta\text{-Cd(OH)}_2$ no sua redução catódica, KAZARINOV et al. ^[71] também encontraram que a mesma acontecia simultaneamente com a formação de hidrogênio, e explicaram o fenômeno pela baixa condutividade elétrica do hidróxido de cádmio. Nas mesmas condições, CdO era reduzido mais prontamente ^[71].

Para o sistema do cádmio em meio alcalino, o efeito do cátion no produto formado foi demonstrado claramente na síntese de γ - e $\beta\text{-Cd(OH)}_2$. Por exemplo, a fase γ foi sintetizada misturando-se o óxido de cádmio com uma solução concentrada de NaOH. Se o CdO fosse misturado com uma solução de LiOH, o único produto formado seria $\beta\text{-Cd(OH)}_2$, porém quando KOH é utilizado, é formada uma mistura de β - e $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$ ^[61,73].

3.1.4.1.6 Multiplicidade de picos anódicos

DUHIREL et al. ^[20], propondo a existência de picos anódicos duplos, utilizaram um método de deconvolução dos picos voltamétricos para identificar as diferentes etapas da oxidação superficial do cádmio e concluíram que a primeira etapa parece ser a formação de uma espécie de hidróxido bastante instável ^[20].

A deconvolução foi efetuada tomando como equação teórica dos picos voltamétricos o caso simples da isoterma de Langmuir, utilizável para soluções pouco concentradas e velocidades de adsorção à superfície do eletrodo rápidas (reação de transferência reversível). Segundo essa teoria, é estabelecido que ^[20]:

$$i_F = 4 \cdot i_M \frac{\exp\left[\frac{n \cdot F}{R \cdot T} (E - E_M)\right]}{\left\{1 + \exp\left[\frac{n \cdot F}{R \cdot T} (E - E_M)\right]\right\}^2}, \quad (77)$$

onde i_F é a corrente faradaica, i_M é a altura do pico voltamétrico, E é o potencial do eletrodo no instante t , E_M é o potencial do eletrodo quando $i_F = i_M$ e n é o número de elétrons trocados na reação. O potencial E pode ser escrito conforme ^[20]:

$$E - E_M = \delta E \cdot x, \quad (78)$$

onde δE é a largura à meia altura do pico voltamétrico e x é uma variável discreta adimensional, permitindo a variação passo a passo do potencial em um programa de informática. O potencial E torna-se então uma função linear de x e, da equação (77), vem que ^[20]:

$$i_F = 4 \cdot i_M \frac{\exp(0,04 \cdot n \cdot \delta E \cdot x)}{[1 + \exp(0,04 \cdot n \cdot \delta E \cdot x)]^2}, \quad (79)$$

onde as constantes (R e F) foram substituídas por seus valores a 25 °C e os potenciais expressos em milivolts.

A equação (79) foi então introduzida por DUHIREL et al. ^[20] em um programa de computador que gera os diferentes picos voltamétricos, obtendo-se a melhor simulação pelo método de aproximações sucessivas. Foi considerado que a passivação ocorre na superfície do eletrodo por um mecanismo de grau de

recobrimento variável e todos os cálculos teóricos foram efetuados com base na superfície ativa encontrada ^[20].

A Figura 21 mostra a curva experimental obtida por DUHIREL et al. ^[20] na variação positiva do potencial entre $E_c = -50$ mV e $E_a = 950$ mV vs. ENH em diferentes velocidades de varredura, bem como os picos A e B deconvoluídos e a sua soma algébrica (curva teórica). O estudo foi limitado a 4 picos, considerando-se que cada pico representa uma etapa bem específica da reação eletroquímica de oxidação. A evolução do pico 3 é particularmente interessante, visto que em velocidades baixas ele é largo, sem um máximo verdadeiro, e a medida em que a velocidade aumenta, ele torna-se mais estreito ^[20].

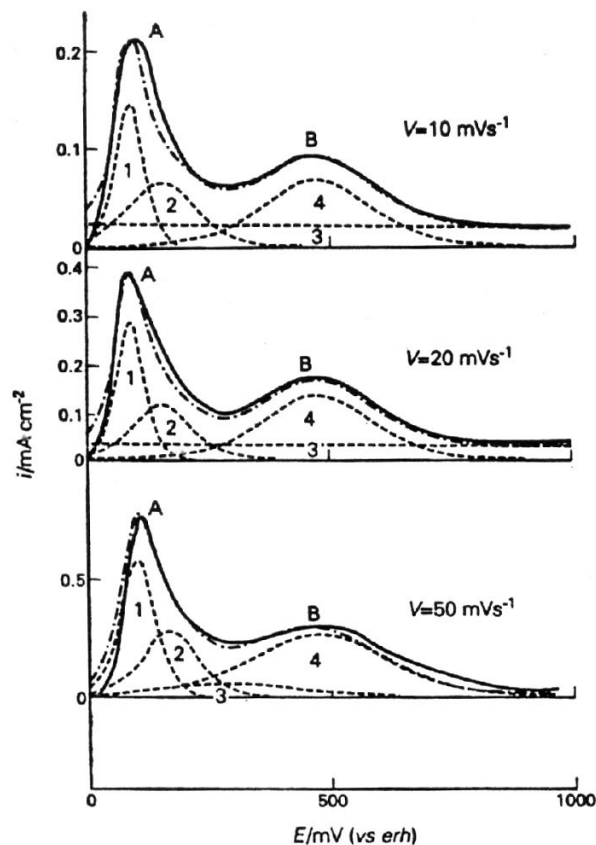


FIGURA 21. VOLTAMOGRAMAS DECONVOLUÍDOS ENTRE -50 E 950 mV (KOH $0,1$ MOL/L; $T = 25$ °C) EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA DE POTENCIAL; (---) CURVA TEÓRICA; (—) CURVA EXPERIMENTAL ^[20]

A deconvolução das curvas $i = f(E)$ entre -50 e 950 mV vs. ENH permitiu

aos autores analisar as densidades de carga associadas a cada pico voltamétrico e traçar as bases de um mecanismo de oxidação em meio alcalino, válido para o eletrólito diluído (0,1 mol/L). A Tabela 4 apresenta a quantidade de eletricidade obtida para cada pico deconvoluído em função da velocidade de variação do potencial. A evolução do pico 3 é marcante, visto que a carga correspondente tende a zero quando a velocidade aumenta. A quantidade de eletricidade total diminui igualmente e tende a um limite de 4 mC/cm². SAIDMAN et al. [56] observaram o mesmo tipo de evolução e concluíram a participação de um fenômeno difusional. Sem rejeitar essa explicação, a deconvolução dos picos permite avaliar detalhes adicionais, como por exemplo calcular o número de elétrons trocados em cada etapa da reação eletroquímica, conforme mostrado na Tabela 5 [20].

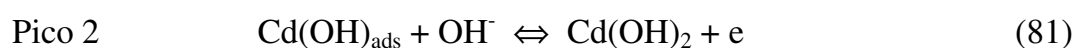
TABELA 4. QUANTIDADE DE ELETRICIDADE EXPERIMENTAL (mC.Cm⁻²) ASSOCIADA A CADA PICO DECONVOLUÍDO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAL [20]

v	Q _{1ox}	Q _{2ox}	Q _{3ox}	Q _{4ox}	Q _{Tox}
10	1,2	1,3	6,2	2,1	10,8
20	1,1	1,0	6,5	2,0	10,6
50	1,1	0,9	0,4	2,0	4,4
100	1,0	0,9	0,3	2,8	5,0
200	0,9	0,8	0,2	2,3	4,2
500	1,1	0,9	0,1	1,9	4,0

TABELA 5. NÚMERO DE ELÉTRONS POR ÁTOMO DE CÁDMIO ASSOCIADO A CADA PICO DECONVOLUÍDO [20]

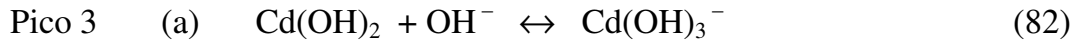
v (mV.s ⁻¹)	n ₁ (nº e ⁻ /at)	n ₂ (nº e ⁻ /at)	n ₃ (nº e ⁻ /at)	n ₄ (nº e ⁻ /at)
10	1,2	1,3	6,5	2,2
20	1,1	1,0	6,8	2,1
50	1,1	0,9	0,4	2,1
100	1,0	0,9	0,3	2,9
200	0,9	0,8	0,2	2,4
500	1,1	0,9	0,1	2,0

Segundo os autores, os picos 1 e 2 correspondem globalmente à formação de uma primeira camada de hidróxido, e as reações eletroquímicas associadas são [20]:



No que se refere ao pico 3, é provável tratar-se de uma dissolução parcial da

primeira camada formada. Os resultados obtidos para velocidades superiores a 20 mV/s vão neste sentido, mas nas velocidades menores o número de elétrons trocados corresponde a 3 camadas de hidróxido ^[20]:



Deve-se então admitir que, paralelamente à dissolução parcial da primeira camada de hidróxido, há a difusão dos íons hidroxila para o interior do eletrodo para formar várias camadas de hidróxido. Em relação à etapa (b), o esquema reacional exato ainda necessita ser estabelecido ^[20].

O pico 4 corresponde à formação de uma camada passivante de hidróxido com troca de 2 elétrons ^[20].

A primeira camada de hidróxido parece muito instável. De fato, entre $E_a = 200$ e 600 mV vs. ENH, o rendimento faradaico $Q_{\text{red}}/Q_{\text{ox}}$ observado pelos autores não foi maior que 80%. Considerando a existência de uma estrutura α -Cd(OH)₂ que cristaliza dentro do sistema hexagonal e que possui um grau de hidratação maior que da estrutura β , seus parâmetros de rede o colocam mais em evidência e ele se dissolve mais facilmente. A primeira camada parece então ser um estado inicial deste hidróxido. De 600 mV vs. ENH até o desprendimento de oxigênio, os autores observaram a oxidação acontecendo com rendimento faradaico da ordem de 100%, concluindo assim que a segunda camada e as próximas parecem ser melhor estruturadas que a primeira. Na faixa de 1300 mV vs. ENH, os autores sugerem uma modificação no mecanismo reacional com uma transformação da camada superficial em Cd₂O(OH)₂.H₂O (estrutura oxi-hidróxido hidratado) ^[20].

BARNARD et al. ^[54] chamaram atenção para a presença de picos anódicos duplos durante estudos de voltametria cíclica em eletrodo plano de cádmio. O pico anódico adicional em aproximadamente 26 mV mais catódico que o pico principal é considerado como devido ao comportamento diferente do Cd eletrodepositado em ciclos sucessivos. Sua localização mais catódica é relacionada ao estresse intrínseco

dentro do depósito devido à oclusão de óxido ou hidróxido, por uma dificuldade em remover completamente o filme passivo. Outra hipótese levantada pelos autores é a formação de $\alpha\text{-Cd}(\text{OH})_2$ juntamente com o $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$, considerando a formação de $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ como menos provável. O envelhecimento progressivo do $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ também foi citado como possível responsável por esse comportamento [53,54].

3.1.4.1.7 Mecanismos propostos

Os dados voltamétricos mostraram que a passivação do cádmio em soluções alcalinas implica em pelo menos 2 estágios sucessivos, que são caracterizados por picos localizados em faixas de potenciais bem definidas [53,56,65].

SAIDMAN et al [56] interpretam as reações globais catódicas e anódicas por um modelo complexo compreendendo várias reações paralelas a partir da formação inicial de espécies CdOH_{ads} na superfície do eletrodo, conforme a Figura 22.

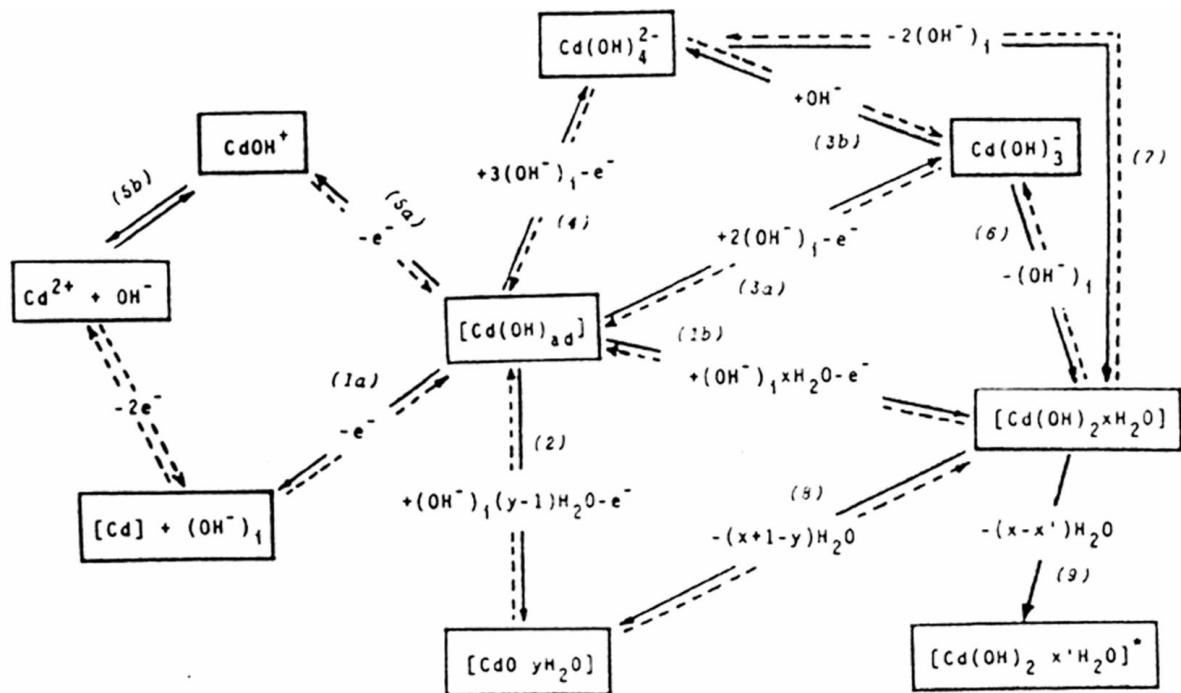


FIGURA 22. PROVÁVEIS CAMINHOS DE REAÇÃO PARA AS REAÇÕES GLOBAIS ANÓDICAS E CATÓDICAS, $X > X' > Y$ [56]

A contribuição relativa de cada reação paralela, bem como a possibilidade de

formação de diferentes produtos, são determinadas pela concentração de íons OH^- na interface. O modelo de reações implica em uma estrutura composta por camadas, iniciando com CdOH_{ads} na superfície do eletrodo, e camadas subsequentes com um aumento no conteúdo de água ao se aproximar da camada externa de óxido. A quantidade de água na camada anódica deve aumentar de acordo com o pH e espessura do filme e diminuir com o aumento do potencial aplicado. Sob certas condições, as reações eletroquímicas tornam-se controladas por resistência ôhmica. Esse fato presumidamente envolve a formação de espécies envelhecidas e o princípio da passividade ^[56].

Segundo os autores, a reação de formação de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ acontece em 2 etapas, cada uma com a transferência de 1 elétron, incluindo a adsorção de íons OH^- (formação de $\text{Cd}(\text{OH})_{\text{ads}}$) ^[56].

SIMIC e AHLBERG ^[55,62] também propuseram um esquema geral para a oxidação do cádmio em soluções alcalinas, mostrado na Figura 23.

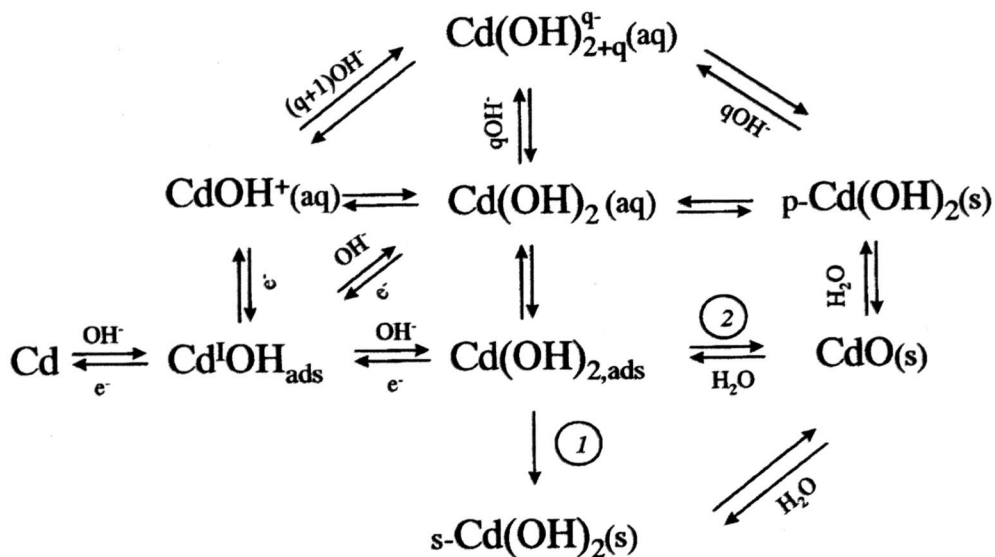


FIGURA 23. ESQUEMA GERAL PARA A OXIDAÇÃO DO CÁDMIO EM SOLUÇÕES ALCALINAS ^[55]

Neste esquema está indicada uma distinção entre o hidróxido formado por precipitação ($\text{p-Cd}(\text{OH})_2$) e pelo mecanismo de estado sólido ($\text{s-Cd}(\text{OH})_2$). A formação de $\text{s-Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ envolve o transporte de íons na fase sólida e pode ser um processo

lento (reação 1). A formação de $p\text{-Cd(OH)}_2$ (s) é precedida por hidrólise. Em solução de hidróxido 1 mol/L, tanto Cd(OH)_3^- quanto Cd(OH)_4^{2-} existem em equilíbrio. Uma supersaturação da solução é comumente registrada ^[67] antes que a precipitação aconteça ^[55].

A formação de CdO (reação 2) é escrita pelos autores como uma reação de desidratação. Uma vez que CdO será transformado em Cd(OH)_2 em contato com soluções alcalinas, o fato de CdO poder ser detectado por voltamogramas indica que ele está localizado sob uma camada de hidróxido de cádmio. Assim, a formação de CdO envolve transporte na fase sólida. Isso é também embasado pelo tempo necessário para se acumular quantidades detectáveis de CdO, seja por uma velocidade de varredura lenta (vide item 3.1.4.1.2 deste trabalho), seja por ciclos múltiplos com redução insuficiente do filme ^[55,62].

A medida em que a concentração de hidróxido aumenta, a solubilidade do hidróxido de cádmio também aumenta e o mecanismo de dissolução/precipitação torna-se mais importante. Para soluções 0,1 e 1 mol/L, o caminho de estado sólido domina, enquanto que em concentrações maiores a redução é parcialmente precedida pela dissolução do filme anódico. Em condições onde o mecanismo de estado sólido é dominante, há uma clara correlação entre a natureza do produto de oxidação e os picos de redução voltamétricos ^[62].

Para eletrólitos 0,1 e 1 mol/L ^[55], não há evidências de dissolução química de óxido ou hidróxidos antes da redução em eletrodo de pasta de carbono. Diferentemente do que ocorre em soluções fortemente alcalinas (3,7 e 7 mol/L), onde há indícios de que a redução de espécies solúveis de cádmio aconteça antes da redução em estado sólido, levando à formação de cádmio metálico na pasta de carbono e na superfície das fases hidróxido e óxido ^[62].

3.1.4.2 Técnicas potencioestáticas

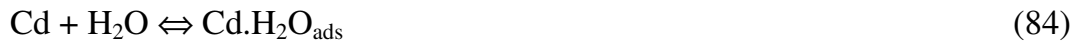
BURSTEIN ^[57] analisou o comportamento eletroquímico transiente de superfícies de cádmio recém-geradas por meio de riscos no metal com uma ponta de diamante enquanto o mesmo estava imerso em soluções alcalinas (KOH 0,02 a 5 mol/L), controlado potencioestaticamente. O eletrodo era imerso em solução e a corrente era medida até alcançar estado estacionário. Então era feito o risco com a ponta de diamante (risco de dimensões conhecidas) e medidos os transientes de corrente causados. Os riscos no cádmio foram maiores que em outros metais, devido a sua relativa maciez. Isso causou também uma certa irreprodutibilidade nas dimensões do risco gerado e conseqüentemente nos valores de corrente obtidos na polarização ^[57].

As medidas foram efetuadas em uma grande faixa de potenciais (de -900 mV a -50 mV vs. ENH), em cada solução. Os resultados obtidos foram analisados aplicando-se a curva de Tafel na região anódica linear da curva $\log i$ vs. E . Os valores de potencial misto obtidos para a superfície nas diferentes soluções estão de acordo com os valores de potencial de equilíbrio previstos por POURBAIX ^[12] para a formação de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ “inativo”. A partir disso, os autores concluem que o cádmio não apresenta evidência de formação de filme prévio em potenciais inferiores ao potencial de equilíbrio, conforme evidenciado para outros metais (Fe, Cu, Ag) ^[57]. Como conseqüência, não há evidência da formação do radical OH na superfície riscada do cádmio. Caso este radical seja formado, sua velocidade de formação deve ser pequena ou a cobertura adquirida baixa ^[57].

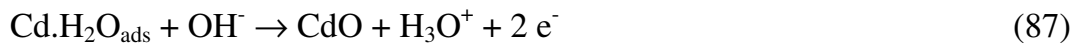
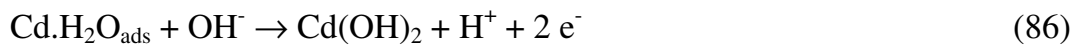
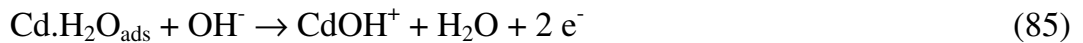
As inclinações de Tafel foram calculadas por regressão linear, obtendo-se um valor de $i_0 = 2,6 \pm 1,7 \text{ mA/cm}^2$ (considerando a área geométrica), aproximadamente independente do pH. A inclinação da curva de Tafel anódica de 63 mV obtida para todas as concentrações de eletrólito é consistente com dois elétrons sendo transferidos simultaneamente a partir de cada átomo de cádmio superficial e com um processo de

primeira ordem em relação à concentração de OH^- [57].

O eletrólito que atinge a superfície de cádmio recém-formada, imediatamente após a mesma ser riscada, tem a composição do eletrólito global. Como os eletrólitos são todos relativamente diluídos quando comparados com a concentração da água, inicialmente ocorre a adsorção de água, sendo rápida. Pode-se então escrever [57]:



A reação de transferência de elétrons pode agora ser escrita como uma das seguintes [57]:



A cinética de cada uma dessas reações é dada por [57]:

$$i = 2Fk(\text{OH}^-) \cdot \exp\left[\frac{2\beta FE}{RT}\right] \quad (88)$$

Considerando i_s como a corrente máxima (i_s), a equação (88) dá uma inclinação de Tafel de $\partial E / \partial \log i_s = 59 \text{ mV}$ para $\beta = 0,5$ e uma ordem de reação $\partial \log i_s / \partial \log (\text{OH}^-) = 1$, em excelente concordância com os parâmetros medidos. Os dados cinéticos não conseguem distinguir esses três mecanismos. As reações (86) e (87) são processos em estado sólido onde o filme é formado diretamente a partir da superfície metálica, sem dissolução prévia. A reação (85) é um processo de dissolução – precipitação se o íon CdOH^+ for desorvido da superfície metálica antes de precipitar por uma das seguintes reações [57]:



As reações (89) e (90) podem, porém, ocorrer diretamente sobre a superfície metálica, caso em que a formação do filme é um processo essencialmente de estado sólido. Se a dissolução estivesse ocorrendo, então se deveria esperar que o valor de i_s em um alto potencial seria dependente da rotação do eletrodo, ω , uma vez que um

certo grau de controle difusional seria então esperado. Os autores não encontraram nenhuma dependência em relação a ω , concluindo que portanto não há dissolução significativa de Cd(II) a partir da superfície metálica exposta ^[57].

Considerando que a corrente máxima (i_s) é independente de ω e de primeira ordem em relação à concentração de OH^- , não sendo controlada por difusão, a mesma só pode ser controlada pela reação, provavelmente a transferência de íons OH^- ou Cd^{2+} através do filme sendo formado no risco já durante sua geração ^[57].

É importante notar que, devido à proximidade dos potenciais reversíveis de formação de óxido sobre o cádmio e de hidrogênio, experimentos de pulso de potencial em superfície de cádmio não riscada não podem separar a cinética das reações de superfície, pois não há como garantir que inicialmente a superfície do eletrodo está livre de hidrogênio gerado ou de filme de óxido. Nessas circunstâncias, é necessário um método mecânico para gerar uma superfície livre de ambos ^[57].

Os autores concluem que a reação de eletrodo de cádmio riscado em soluções alcalinas envolve a perda simultânea de dois elétrons por átomo de cádmio em uma reação de uma etapa. Não foi encontrada evidência de um intermediário Cd(I) ^[57].

MUNSHI e TSEUNG ^[58] estudaram a oxidação anódica de eletrodos de cádmio em soluções de KOH (1, 5 e 10 mol/L) pela técnica potenciostática. Os gráficos de i vs. $t^{-1/2}$ obtidos indicaram que, após um tempo suficiente, a velocidade de oxidação segue uma lei de crescimento parabólica. Segundo os autores, essa lei é consistente com pelo menos duas hipóteses. Uma delas considera que os íons cádmio emergindo do metal reagem com os íons OH^- na interface metal – eletrólito e depositam-se sobre o metal como $\text{Cd}(\text{OH})_2$. O crescimento parabólico aplica-se quando o metal é completamente passivado, exceto por pequenos poros. A habilidade do cádmio de formar as espécies $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ diminui então na superfície metal/eletrólito devido a um suprimento insuficiente de eletrólito. Assim, a medida em que a camada de hidróxido de cádmio fica mais espessa, a formação de íons $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ diminui, gerando uma corrente proporcional a $t^{-1/2}$ ^[58].

A outra hipótese é que o íon cádmio ou íon OH^- movam-se através da camada de hidróxido de cádmio e a transferência de elétrons aconteça nas interfaces metal/hidróxido/eletrólito. A lei de crescimento parabólica opera quando as correntes de troca associadas às fronteiras metal/hidróxido e hidróxido/eletrólito são grandes em relação à taxa de crescimento, sendo a velocidade limitada apenas pelo transporte através do hidróxido. À medida que a camada de hidróxido aumenta, a condutividade cai e a corrente necessária para manter o potencial imposto também diminui, produzindo assim uma lei de crescimento parabólica ^[58].

Os autores consideram que a segunda hipótese é a mais provável, onde os íons cádmio gerados durante a oxidação provavelmente fixam-se em sítios na rede $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Sob o efeito do gradiente de concentração e de potencial, esses íons adquirem energia de ativação adicional, suficiente para retirá-los de seu sítio na rede e transferi-los para sítios intersticiais, onde se movem via defeitos ou vacâncias para a interface filme/solução, para formar o produto final ^[58].

URRAZA et al. ^[66] investigaram a cinética de redução potencioestática de camadas de óxido de cádmio sobre eletrodos de cádmio policristalino em soluções de NaOH 0,01 – 1,0 mol/L. O estudo foi efetuado para determinar a influência das condições de formação do filme passivo no processo de redução das camadas de óxido-hidróxido de cádmio hidratado produzidas anodicamente. Ajustando adequadamente as condições de redução, os transientes de corrente potencioestáticos catódicos foram descritos por um mecanismo de nucleação e crescimento bidimensional, controlado por transferência de carga, envolvendo a participação de espécies solúveis de $\text{Cd}(\text{II})$ e espécies de passivação anódica ^[66].

ISMAIL ^[63] efetuou estudos de polarização em estado estacionário de eletrodos de cádmio em soluções de NaOH 1 mol/L; a curva obtida está mostrada na Figura 24. Os pontos nessa curva indicam os potenciais de polarização em que foram realizadas também medidas de impedância do eletrodo ^[63].

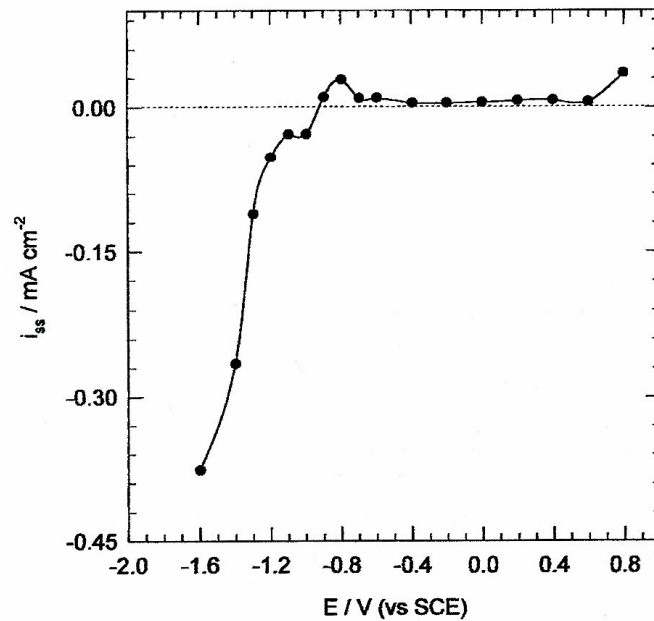


FIGURA 24. CURVA DE POLARIZAÇÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO PARA ELETRODO DE CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L ^[63]

A curva de polarização em estado estacionário obtida por ISMAIL ^[63] em soluções 1 mol/L NaOH mostra aspectos semelhantes à varredura positiva da curva potenciodinâmica obtida na mesma solução (conforme Figura 14). A corrente catódica de estado estacionário diminui com o potencial até estabilizar-se em aproximadamente $-1,0\text{V vs. SCE}$. O autor relaciona essa estabilização principalmente a um processo de pré-passivação ocorrendo na superfície do eletrodo devido à formação da camada adsorvida de espécies intermediárias conforme descrito anteriormente (item 3.1.4.1 deste trabalho). Para o autor, o aumento de corrente seguinte corresponde à dissolução ativa e então o processo de passivação inicia-se a partir do máximo de corrente anódica. O potencial de passivação crítico está localizado em aproximadamente $-0,7\text{V vs. SCE}$ e a densidade de corrente passiva diminui para aproximadamente $6 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Conforme registrado na curva potenciodinâmica, um pequeno pico anódico foi observado em aproximadamente $-0,5\text{V vs. SCE}$. A densidade de corrente de estado estacionário manteve-se mais ou menos constante a medida em que o potencial foi aumentado de $-0,7$ a $+0,7\text{V vs. SCE}$, e a seguir a região de corrente anódica transpassiva foi observada ^[63].

3.1.4.3 Técnicas galvanostáticas

DEVANATHAN e LAKSHMANAN ^[21] estudaram a passivação do cádmio em soluções fortemente alcalinas (KOH 8 mol/L) pela técnica galvanostática, analisando os resultados com base no mecanismo de dissolução – precipitação visando a dedução de parâmetros cinéticos e a identificação de intermediários ativos. Foi considerada como etapa passivante a formação de uma monocamada de CdO eletronicamente condutora e proposto um mecanismo para a passivação tendo como intermediário ativo o íon CdOH⁺ ^[21].

Baseado no modelo de dissolução – precipitação, a cinética de um processo anódico seguido de uma reação competitiva é caracterizada pela dependência de $i\tau^{1/2}$ em relação a i . Os resultados de DEVANATHAN e LAKSHMANAN ^[21] mostram dependência de $i\tau^{1/2}$ em relação a i em baixas densidades de corrente, sugerindo a presença de uma reação química competitiva seguindo a etapa de transferência de elétron. Os autores sugerem o íon CdOH⁺ como uma espécie intermediária formada pelo processo anódico, que participa na reação competitiva ^[21]:



A etapa passivante é a eliminação de um próton do íon CdOH⁺ adsorvido para gerar o CdO condutor eletrônico de acordo com ^[21]:



O seguinte esquema de reações é proposto para o mecanismo de passivação do cádmio ^[21]:



Segundo ARMSTRONG e WEST ^[70], há um erro na utilização da relação $i\tau^{1/2}$ no trabalho de DEVANATHAN e LAKSHMANAN ^[21]. Além disso, o método utilizado não serve para distinguir entre mecanismo de dissolução-precipitação e

mecanismo de estado sólido com dissolução metálica em paralelo ^[70].

3.1.4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

ARMSTRONG e EDMONDSON ^[64] estudaram a impedância de eletrodos planos de Cd em solução de KOH 10 mol/L, visando distinguir a impedância das regiões ativa e passiva e esclarecer o comportamento do cádmio em soluções alcalinas. Na região de dissolução ativa (-895 mV em relação a Hg/HgO/KOH), em frequências a partir de 3Hz, foi encontrada uma impedância de Warburg e relacionada à difusão de espécies solúveis de $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$. Na região passiva (-870 mV) foi observada também uma impedância de Warburg em altas frequências, dependente da velocidade de rotação, semelhante à observada na região ativa. O fato foi interpretado em termos de difusão de espécies solúveis no filme. Em frequências muito baixas, uma segunda impedância de Warburg foi encontrada, relacionada à difusão de espécies dentro da fase sólida ^[64].

Em potenciais mais anódicos (-700 mV), uma mudança marcante na forma das curvas de impedância foi evidente, mostrando principalmente uma impedância de Warburg de baixa frequência devida à difusão de espécies dentro da fase sólida. Essa região mostrou uma dependência muito pequena em relação à velocidade de rotação do eletrodo. Observa-se que a impedância de Warburg de “fase sólida” em -700 mV aparece em frequências mais altas que em -870 mV. Essas observações claramente indicam que a natureza do filme formado justamente no momento da passivação (-870 mV) é diferente do filme na região passiva ^[64].

ISMAIL ^[63] efetuou medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica de eletrodos de cádmio em NaOH 1 mol/L. Foi aplicado um potencial constante ao eletrodo até que alcançasse um estado estacionário, o que levou aproximadamente 20 horas, sendo então registrado o espectro de impedância. Foram aplicados diferentes potenciais de polarização: na região de formação de hidrogênio, de pré-passivação, de

dissolução anódica, de passivação, de transpassivação e de formação de oxigênio [63].

A Figura 25 apresenta o esquema do espectro de impedância obtido para o cádmio em diferentes potenciais na faixa passiva, de $-0,7$ a $+0,7$ V vs. SCE. Nesta faixa, o ângulo de fase mostra três picos. A impedância em altas frequências representa a relaxação da dupla camada elétrica. A impedância capacitiva em baixas frequências é devida a um filme passivo que parece ser duplo por natureza, compreendendo uma camada barreira (interna), CdO e/ou Cd(OH)₂, recoberta por uma camada porosa (externa) de Cd(OH)₂ [63].

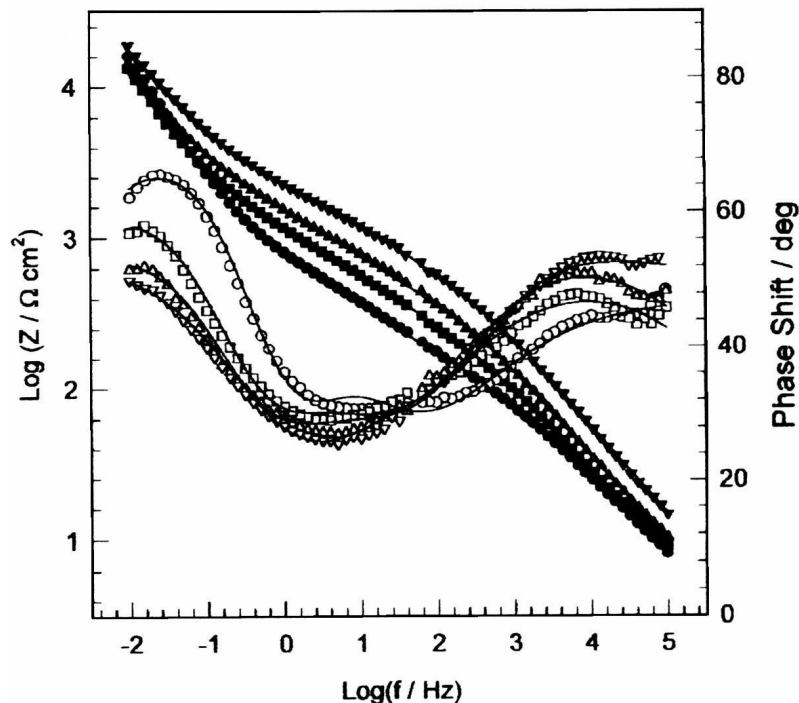


FIGURA 25. GRÁFICOS DE BODE PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE NaOH 1 MOL/L EM ESTADO ESTACIONÁRIO NA REGIÃO PASSIVA. LEGENDA: (●) $-0,2$ V, (■) $+0,2$ V, (▲) $+0,4$ V E (▼) $+0,6$ V; (—) SIMULAÇÃO. E vs. SCE [63]

Na região passiva, R_1C_1 e R_2C_2 representam a resistência e a capacitância da camada externa e interna, respectivamente (conforme Figura 26). A espessura do filme passivo (l_f) é dada por [63]:

$$l_f = \frac{\epsilon_{R,f} \cdot \epsilon_o}{C_f}, \quad (96)$$

onde $\epsilon_{R,f}$ é a permissividade relativa do filme passivo, ϵ_o a permissividade do

vácuo ($8,85 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$) e C_f a capacitância do filme passivo. Ainda que o valor real de $\epsilon_{R,f}$ dentro do filme seja difícil de estimar, uma variação em C_f pode ser usada como um indicador de uma variação na espessura do filme, l_f . A “capacitância recíproca” do filme passivo, $1/C_f$, é diretamente proporcional à espessura do filme. A espessura da camada porosa, $1/C_1$, não mostra uma variação clara com o potencial, sendo mais ou menos a mesma através da faixa passiva. A resistência da camada externa, R_1 , também mostrou ser mais ou menos a mesma com diferentes potenciais aplicados ^[63].

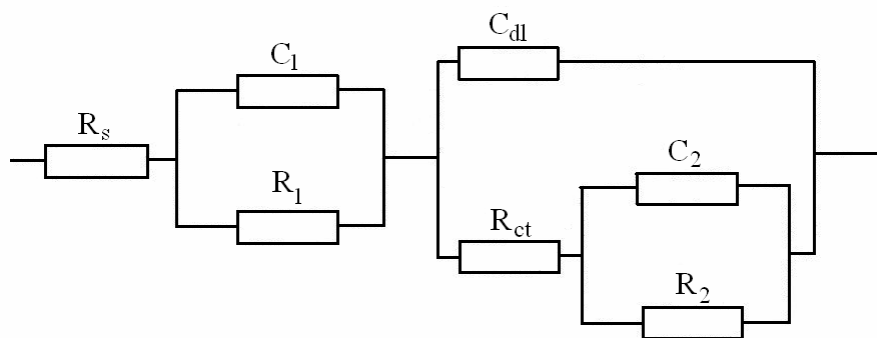


FIGURA 26. CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZADO NO AJUSTE DOS DADOS DE IMPEDÂNCIA DO CÁDMIO NA REGIÃO DE PASSIVAÇÃO; (R_s) RESISTÊNCIA DA SOLUÇÃO, (C_{dl}) CAPACITÂNCIA DE DUPLA CAMADA, (R_{ct}) RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA, ($R_{1,2}$ E $C_{1,2}$) RESISTÊNCIA E CAPACITÂNCIA DA CAMADA INTERNA E EXTERNA ^[63]

De acordo com os resultados do ajuste, os valores de capacitância da camada interna (C_2) são marcadamente maiores e caem com a variação do potencial na direção positiva. Essa tendência pode ser explicada assumindo-se que a espessura do filme passivo aumenta com o aumento do potencial aplicado, uma vez que o mesmo tipo de filme passivo está crescendo em diferentes potenciais, porque a capacitância é inversamente proporcional à espessura do filme passivo. A resistência da camada interna, R_2 , também mostrou aumentar com o potencial aplicado. Em geral, as medidas de impedância mostram o comportamento de passivação para potenciais aplicados entre $-0,7$ e $+0,7\text{V vs. SCE}$, onde a camada barreira formada sobre o cádmio é fina e de alta resistência. Acima de $+0,7\text{V vs. SCE}$, a polarização anódica leva a uma diminuição significativa na espessura e na resistência da camada barreira. Para o autor,

essa variação marcante na espessura e resistência do filme neste potencial pode ser atribuída à dissolução transpassiva e/ou formação de oxigênio ^[63].

Uma comparação efetuada por ISMAIL ^[63] da resistência e espessura da camada externa e interna revela que a camada interna é mais fina e mais resistiva que a externa. O autor conclui então que, sob a maioria das condições no estado passivo, o metal é recoberto por um filme duplo, compreendendo uma camada barreira (CdO e/ou Cd(OH)₂) recoberta por uma camada porosa de Cd(OH)₂. A camada barreira parece formar-se diretamente a partir do metal, mais do que por precipitação, e sua formação é considerada responsável pela transição do estado ativo ao passivo ^[63].

A ausência de uma contribuição de difusão pode indicar que a formação do filme passivo não acontece através de um mecanismo de dissolução – precipitação. Assim, a formação de um filme muito fino e muito resistivo e a ausência de um processo de difusão podem indicar que a formação do filme passivo sob condições potencioestáticas acontece através de um mecanismo de estado sólido ^[63].

3.1.5 Filme formado

Tendo em vista a possibilidade de formação de diferentes produtos sobre o cádmio em soluções alcalinas, há muito tempo que pesquisadores tentam identificar os compostos formados ^[51,53]. Deve-se ressaltar que, conforme discutido no item 2.4.2 deste trabalho, diferentes condições experimentais podem levar a diferenças nos filmes formados. Além disso, deve ser considerado o constante equilíbrio dinâmico entre a dissolução e o crescimento do filme, que pode levar a alterações na camada formada.

Alguns autores utilizaram análises *ex-situ* para avaliar o filme formado. Porém, devido ao processo de envelhecimento e à possível instabilidade de alguns produtos gerados, não há como garantir que o filme analisado *ex-situ* é o mesmo que foi gerado. Aliás, provavelmente não é, justamente devido ao processo de envelhecimento, que compreende desidratação e rearranjos estruturais do filme.

3.1.5.1 Filme de passivação sobre o cádmio em meio alcalino

Enquanto há uma concordância geral de que o filme anódico formado sobre cádmio em soluções alcalinas consiste principalmente de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, em ambas as estruturas β e γ , dependendo das condições experimentais (temperatura, concentração), diversos autores apontam também a presença do CdO [20,21,51-57,59,62,63,65,69,70,72]. Há autores que ainda sugerem ser justamente a presença de um filme fino de CdO , formado sob a camada de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, que confere a passividade ao eletrodo de cádmio, indicando a presença de um filme duplo na camada passiva [21,51-54,57,59,63,69].

A presença do $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ no filme anódico está bem estabelecida, por trabalhos realizados por diversos pesquisadores, basicamente por meio de técnicas *ex-situ* [51,53,55,59,62,63,72]. A fase $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ também foi encontrada, principalmente em baixas temperaturas [51-55,57,59,61,62]. Já a presença do filme de CdO é bem mais difícil de ser identificada, muito provavelmente devido a sua rápida conversão em $\text{Cd}(\text{OH})_2$ em meios alcalinos, o que o leva a estar encoberto [21,51,53,55,57,59,62,73], ou ainda pela camada de CdO ser amorfa ou muito fina para ser detectada [51,53,55,62,72]. De qualquer forma, o CdO é citado como estando presente na parte interna do filme [21,53,55-57,59,62,63,65,66].

Estudando filmes finos de Cd depositados em uma superfície vítrea após oxidação anódica prolongada em baixos sobrepotenciais em KOH 1 mol/L, BREITER [72] detectou CdO por espectroscopia no ultravioleta em sua faixa de adsorção de 2-3 eV, característica de óxidos semicondutores. O $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ foi também detectado por espectroscopia no infravermelho no filme. Em álcalis mais concentrados (KOH 6,9 mol/L), muito pouco CdO foi encontrado, sendo a fase predominante o $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ [53,72].

SIMIC e AHLBERG [55,62] utilizaram técnicas de difração de raios X e espectroscopia no infravermelho para caracterizar a composição das camadas passivas formadas durante a oxidação anódica do cádmio em soluções alcalinas, porém não conseguiram comprovar a existência do CdO , apesar da mesma ter ficado óbvia a

partir dos dados voltamétricos, conforme já citado neste trabalho. O fato de CdO não ter sido detectado por difração de raios X levou à conclusão de que ele fosse amorfo ou que a camada fosse muito fina para permitir a observação ^[55,62].

Estudando a redução de filmes de Cd(OH)₂ sobre cádmio em soluções de KOH por voltametria cíclica, BARNARD et al. ^[54] observaram um pequeno ombro no pico principal de redução e relacionaram o mesmo à formação de uma fina camada de CdO sob a camada de β-Cd(OH)₂, uma vez que o γ-Cd(OH)₂, caso fosse formado nessas condições, seria transformado no β-Cd(OH)₂, mais estável, antes mesmo de ser reduzido ^[54].

BIRSS e KEE ^[86], também estudando o comportamento voltamétrico do cádmio em solução de NaOH 1 mol/L, observaram um ombro na porção inicial do pico de oxidação e um pico duplo na redução. Os autores sugeriram que esse pico adicional estava relacionado à formação/redução do CdO ou ao envelhecimento da forma “ativa” do Cd(OH)₂ para sua forma “inativa”. Relacionaram ainda o pico principal de oxidação a uma mudança no mecanismo de crescimento do filme ^[86].

SIMIC e AHLBERG ^[55,62] observaram a dependência da composição da camada passiva em relação ao cátion do eletrólito e à concentração de hidróxido. Em NaOH, uma quantidade crescente de γ-Cd(OH)₂ foi detectada à medida em que a concentração aumentava, de β-Cd(OH)₂ puro em solução 0,1 mol/L a principalmente γ-Cd(OH)₂ em solução 7 mol/L. Para KOH, foi principalmente formado β-Cd(OH)₂ na faixa de concentrações de 0,1-7 mol/L. Em LiOH, o único produto formado foi β-Cd(OH)₂, independentemente da concentração (0,1 – 3,7 mol/L) ^[55,62].

Em relação à concentração, tanto resultados espectroscópicos quanto voltamétricos de SIMIC e AHLBERG ^[62] mostraram que o cátion não influencia na natureza do produto de oxidação em solução alcalina 0,1 mol/L, sendo β-Cd(OH)₂ o único produto encontrado por IR nos três eletrólitos nessas condições. Para as maiores concentrações, o β-Cd(OH)₂ foi detectado como o único produto em LiOH (3,7 mol/L) e KOH (7 mol/L). Em NaOH (7 mol/L), o principal produto foi γ-Cd(OH)₂, com

menor contribuição de β -Cd(OH)₂. Houve a preocupação dos autores em realizar as medidas de análise de superfície imediatamente após o eletrodo ter sido retirado da célula, visto que a fase γ mostrou uma tendência em se converter na fase β durante armazenamento prolongado [62].

Segundo VILCHE e colaboradores [56,65], a passivação do Cd em soluções alcalinas (0,01 mol/L a 1 mol/L NaOH) implica na formação de uma camada anódica hidratada constituída por Cd(OH)₂ e CdO, que aparece em geral dentro da faixa de potenciais esperada pela termodinâmica [12,51,53]. A anodização eletroquímica do cádmio em soluções alcalinas envolve, em baixos potenciais, a formação de uma camada hidratada complexa de hidróxido de cádmio – óxido de cádmio, em potenciais intermediários, a formação simultânea de espécies solúveis de cádmio e o crescimento do filme e, finalmente, em altos potenciais, a transformação da camada anódica em outra, que possui características de filme passivo [56,65,66]. Neste estágio, há tanto a possibilidade de que a camada de hidróxido de cádmio em forma de gel torne-se uma camada compacta quanto a possibilidade de que esta última cresça diretamente na superfície do metal como uma camada interna [65].

A partir do estudo das reações anódicas e catódicas, SAIDMAN et al. [56] concluíram que a camada anodicamente formada adquire uma estrutura composta de camadas sobrepostas conforme esquematicamente visto na Figura 27, tendo CdO na parte interna da camada anódica [56].

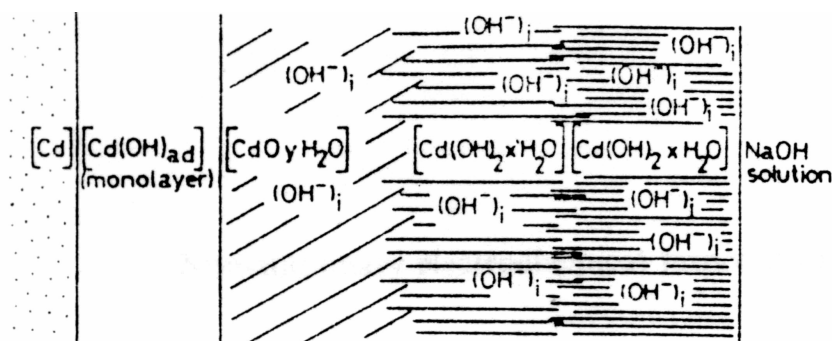


FIGURA 27. ESQUEMA DA PROVÁVEL ESTRUTURA DA INTERFACE METAL/FILME/SOLUÇÃO, $X > X' > Y$ [56]

A espessura relativa das diferentes camadas depende da história global do

eletrodo de cádmio na solução básica. De acordo com isso, as propriedades físico-químicas das espécies $\text{Cd}(\text{OH})_2$ [71] e espessura do filme afetam as velocidades tanto de dissolução eletroquímica quanto de dissolução química da camada superficial [56].

ZERBINO et al. [65] estudaram o comportamento eletroquímico do cádmio em soluções de NaOH (0,01 a 1 mol/L) por medidas de elipsometria sobre voltametria cíclica. Os dados elipsométricos foram consistentes com a existência de dois tipos distintos de camadas passivas, sendo que a passivação ocorre pela formação de uma camada de óxido de cádmio hidratada em baixos potenciais ($l_1 \leq 6$ nm) e uma camada de óxido de cádmio com menor conteúdo de água (l_2 , sendo $l = l_1 + l_2 > 7$ nm) que cresce sob a anterior em potenciais maiores. Os resultados também indicaram que o crescimento da camada passiva ocorre como a soma de dois processos consecutivos e independentes, e que a camada inicial consiste de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ hidratado [65]. As conclusões desses autores concordam com dados cinéticos anteriores [56], em que a camada externa envolve principalmente espécies $\text{Cd}(\text{OH})_2$ e as espécies CdO predominam na camada interna.

Segundo WANEES et al. [69], a existência do CdO no filme passivo pode ser atribuída à desidratação do $\text{Cd}(\text{OH})_2$ e/ou à oxidação da camada de cádmio sob o $\text{Cd}(\text{OH})_2$, de acordo com a reação [69]:



BIRSS e KEE [86], por sua vez, sugerem que seja formado no filme inicialmente o $\text{Cd}(\text{OH})_2$, desidratando-se a seguir para formar o CdO [86]. DUHIREL et al. [20] também propõe a formação de uma forma alotrópica de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ antes de formar-se o CdO [20]. DEVANATHAN e LAKSHMANAN [21] sugerem que ambos CdO e $\text{Cd}(\text{OH})_2$ sejam formados ao mesmo tempo [21]. Porém, há ainda a sugestão de que o $\text{Cd}(\text{OH})_2$ seja formado através de uma primeira camada de CdO [51].

CASEY e GARDNER [59] propuseram um modelo com uma subcamada, difícil de ser detectada, recoberta pelo produto final de reação, detectável por raios X: íons cádmio penetrando uma camada de CdO não estequiométrica, cuja superfície

externa está continuamente sendo dissolvida (na forma de complexos) e precipitando novamente como o produto final, $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Na passivação, esta subcamada que se auto-reforma dinamicamente é selada, dissolve-se apenas lentamente, e é substituída continuamente ^[59]. A subcamada deve ser não estequiométrica em todos os pontos, exceto em um plano interior: rica em O^{2-} próxima à interface $\text{CdO}/\text{eletrólito}$, rica em Cd^{2+} próximo à interface Cd/CdO ; fina e transparente, contínua, de composição variável ^[59].

SIMIC e AHLBERG ^[55] também propuseram que a camada mais interna do filme formado seja CdO que, como um semiconductor degeneradamente dopado com condutividade aproximadamente metálica, pode facilitar o processo de redução pela diminuição da energia de nucleação, uma vez que a reação acontece na interface metal/óxido. Porém, essa camada não é bem caracterizada ^[55].

ISMAIL ^[63], efetuando medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica de eletrodos de cádmio em NaOH 1 mol/L, concluiu também que o filme passivo é duplo por natureza, compreendendo uma camada barreira (interna), CdO e/ou $\text{Cd}(\text{OH})_2$, recoberta por uma camada porosa (externa) de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ^[63].

Portanto, parece não haver dúvidas de que o filme de passivação formado sobre o cádmio em eletrólitos alcalinos é realmente duplo por natureza.

4 MOTIVAÇÃO

Conforme observado na revisão bibliográfica efetuada, ainda restam diversas dúvidas a respeito do comportamento eletroquímico do cádmio em meio alcalino, principalmente a respeito da cinética de crescimento e das características do filme formado na superfície metálica nessas condições. Este é o principal motivador do trabalho aqui desenvolvido.

Em geral, os trabalhos publicados fornecem informações a respeito do comportamento do cádmio em soluções de pH 12 ou maior, não tendo sido encontrados trabalhos sobre este comportamento em soluções de menor valor de pH, conforme estudado aqui (pH 8,4, 10,5 e 12).

As medidas de voltametria cíclica apresentadas em literatura referem-se ao ciclo voltamétrico estabilizado, que não fornece informações a respeito dos estágios iniciais de crescimento do filme de passivação. Neste trabalho será analisado o primeiro ciclo, visando elucidar este crescimento inicial do filme.

Os dados de impedância do filme de passivação produzido sobre o cádmio em meio alcalino obtidos em literatura referem-se geralmente a um potencial fixo. De forma diferente, neste trabalho as medidas de impedância são efetuadas sobrepostas a uma medida de voltametria cíclica, com o potencial variando em uma velocidade fixa. Isto permite avaliar o comportamento da resistividade e da permissividade relativa do filme durante seu crescimento.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados na execução do trabalho, incluindo os materiais e equipamentos e as técnicas experimentais.

5.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos para realização das medidas.

Como eletrodo de trabalho, foram utilizadas barras de cádmio metálico policristalino de pureza mínima 99,9%, embutidas em resina epoxídica, tendo como contato elétrico um fio de cobre e diâmetro de 4 mm (área geométrica útil de 0,126 cm²) e de 8 mm (área geométrica útil de 0,503 cm²). Todos os valores de densidade de corrente, densidade de carga, resistividade e capacitância citados no trabalho estão referidos à área real, dada pela expressão:

$$A_r = A_g \cdot r \quad (98)$$

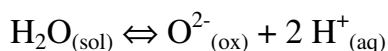
onde A_g é a área geométrica útil do eletrodo e r é o coeficiente de rugosidade da superfície. Devido ao tipo de polimento dos eletrodos e ao tipo de papel abrasivo utilizado, foi considerado um coeficiente de rugosidade superficial igual a 3.

Como eletrodo de referência, foram utilizados eletrodos de Hg/HgO em KOH 1 mol/L para as medidas realizadas em KOH 1 mol/L e eletrodos de Hg/HgO em NaOH 1 mol/L para as demais. Nas medidas em que a solução de trabalho era diferente da solução do eletrodo de referência, foi utilizada uma camisa de proteção para o eletrodo de referência, contendo NaOH 1 mol/L, para que não houvesse a contaminação do eletrodo pela solução de trabalho e seu potencial não fosse alterado. Todos os potenciais citados nos itens 5, 6 e 7 deste trabalho estão referidos a esse eletrodo de referência.

Como contra-eletrodo foi utilizada uma lâmina de platina. Para permitir a entrada do eletrodo de trabalho já polarizado catodicamente para a realização das medidas, foi utilizado também um eletrodo auxiliar de platina. Esse procedimento tem a finalidade de permitir um melhor controle sobre o filme de óxido formado na superfície do metal durante o pré-tratamento do eletrodo.

Foi também utilizado um borbulhador de nitrogênio, permitindo a injeção de N₂ ora dentro da solução de trabalho, ora na superfície da mesma, para desoxigenação das soluções de trabalho.

As soluções de trabalho utilizadas estão listadas na Tabela 6. Foram selecionadas soluções que permitissem pouca variação de pH (utilizando-se soluções tampão ou com alta concentração de OH⁻), principalmente na interface filme / solução, visto ser este um pressuposto básico para que a interface não se polarize durante o crescimento do filme de óxido [4,22]. Conforme já discutido no item 2.4.2.1, a reação determinante do potencial nesta interface é [22]:



Mantendo-se o pH constante, não há mudança no potencial na interface filme/solução.

Todas as soluções foram preparadas com água MilliQ fervida, para eliminação do CO₂ dissolvido, que pode influenciar os resultados das medidas, e reagentes padrão análise.

TABELA 6. SOLUÇÕES DE TRABALHO UTILIZADAS

pH	Solução aquosa
14	KOH 1 mol/L
14	NaOH 1 mol/L
12	Solução tampão de borato de sódio (bórax) / NaOH – 0,012 mol/L Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O; 0,0342 mol/L NaOH
10,5	Solução tampão de bórax / NaOH – 0,0125 mol/L Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O; 0,0227 mol/L NaOH
8,4	Solução tampão de ácido bórico / bórax – 0,3 mol/L H ₃ BO ₃ ; 0,15 mol/L Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O

A Tabela 7 mostra os valores aproximados de potencial de Flade segundo POURBAIX ^[12] para as diferentes formas de cádmio propostas pelo autor, nas soluções de trabalho indicadas na Tabela 6.

TABELA 7. VALORES APROXIMADOS DE POTENCIAL DE FLADE SEGUNDO POURBAIX ^[12] PARA AS DIFERENTES FORMAS DE CÁDMIO, NAS DIFERENTES SOLUÇÕES DE TRABALHO UTILIZADAS. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

pH da solução	CdO	Cd(OH) ₂ “ativo”	Cd(OH) ₂ “inativo”
14	-860 mV	-900 mV	-920 mV
12	-740 mV	-780 mV	-800 mV
10,5	-655 mV	-695 mV	-710 mV
8,4	-530 mV	-570 mV	-590 mV

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas à temperatura ambiente, dentro de uma gaiola de Faraday, para evitar a interferência de campos elétricos externos, e utilizando-se um potenciostato / galvanostato PAR EG&G Modelo 283, com *software* CorrWare 2. Para as medidas de PDEIS, foi também utilizado um analisador de resposta em frequência Solartron modelo SI 1255, com *software* Zplot 2.

5.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Foram utilizadas três técnicas experimentais para realização das medidas eletroquímicas: voltametria cíclica, técnica galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica potenciodinâmica (PDEIS).

Antes da realização das medidas, era montada a célula eletroquímica, com a solução de trabalho, eletrodo de referência, contra-eletrodo e eletrodo auxiliar, ficando de fora apenas o eletrodo de trabalho. A seguir, eram ligados os equipamentos e iniciado o borbulhamento da solução de trabalho com nitrogênio, sendo mantido por no mínimo uma hora. Após este período, o borbulhamento era interrompido, sendo mantida apenas a injeção de N₂ na superfície da solução.

O potencial do eletrodo de referência era constantemente monitorado, sendo medida a diferença entre o mesmo e o potencial de um eletrodo de referência

semelhante antes e depois da série de medidas efetuadas.

Antes da realização de cada medida, o eletrodo de trabalho era polido com papel abrasivo (3M do Brasil), sendo a seguir lavado com água bidestilada e secado com papel absorvente. Esse processo era repetido sempre desta mesma forma, objetivando manter as mesmas condições iniciais do sistema para permitir a comparação dos resultados obtidos, uma vez que a rugosidade do eletrodo depende dessas condições de polimento.

A lavagem do eletrodo com água após o polimento e o contato da superfície ativa do eletrodo com o ar antes de cada medida são suficientes para a formação de uma camada inicial de óxido na superfície do eletrodo, que não é reduzida no potencial inicial e, portanto, está presente no início de cada medida ^[9,10,31,32], justificando a aplicação dos modelos de crescimento de filmes contínuos.

5.2.1 Voltametria cíclica

Após polimento e lavagem do eletrodo, o mesmo era inserido já polarizado catodicamente no potencial inicial da varredura. A seguir, era iniciada a varredura voltamétrica em uma determinada velocidade. A ordem de execução das medidas em relação a cada velocidade de varredura era aleatória. Foram utilizadas velocidades de varredura de potencial de 0,5 mV/s a 500 mV/s. Devido aos problemas de reprodutibilidade, foram realizadas pelo menos 5 medidas em cada velocidade de varredura.

Diferentemente dos trabalhos de outros autores sobre o cádmio em meio alcalino ^[20,55,56,62,63,65,66], foram efetuadas medidas de voltametria cíclica com um único ciclo por medida, para garantir que as medidas analisadas haviam sido efetuadas sobre superfícies semelhantes, sempre preparadas da mesma forma.

Os limites de potenciais utilizados nas voltametrias foram:

- potencial inicial = -1,5 V;

- potencial de retorno = -0,25 V; e
- potencial final = -1,75 V.

As densidades de corrente iniciais utilizadas estão detalhadas na Tabela 8.

TABELA 8. DADOS EXPERIMENTAIS PARA REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

Solução	Densidade de corrente inicial [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
KOH 1 mol/L Lixa 600	$-47,9 \pm 0,4$
NaOH 1 mol/L Lixa 600	$-55,3 \pm 0,18$
NaOH 1 mol/L Lixa 2000	$-5,06 \pm 0,38$

O polimento para medidas de voltametria cíclica em KOH 1 mol/L e em NaOH 1 mol/L foi realizado com papel abrasivo de granulometria 600, e em NaOH mol/L também com papel abrasivo de granulometria 2000.

5.2.2 Técnica galvanostática

Quando foram iniciados os estudos para a realização de medidas galvanostáticas, encontrou-se bastante dificuldade para se conseguir uma reprodutibilidade aceitável.

Foram efetuados testes baseados na tese de TULIO ^[17], sempre iniciando com polimento do eletrodo com lixa 600, lavagem, secagem com papel absorvente. A seguir, foram testados diferentes procedimentos para a obtenção das curvas galvanostáticas:

- imersão do eletrodo na solução de trabalho, a seguir imediata polarização catódica galvanostática do eletrodo na corrente inicial ($i_{c,i}$), acompanhamento do potencial do eletrodo até que fosse atingido o valor do potencial inicial (E_i), sendo então a corrente anódica (i_g) aplicada;
- imersão do eletrodo na solução de trabalho já polarizado catodicamente na corrente inicial ($i_{c,i}$), utilizando-se o eletrodo auxiliar, acompanhamento do potencial do eletrodo até que fosse atingido o valor

- do potencial inicial (E_i), sendo então a corrente anódica (i_g) aplicada; e
- imersão do eletrodo na solução de trabalho já com polarização catódica potenciostática em um potencial inicial (E_i), utilizando-se o eletrodo auxiliar, acompanhamento da corrente no eletrodo até que fosse atingido o valor da corrente inicial (i_{in}), sendo então a corrente anódica (i_g) aplicada.

Ainda dentro desses procedimentos utilizados, foram utilizadas diferentes correntes catódicas iniciais, para testar a reprodutibilidade. Porém, nenhuma das condições analisadas ofereceu uma reprodutibilidade satisfatória nas medidas realizadas, havendo muita dispersão.

Foi decidido então testar as diferenças obtidas com outras granulometrias de lixas. Para esse teste, foram realizadas medidas voltamétricas em NaOH 1 mol/L, devido ao fato de já se ter disponíveis medidas de voltametria cíclica com papel abrasivo de granulometria 600 nessas condições, para facilitar a comparação. A análise destes testes está descrita no item 6.1 deste trabalho.

As medidas galvanostática foram realizadas todas com papel abrasivo de granulometria 2000, devido à mesma ter produzido uma melhor reprodutibilidade nas medidas em soluções de KOH e NaOH.

Por fim, a reprodutibilidade mais aceitável foi obtida realizando-se medidas galvanostáticas com polimento com papel abrasivo de granulometria 2000, condições iniciais galvanostáticas catódicas, com o eletrodo entrando na solução polarizado na corrente catódica inicial e aguardando-se até que fosse atingido um valor de potencial inicial para então ser efetuada a medida galvanostática anódica. Para cada pH diferente foram realizados testes com diferentes valores de corrente catódica inicial, escolhendo-se como padrão aquela que forneceu a melhor reprodutibilidade em potencial e na curva galvanostática anódica obtida na seqüência. Os valores de corrente galvanostática inicial e potencial inicial, bem como a faixa de densidades de corrente anódicas, utilizados para cada pH estão indicados na Tabela 9.

TABELA 9. CONDIÇÕES INICIAIS UTILIZADAS PARA AS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS, PARA AS DIFERENTES SOLUÇÕES DE TRABALHO UTILIZADAS. E vs. Hg/HgO/ NaOH 1 MOL/L

Solução	Densidade de corrente catódica inicial, [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	Potencial inicial, [V]	Faixa de densidades de corrente anódicas, [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$]
pH 14,0 (NaOH 1 mol/L)	-20	$-1,617 \pm 0,018$	0,66 a 2,98
pH 12,0	-40	$-1,653 \pm 0,022$	0,04 a 0,40
pH 10,5	-38	$-1,608 \pm 0,008$	0,02 a 0,93
pH 8,4	-20	$-1,450 \pm 0,009$	0,07 a 1,33

A aplicação de i_g seguiu uma seqüência aleatória dentro dos intervalos de i_g em todos os casos.

Os transientes anódicos foram obtidos sempre tomando-se o cuidado de não se atingir potenciais muito positivos, para assegurar que não ocorressem outros processos que pudessem comprometer o eletrodo ^[17]. Foram selecionadas as densidades de corrente galvanostáticas anódicas de acordo com esse critério.

5.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica potenciodinâmica (PDEIS)

Foram efetuadas medidas de PDEIS para as soluções de trabalho de pH 8,4, 10,5 e 12, com polimento com papel abrasivo de granulometria 600, conforme descrito a seguir. Essa granulometria foi escolhida por já se ter disponíveis resultados de voltametria cíclica efetuada com esse polimento para essas soluções de trabalho ^[15].

Efetuar-se medidas de voltametria cíclica entre os potenciais $-1,5$ V e $+0,5$ V (somente varredura anódica), em uma dada velocidade de varredura de potenciais (que gera o crescimento do filme sobre o substrato), sendo aplicada simultaneamente, superposta a essa medida, uma perturbação de potencial senoidal em uma dada freqüência e na amplitude de 5 mV rms, de modo a se obter como resposta da medida a impedância do sistema durante o transiente voltamétrico, em cada potencial do mesmo.

Foram utilizadas 3 velocidades de varredura (0,5; 1 e 2 mV/s) e, para cada uma delas, as medidas de impedância em 20 freqüências diferentes (10; 15; 25; 40; 50;

75; 100; 150; 250; 500; 750; 1000; 2500; 5000; 7500; 10000; 15000; 20000; 25000; 50000 Hz), totalizando 80 medidas para cada solução de trabalho. Foram utilizadas velocidades de varredura baixas (até 2 mV/s) e frequências médias a altas (a partir de 10 Hz) para garantir que as medidas de impedância fossem realizadas em tempos menores que aqueles em que passassem correntes tais que modificassem significativamente o estado do filme em crescimento, de forma que a medida de impedância fosse efetuada sobre um filme praticamente em estado estacionário naquele instante, conforme requerido pela técnica (vide item 2.5.4 deste trabalho). A condição de linearidade do sistema foi comprovada em um trabalho anterior ^[15].

Para a análise desses dados, foram reagrupadas as medidas de impedância realizadas para cada frequência (em cada velocidade) em função do potencial do eletrodo no momento da medição, obtendo-se a resposta de impedância para todas as frequências, agrupadas para cada potencial e velocidade de varredura. Também por este motivo é importante que a preparação do eletrodo de trabalho seja efetuada sempre da mesma forma, para que as medidas obtidas possam ser reagrupadas.

A análise dos resultados foi efetuada conforme descrito no item 2.5.4 e obtidos os valores de resistência e capacitância do filme nesse potencial, para cada velocidade de varredura. Com isso, foram calculadas e comparadas a resistividade (ρ_f) e a permissividade relativa ($\epsilon_{R,f}$) do filme nas diferentes velocidades.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das medidas realizadas.

6.1 REPRODUTIBILIDADE

A reprodutibilidade dos resultados obtidos é influenciada principalmente pelas condições de preparo da superfície (ou seja, pela espessura e rugosidade do óxido inicial), pelo potencial inicial do eletrodo e pela densidade de corrente inicial das medidas. O ideal é obter-se sempre a mesma densidade de carga antes do início da medida, ou seja, ter-se sempre a mesma espessura de óxido inicial. Como é difícil medir essa densidade de carga, uma mesma situação de potencial e densidade de corrente iniciais é uma boa aproximação, visto que, como o fluxo de corrente através do eletrodo para altas densidades de corrente é devido ao gradiente de potencial, supõe-se que estabelecendo uma densidade de corrente e um potencial inicial está-se fixando sempre uma mesma situação. Por isso, nas voltametrias, iniciavam-se as varreduras quando a corrente era estabilizada na polarização catódica, procurando-se sempre obter um valor aproximado de densidade de corrente inicial para cada pH, e nas galvanostáticas iniciavam-se as medidas quando o potencial era estabilizado na densidade de corrente catódica inicial, procurando-se sempre obter um valor aproximado de potencial para cada pH.

Porém, desde o início dos trabalhos em pH 14 (soluções 1 mol/L de NaOH ou KOH) foram observados problemas de reprodutibilidade nas medidas realizadas, sendo difícil conseguir a mesma corrente inicial e o mesmo potencial inicial para um dado valor de pH, seja em medidas de voltametria cíclica ou galvanostáticas. Resultados obtidos anteriormente por voltametria cíclica para outros valores de pH (8,4, 10,5 e 12) ^[15] mostraram uma reprodutibilidade bem melhor. Considerando que o

cádmio é um metal relativamente mole (dureza 16 a 24 HB) ^[47], foi considerada a hipótese de que o papel abrasivo de granulometria 600, que estava sendo utilizado para polimento do eletrodo antes da realização de cada medida, estivesse causando a irreprodutibilidade da superfície. Para analisar o problema, foram então realizadas também medidas de voltametria cíclica em NaOH 1 mol/L com polimento com papel abrasivo de granulometria 2000 e com pasta de diamante (3 e 1 μm).

Na Figura 28 está apresentado um voltamograma obtido com cada forma de polimento diferente, sendo sempre a primeira varredura voltamétrica. Em todos os casos foi utilizado no gráfico coeficiente de rugosidade igual a 1, para permitir a comparação entre as diferentes medidas.

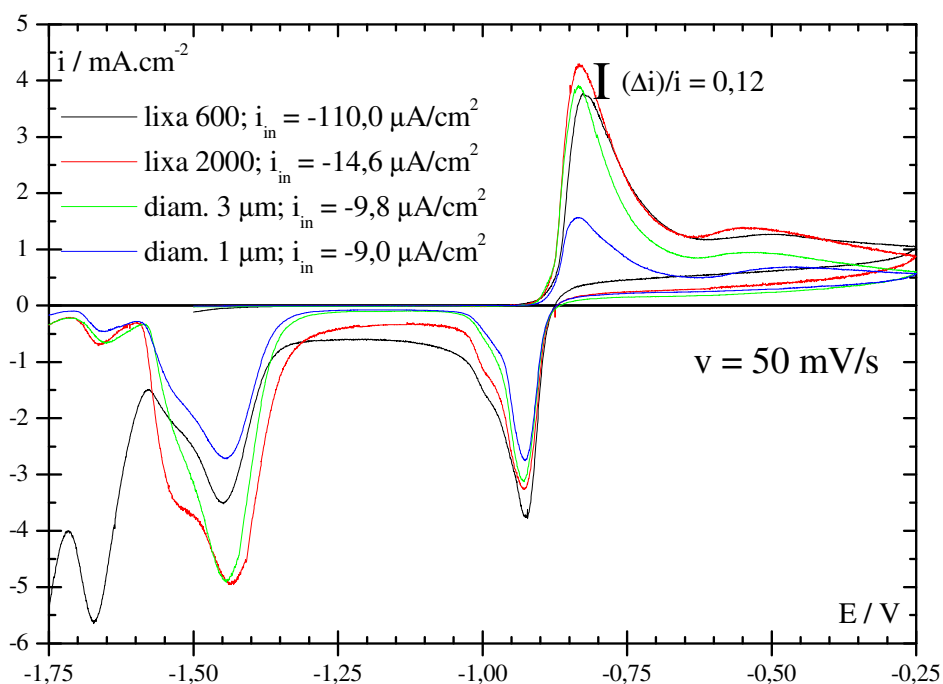


FIGURA 28. MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L, COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV/s E AS DIFERENTES FORMAS DE POLIMENTO INDICADAS NA LEGENDA; $E_{in} = -1,5$ V, $E_{ret} = -0,25$ V, $E_{final} = -1,75$ V; E vs. Hg/HgO EM NaOH 1 MOL/L; PARA MONTAGEM DO GRÁFICO, FOI CONSIDERADO COEFICIENTE DE RUGOSIDADE IGUAL A 1 PARA TODOS OS CASOS. ESTÁ INDICADA NO GRÁFICO A MAIOR DIFERENÇA RELATIVA ENTRE AS DENSIDADES DE CORRENTE DE PICO DAS TRÊS PRIMEIRAS FORMAS DE POLIMENTO

São observadas diferenças na forma da curva completa obtida para as

diferentes formas de polimento. As densidades de corrente iniciais das medidas (i_{in}) diminuem com a diminuição da granulometria do polimento, conforme indicado na Figura. Porém, as densidades de corrente de pico para o polimento com papel abrasivo de granulometria 600, papel abrasivo de granulometria 2000 e pasta de diamante de granulometria 3 μm são relativamente próximas, tendo uma diferença relativa máxima de 12%, conforme indicado na Figura, sugerindo que a rugosidade do eletrodo nestes casos deve estar relativamente próxima. A densidade de corrente de pico obtida com pasta de diamante de granulometria 1 μm , por sua vez, é aproximadamente 1/3 da obtida nas outras formas de polimento, indicando um eletrodo menos rugoso nessas condições.

Na Figura 29, Figura 30, Figura 31 e Figura 32 está apresentada a primeira varredura de alguns voltamogramas obtidos para o cádmio em NaOH 1 mol/L, na velocidade de varredura de 50 mV/s, com polimento efetuado com papel abrasivo de granulometria 600, papel abrasivo de granulometria 2000, pasta de diamante de granulometria 3 μm e pasta de diamante de granulometria 1 μm , respectivamente, para mostrar a reprodutibilidade das medidas nessas condições. Está também indicada em cada Figura a diferença relativa máxima entre as densidades de corrente de pico obtidas para cada forma de polimento.

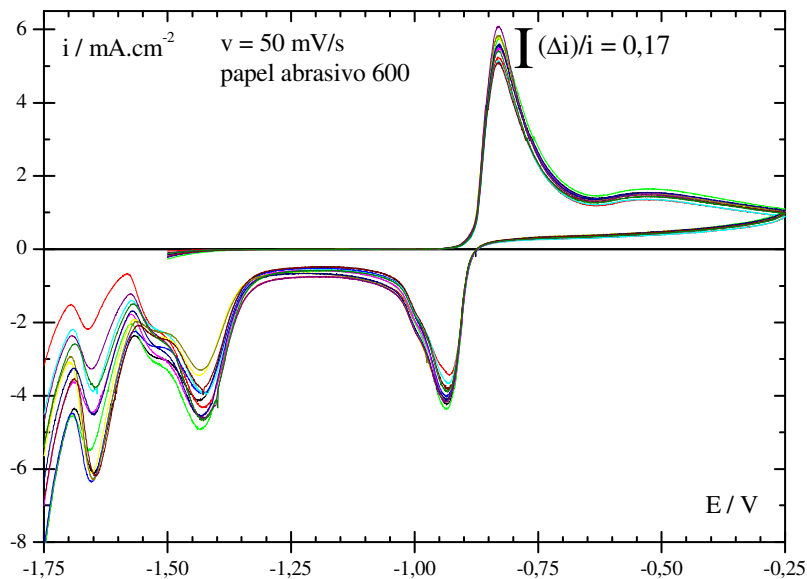


FIGURA 29. DOZE MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L, COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV/s E POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600, CONSIDERANDO COEFICIENTE DE RUGOSIDADE IGUAL A 1; $E_{in} = -1,5$ V, $E_{ret} = -0,25$ V, $E_{final} = -1,75$ V; E vs. Hg/HgO EM NaOH 1 MOL/L. ESTÁ INDICADA NO GRÁFICO A MAIOR DIFERENÇA RELATIVA ENTRE AS DENSIDADES DE CORRENTE DE PICO

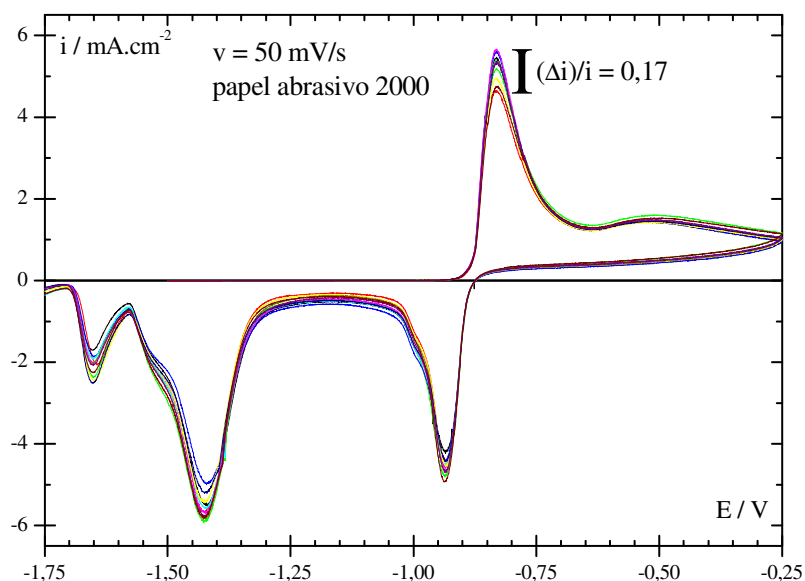


FIGURA 30. DOZE MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L, COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV/s E POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000, CONSIDERANDO COEFICIENTE DE RUGOSIDADE IGUAL A 1; $E_{in} = -1,5$ V, $E_{ret} = -0,25$ V, $E_{final} = -1,75$ V; E vs. Hg/HgO EM NaOH 1 MOL/L. ESTÁ INDICADA NO GRÁFICO A MAIOR DIFERENÇA RELATIVA ENTRE AS DENSIDADES DE CORRENTE DE PICO

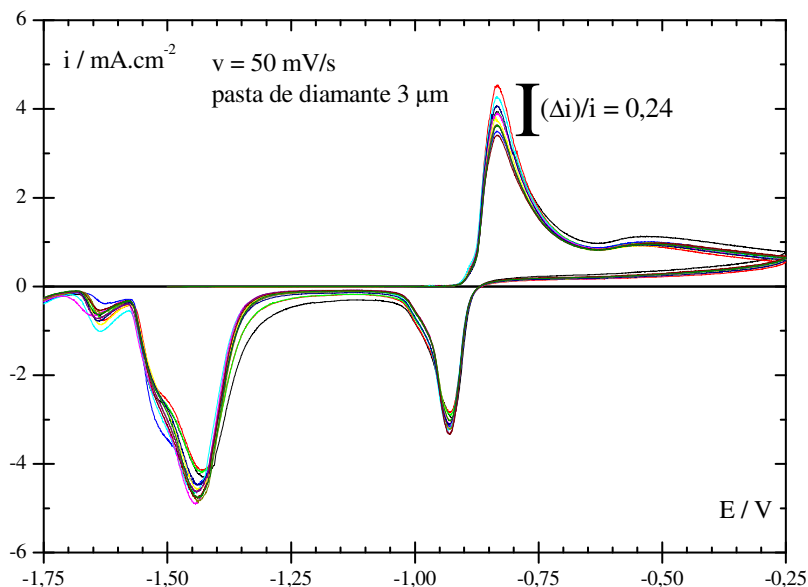


FIGURA 31. DOZE MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L, COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV/s E POLIMENTO COM PASTA DE DIAMANTE DE 3 μm , CONSIDERANDO COEFICIENTE DE RUGOSIDADE IGUAL A 1; $E_{\text{in}} = -1,5$ V, $E_{\text{ret}} = -0,25$ V, $E_{\text{final}} = -1,75$ V; E vs. Hg/HgO EM NaOH 1 MOL/L. ESTÁ INDICADA NO GRÁFICO A MAIOR DIFERENÇA RELATIVA ENTRE AS DENSIDADES DE CORRENTE DE PICO

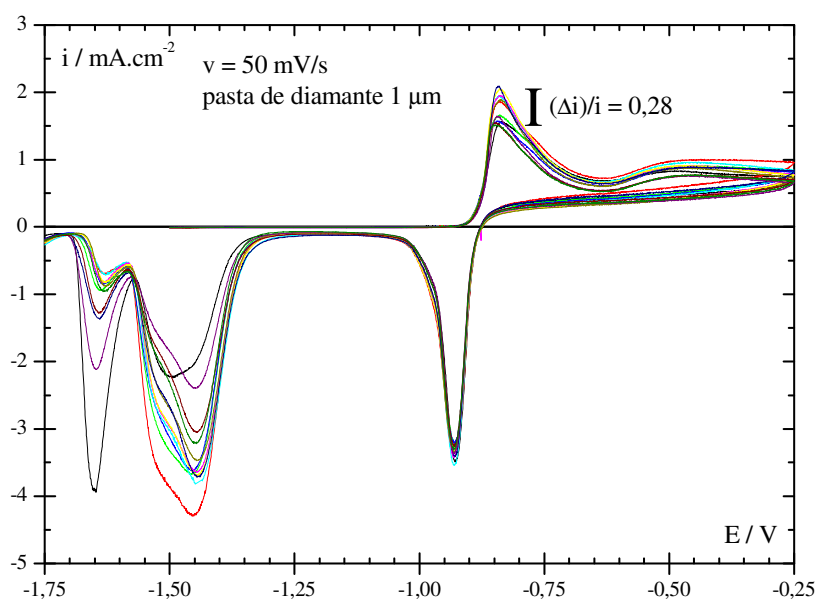


FIGURA 32. DOZE MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L, COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV/s E POLIMENTO COM PASTA DE DIAMANTE DE 1 μm , CONSIDERANDO COEFICIENTE DE RUGOSIDADE IGUAL A 1; $E_{\text{in}} = -1,5$ V, $E_{\text{ret}} = -0,25$ V, $E_{\text{final}} = -1,75$ V; E vs. Hg/HgO EM NaOH 1 MOL/L. ESTÁ INDICADA NO GRÁFICO A MAIOR DIFERENÇA RELATIVA ENTRE AS DENSIDADES DE CORRENTE DE PICO

Analisando a Figura 29 à Figura 32, observa-se que é obtida uma diferença relativa máxima entre as densidades de corrente de pico para cada forma de polimento maior que a diferença obtida quando comparadas as curvas produzidas com cada forma de polimento diferente, em todos os casos. Além disso, a menor diferença máxima relativa entre densidades de corrente de pico é obtida com polimento com papel abrasivo de granulometria 600 e 2000 (17%); a seguir está a diferença obtida com pasta de diamante de granulometria 3 μm (24%) e a maior diferença máxima relativa é obtida com pasta de diamante de granulometria de 1 μm (28%). Isto indica que a reprodutibilidade é melhor nas medidas obtidas com papel abrasivo que nas medidas obtidas com pasta de diamante. Com a diminuição da rugosidade do eletrodo, observa-se uma melhor reprodutibilidade das medidas apenas na parte final da varredura catódica, onde foram observadas as maiores mudanças entre um tipo de polimento e outro.

Na Figura 33 estão apresentados voltamogramas obtidos para o cádmio em NaOH 1 mol/L com polimento efetuado com papel abrasivo de granulometria 2000 e pasta de diamante de 1 μm , porém utilizando-se o coeficiente de rugosidade de 3 para o papel abrasivo de granulometria 2000 e de 1 para a pasta de diamante de 1 μm . Observa-se que, apesar das densidades de corrente do primeiro pico ficarem mais próximas quando se consideram esses diferentes coeficientes de rugosidade, há uma certa distorção na forma da curva quando se comparam as duas formas diferentes de polimento. Isto mostra que diferentes tipos de polimento podem levar determinados processos a uma melhor definição.

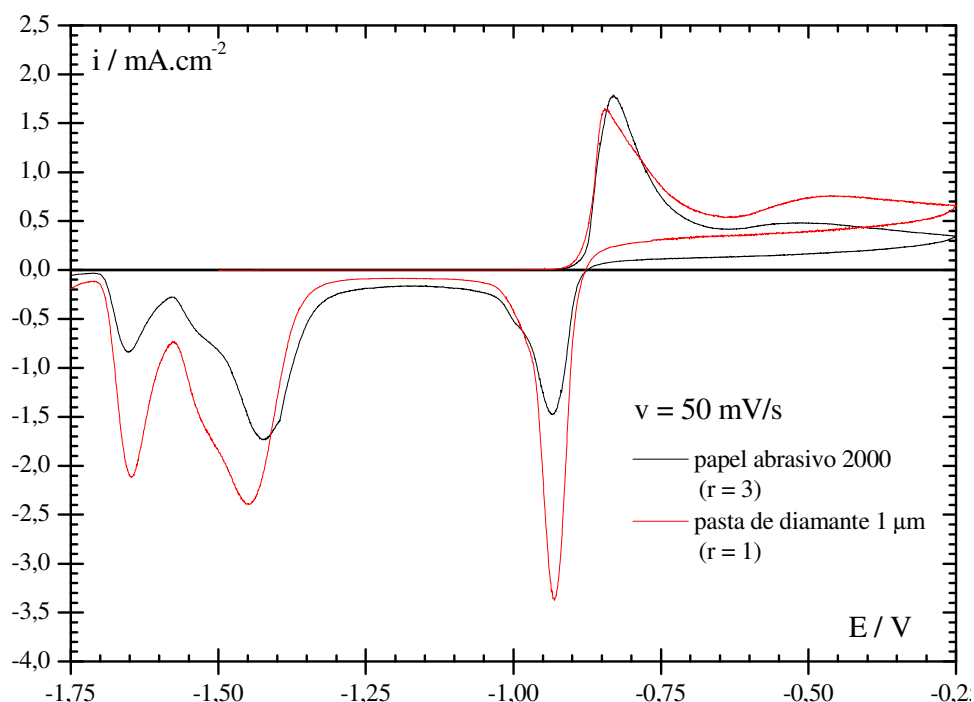


FIGURA 33. MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA REALIZADAS EM NaOH 1 MOL/L, COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV/s E POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000 E PASTA DE DIAMANTE DE 1 μm , CONSIDERANDO COEFICIENTE DE RUGOSIDADE IGUAL A 3 PARA O POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO E 1 PARA O POLIMENTO COM PASTA DE DIAMANTE; $E_{\text{in}} = -1,5 \text{ V}$, $E_{\text{ret}} = -0,25 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -1,75 \text{ V}$; E vs. Hg/HgO EM NaOH 1 MOL/L

Foram ainda produzidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma superfície de cádmio polida com papel abrasivo de granulometria 600, 2000 e pasta de diamante de 3 μm , conforme Figura 34, Figura 35 e Figura 36, onde ficou bastante clara a maleabilidade do cádmio, bem como as diferenças entre as três formas de polimento. O aspecto final do eletrodo após o polimento com papel abrasivo de granulometria 600 e 2000 é praticamente o mesmo, o que justifica os voltamogramas semelhantes para essas duas formas de polimento. Porém, observou-se ainda que a utilização de um papel abrasivo de maior granulometria provoca arrancamento de pedaços do cádmio, gerando buracos na superfície.

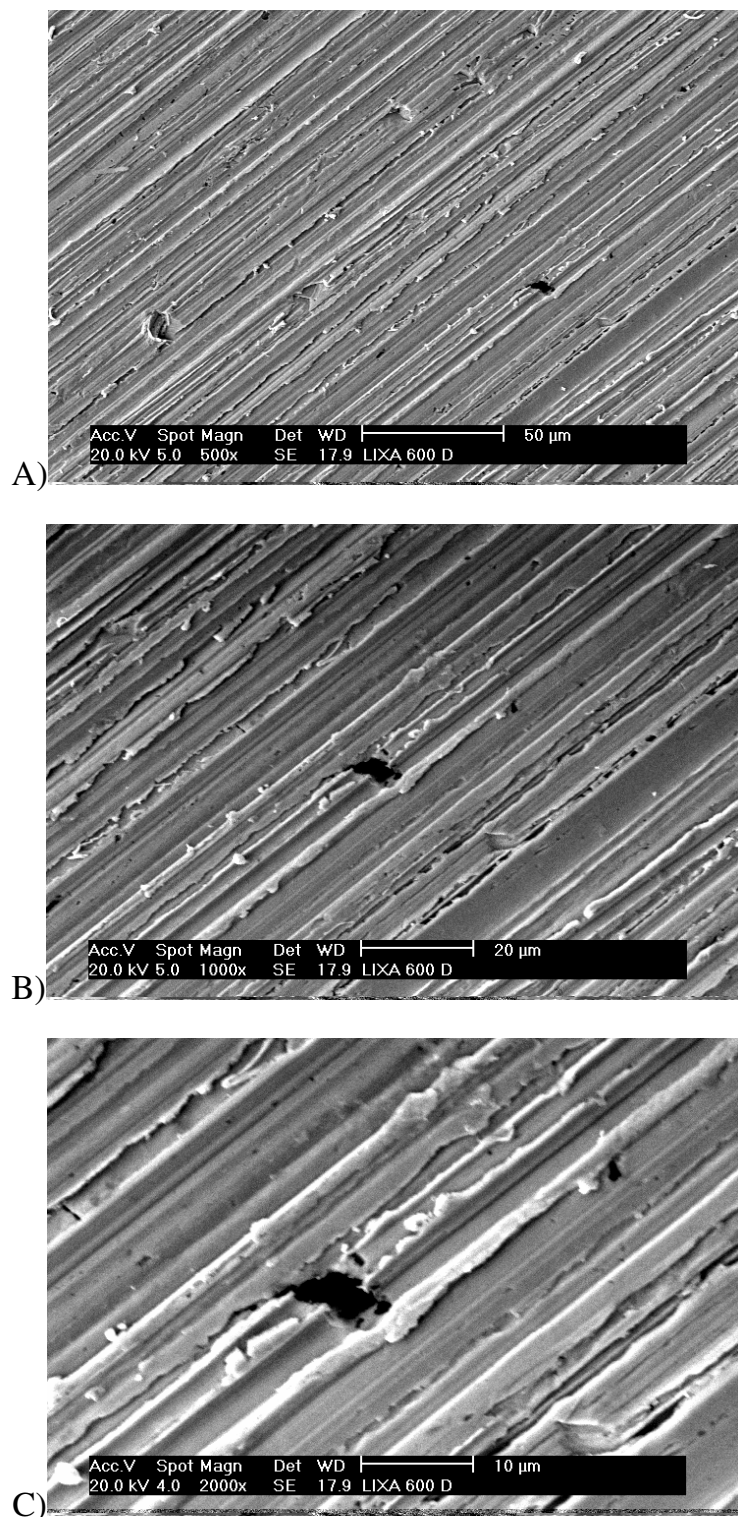


FIGURA 34. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) OBTIDA PARA SUPERFÍCIE DE CÁDMIO POLIDA COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600. A) AUMENTO DE 500 VEZES; B) AUMENTO DE 1.000 VEZES; C) AUMENTO DE 2.000 VEZES

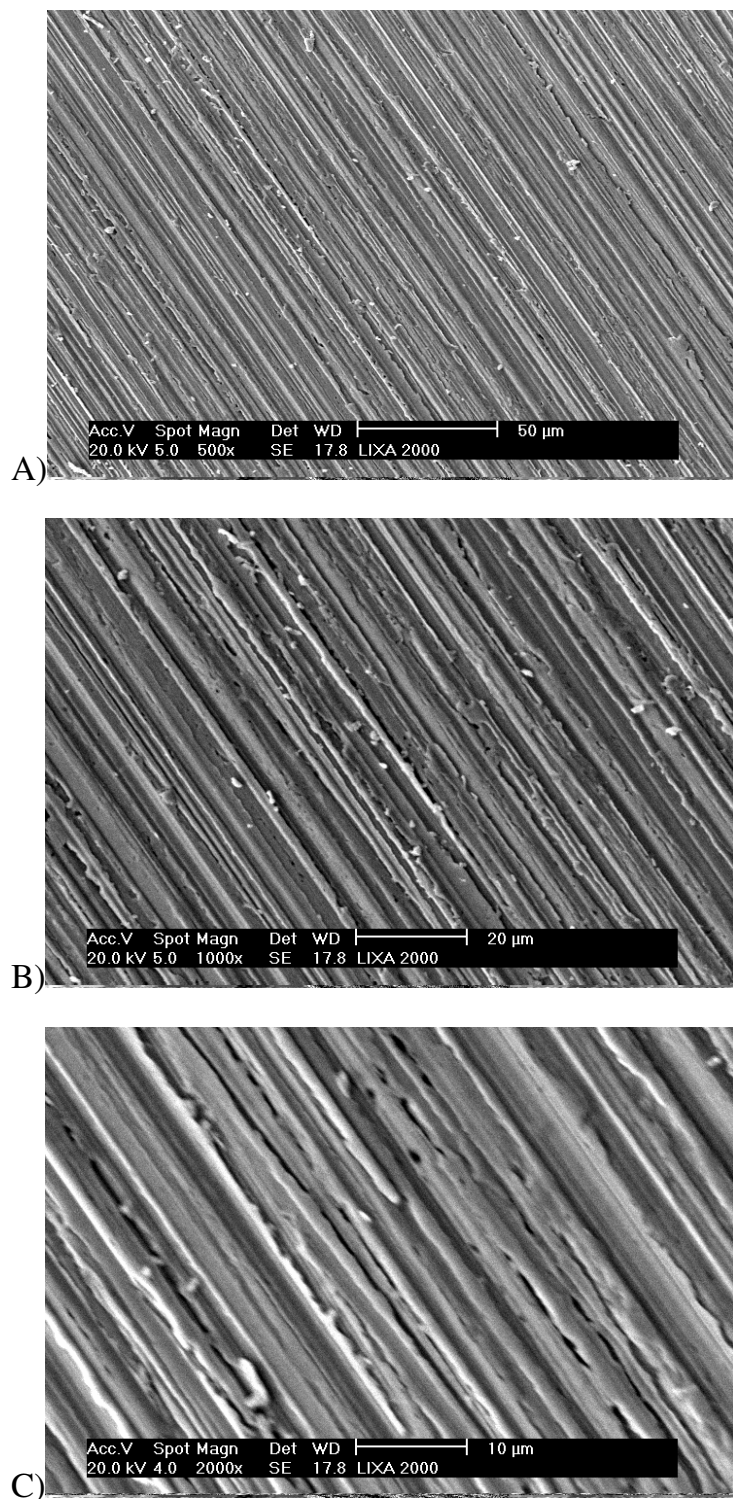


FIGURA 35. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) OBTIDA PARA SUPERFÍCIE DE CÁDMIO POLIDA COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2.000. A) AUMENTO DE 500 VEZES; B) AUMENTO DE 1.000 VEZES; C) AUMENTO DE 2.000 VEZES

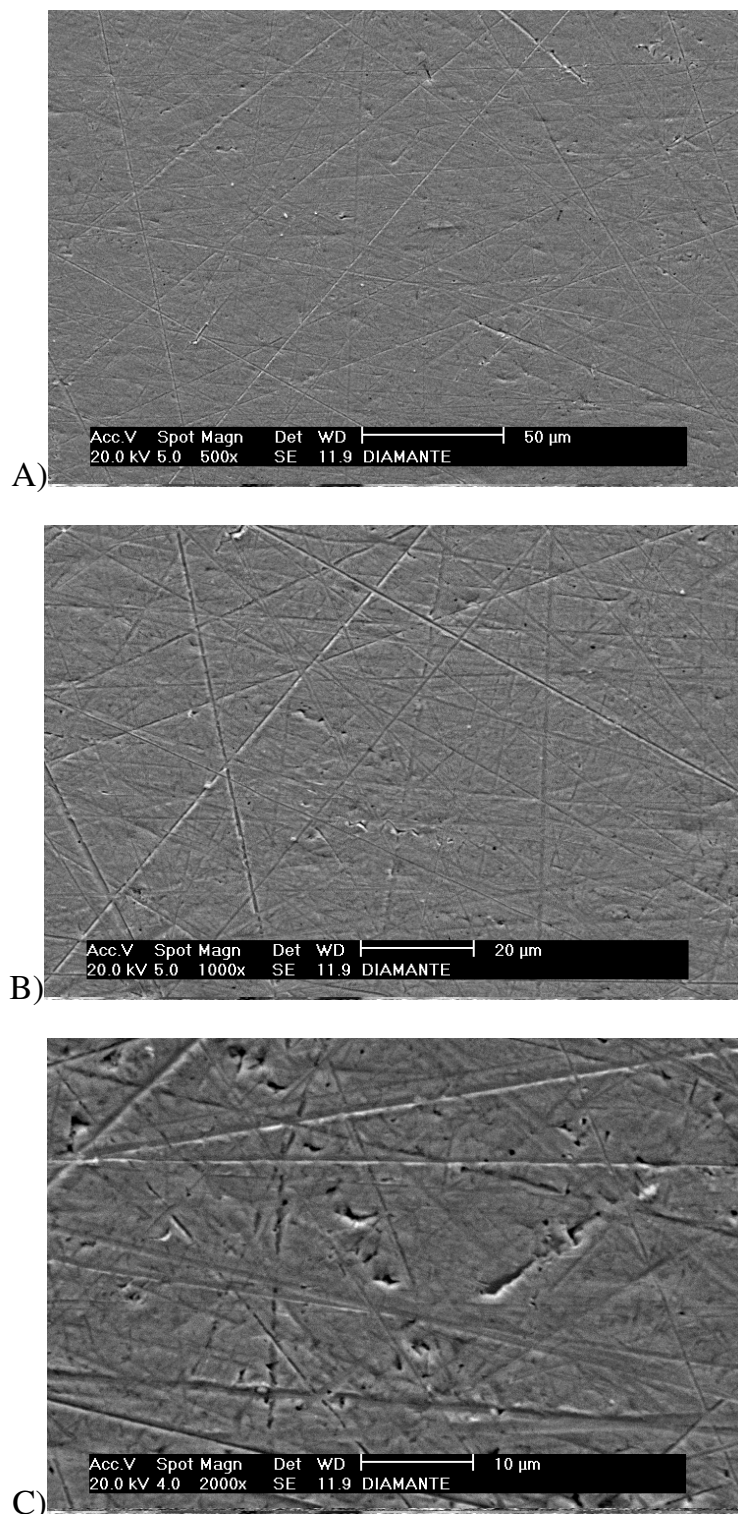


FIGURA 36. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) OBTIDA PARA SUPERFÍCIE DE CÁDMIO POLIDA COM PASTA DE DIAMANTE DE 3 µm. A) AUMENTO DE 500 VEZES; B) AUMENTO DE 1.000 VEZES; C) AUMENTO DE 2.000 VEZES

As medidas utilizando para polimento o papel abrasivo de granulometria 2000 apresentaram ainda uma reprodutibilidade mais constante que aquelas utilizando

o papel abrasivo de granulometria 600 (provavelmente porque no primeiro caso há menos arrancamento de material na superfície que no segundo) e que na pasta de diamante. Este último caso provavelmente porque na pasta de diamante o polimento é feito em tecido, onde é adicionada a pasta. O mesmo tecido é utilizado diversas vezes para a mesma pasta, ficando nele o resíduo do polimento anterior. Como o cádmio é muito maleável, estes resíduos podem influenciar o polimento posterior. Na utilização de papel abrasivo, a cada medida é utilizado um pedaço novo de papel para o polimento. Por tudo isso, decidiu-se utilizar a lixa 2000.

Apesar de ser alterado o meio de polimento, o coeficiente de rugosidade utilizado anteriormente foi mantido, visto que a densidade de corrente do primeiro pico foi praticamente a mesma com papel abrasivo de granulometria 2000 que de granulometria 600.

6.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Foram realizadas medidas de voltametria cíclica do cádmio em NaOH 1 mol/L utilizando-se polimento com papel abrasivo de granulometria 600 e 2000 em e KOH 1 mol/L utilizando-se polimento com papel abrasivo de granulometria 600. Para tratamento dos dados, foi considerada a primeira varredura voltamétrica e analisado o primeiro pico anódico obtido. A seguir será apresentada a análise dos resultados.

6.2.1 Análise qualitativa

Os resultados obtidos com polimento com papel abrasivo de granulometria 600 e 2000 são semelhantes e portanto serão apresentados para NaOH 1 mol/L apenas os dados obtidos com papel abrasivo de granulometria 2000, por ser este o utilizado para as medidas galvanostáticas.

Na Figura 37 está apresentada a primeira varredura das medidas de voltametria cíclica obtidas em solução 1 mol/L de NaOH, desoxigenada, com

polimento efetuado com papel abrasivo de granulometria 2000, nas velocidades de varredura indicadas.

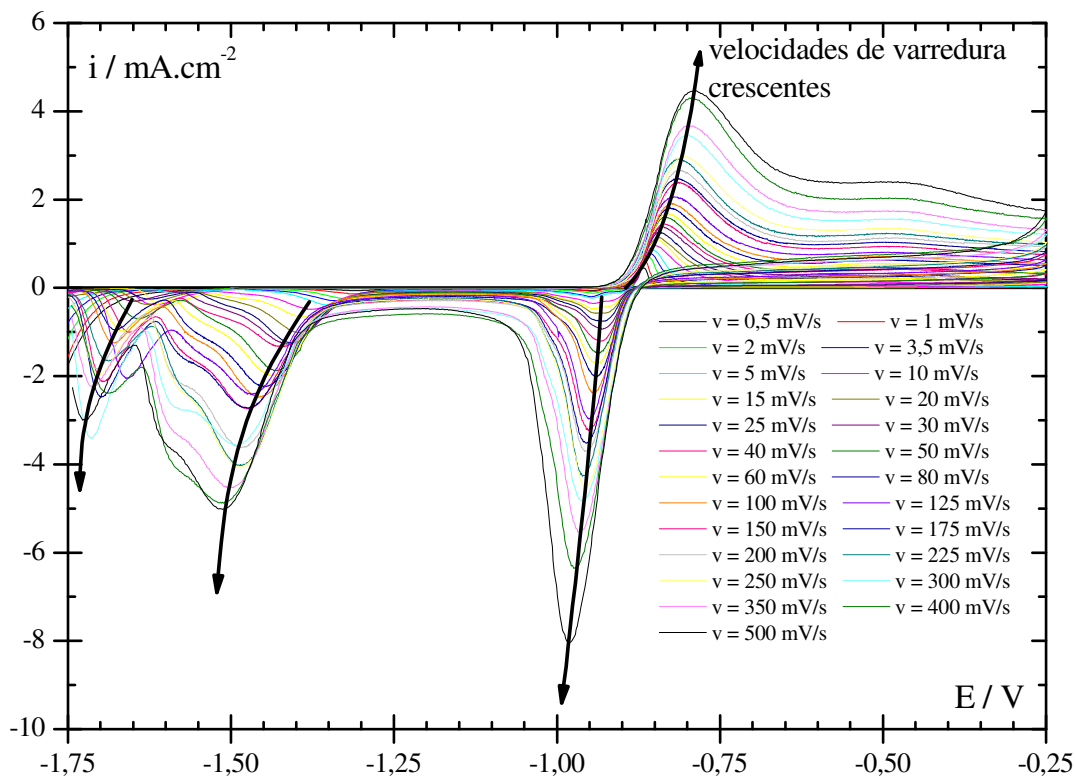


FIGURA 37. PRIMEIRA VARREDURA DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA OBTIDAS PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO 1 MOL/L DE NaOH – pH 14, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000. $E_i = -1,5 \text{ V}$, $E_r = -0,25 \text{ V}$, $E_f = -1,75 \text{ V}$, NAS VELOCIDADES DE VARREDURA DE POTENCIAIS INDICADAS NA LEGENDA. E vs. Hg / HgO / 1 MOL/L NaOH. AS SETAS INDICAM A TENDÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO COM O AUMENTO DA VELOCIDADE DE VARREDURA

Com o aumento da velocidade de varredura, pode ser observado o aumento da densidade de corrente de pico e o deslocamento do potencial de pico para valores mais positivos. Em velocidades de varredura maiores, o filme formado tem menos tempo para a recombinação dos defeitos injetados durante o crescimento do filme, sendo mais defeituoso e portanto possuindo uma resistividade específica menor, o que permite uma maior passagem de corrente. Além disso, nas velocidades menores, em um mesmo potencial durante a voltametria, a espessura do óxido formado é maior que para velocidades maiores, oferecendo maior resistência à passagem de corrente.

Considerando que o aparecimento do pico nas voltametrias é explicado pela taxa de recombinação dos defeitos injetados, é razoável que o mesmo apareça em potenciais mais negativos nas velocidades de varredura menores, pois nelas o filme tem mais tempo para os rearranjos estruturais, recombinação de defeitos e desidratação, até chegar no mesmo potencial.

Na Figura 38 está apresentado um voltamograma obtido para o cádmio em NaOH 1 mol/L, com polimento do eletrodo com papel abrasivo de granulometria 2000, para a velocidade de varredura de 100 mV/s.

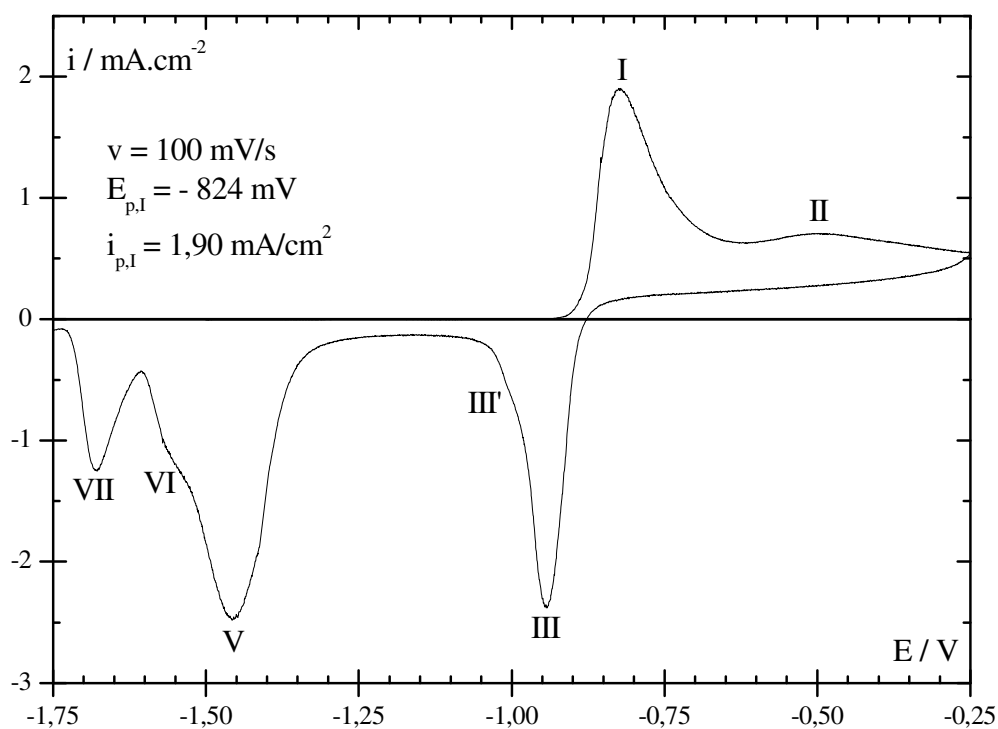


FIGURA 38. VOLTAMOGRAMA DA PRIMEIRA VARREDURA OBTIDA PARA O CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000, NA VELOCIDADE DE 100 mV/s; $E_i = -1,25$ V, $E_r = -0,25$ V, $E_f = -1,75$ V; INDICANDO OS VALORES DE DENSIDADE DE CORRENTE E POTENCIAL DO PRIMEIRO PICO ANÓDICO. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

Comparando o voltamograma da Figura 38 com os voltamogramas estabilizados apresentados em literatura ^[55,56,62,65,66] para 100 mV/s, podem ser observadas semelhanças, principalmente com o voltamograma estabilizado obtido por SIMIC e AHLBERG ^[62] (vide Figura 12): foram identificados os picos anódicos I e II

e os picos catódicos III, III', V, VI e VII observados por estes autores, estando ausentes apenas os picos I' e IV. Porém, o fato dos voltamogramas apresentados em literatura serem referentes ao ciclo estabilizado e não ao primeiro ciclo como este é suficiente para explicar essas diferenças. Trabalhando com o ciclo estabilizado, considera-se que o óxido formado na varredura anódica é totalmente reduzido na varredura catódica. Porém, esta redução pode não ser completa, e o óxido se forma no segundo ciclo sobre uma superfície diferente daquela sobre a qual é formado no primeiro ciclo e assim por diante, até a obtenção do ciclo estabilizado. Se não fosse dessa forma, todos os ciclos de uma mesma varredura seriam iguais. A superfície para o primeiro ciclo pode ser controlada, mantendo-se as mesmas condições iniciais para cada medida; a superfície para os próximos ciclos, não. Superfícies diferentes podem induzir à formação de filmes com características diferentes. Eis o motivo pelo qual há diferenças entre diferentes ciclos e neste trabalho é utilizado o primeiro ciclo.

O pico estudado neste trabalho é o pico I indicado na Figura 38.

Na Figura 39 está apresentada a primeira varredura das medidas de voltametria cíclica obtidas em solução 1 mol/L de KOH, desoxigenada, com polimento efetuado com papel abrasivo de granulometria 600, indicando-se as velocidades de varredura utilizadas.

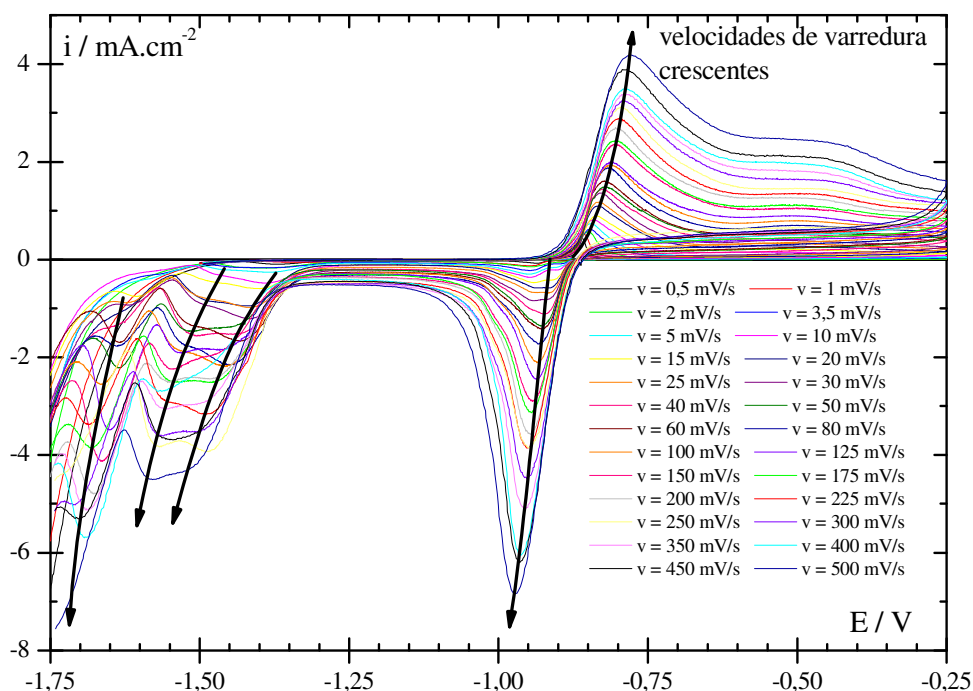


FIGURA 39. PRIMEIRA VARREDURA DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA OBTIDAS PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO 1 MOL/L KOH – pH 14, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600. $E_i = -1,5 \text{ V}$, $E_r = -0,25 \text{ V}$, $E_f = -1,75 \text{ V}$, NAS VELOCIDADES DE VARREDURA DE POTENCIAIS INDICADAS NA LEGENDA. E vs. Hg/HgO/KOH 1 MOL/L. AS SETAS INDICAM A TENDÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO COM O AUMENTO DA VELOCIDADE DE VARREDURA

Pode ser observada a grande semelhança com as medidas de voltametria cíclica em NaOH 1 mol/L (Figura 37), com polimento efetuado com papel abrasivo de granulometria 2000, conforme esperado. São observadas maiores diferenças apenas no final da varredura catódica que, por sua vez, podem ser devido à forma de polimento diferente utilizada nos dois casos, conforme descrito no item 6.1 deste trabalho.

Na Figura 40 está apresentada a primeira varredura de algumas medidas de voltametria cíclica efetuadas na velocidade de varredura de 50 mV/s em soluções 1 mol/L de NaOH e de KOH, ambas com polimento com papel abrasivo de granulometria 600, onde não é possível efetuar distinção entre as medidas efetuadas em soluções diferentes.

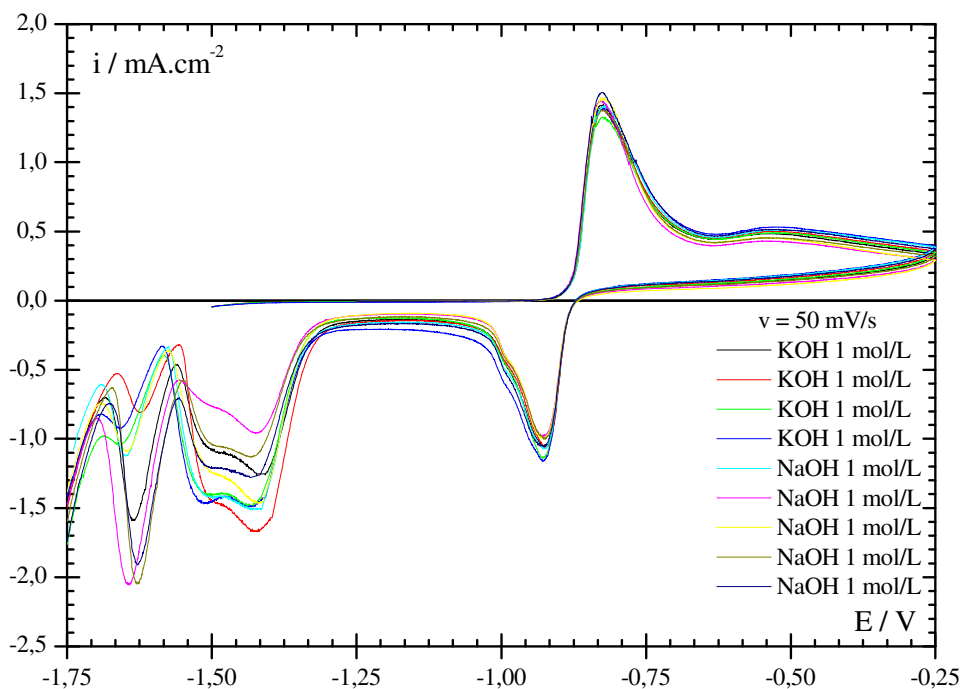


FIGURA 40. PRIMEIRA VARREDURA DE MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA EFETUADAS SOBRE O CÁDMIO EM SOLUÇÃO 1 MOL/L DE NaOH E DE KOH – pH 14. $E_i = -1,5$ V, $E_r = -1,25$ V, $E_f = -1,75$ V. VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAIS DE 50 mV/s. POLIMENTO EFETUADO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

Antes de analisar quantitativamente os dados obtidos, é necessário verificar se o modelo escolhido (modelo Ôhmico) descreve adequadamente os resultados experimentais; esta verificação é efetuada por meio da representação adimensional dos resultados baseada no modelo Ôhmico.

6.2.2 Representação adimensional dos resultados baseada no modelo Ôhmico

No presente trabalho, foi considerado que o filme de passivação formado sobre o cádmio obedece ao modelo Ôhmico, que implica no crescimento de um filme único. A validade dessa descrição pode ser verificada pela adimensionalização das equações que descrevem o modelo e sua aplicação, nesta forma, às curvas potenciodinâmicas obtidas. Com este procedimento, todas as curvas obtidas para cada sistema em estudo são reduzidas a uma única representação na região onde o modelo proposto descreve adequadamente os dados experimentais obtidos, independentemente

da velocidade de varredura. Isto demonstra que a análise quantitativa com o modelo Ôhmico está de acordo com os resultados experimentais obtidos nestas regiões ^[87,88].

Conforme demonstrado por BERTON ^[88], a equação adimensional que descreve os transientes anódicos para o caso potenciodinâmico é dada por:

$$\frac{i}{i_p} = 1 + \chi \left(\frac{q_f - q_{f,p}}{q_{f,p}} \right) \quad (99)$$

onde o termo $\chi[(q_f - q_{f,p})/q_{f,p}]$ é dado por ^[88]:

$$\chi \left(\frac{q_f - q_{f,p}}{q_{f,p}} \right) = \frac{q_{f,p} \cdot \alpha_{m/f} \cdot f \cdot v}{i_p} \Gamma \left(\frac{q_f - q_{f,p}}{q_{f,p}} \right) \quad (100)$$

e, por sua vez, $\Gamma[(q_f - q_{f,p})/q_{f,p}]$ é ^[88]:

$$\Gamma \left(\frac{q_f - q_{f,p}}{q_{f,p}} \right) = \frac{i - i_p}{q_{f,p} \cdot \alpha_{m/f} \cdot f \cdot v} \quad (101)$$

A representação de (i/i_p) vs. $(q_f - q_{f,p})/q_{f,p}$ aplicada às diferentes curvas potenciodinâmicas de cada sistema estudado deve fornecer uma única curva, coincidente para todas as velocidades de varredura de potenciais em todos os casos onde o modelo Ôhmico descreva o crescimento do filme ^[88].

Foi efetuada a adimensionalização das curvas voltamétricas obtidas em um trabalho anterior ^[15] para o cádmio em soluções de pH 8,4, 10,5 e 12, e também das curvas obtidas neste trabalho para pH 14 (NaOH 1 mol/L e KOH 1 mol/L). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 41 à Figura 45.

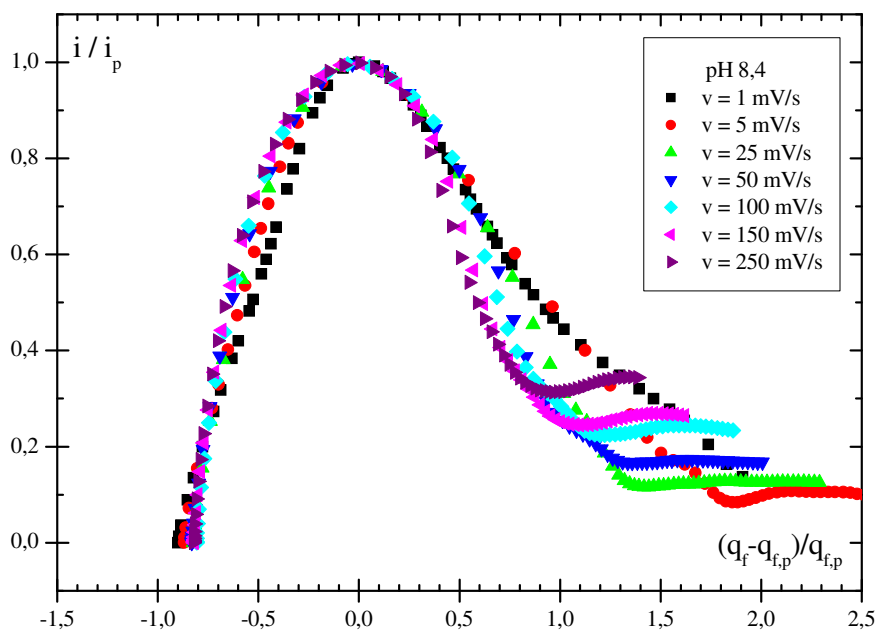


FIGURA 41. CURVAS ADIMENSIONAIS OBTIDAS PARA AS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,3 MOL/L H_3BO_3 + 0,15 MOL/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - pH 8,4, DESOXIGENADA, PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. POLIMENTO EFETUADO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600

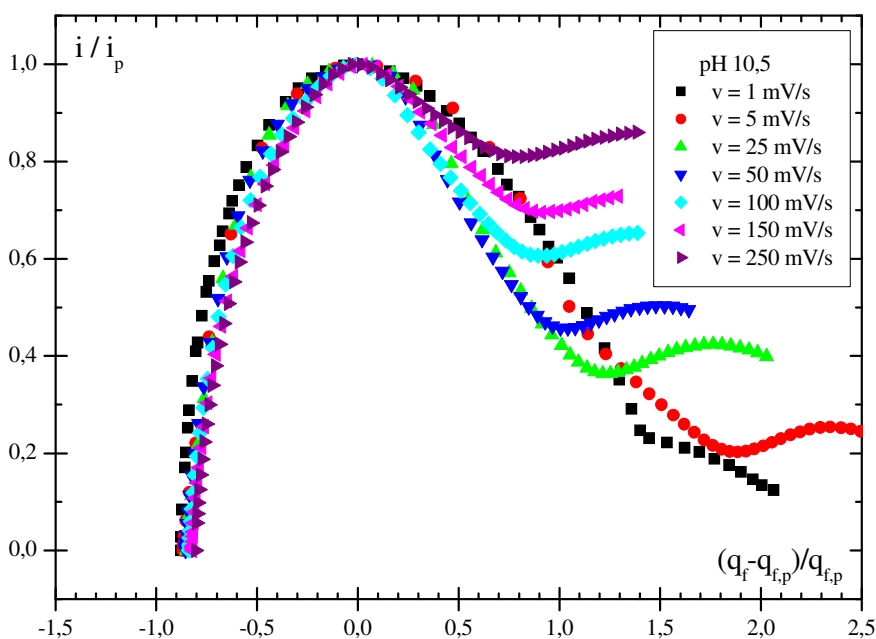


FIGURA 42. CURVAS ADIMENSIONAIS OBTIDAS PARA AS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,0125 MOL/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 0,0227 MOL/L NaOH - pH 10,5, DESOXIGENADA, PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. POLIMENTO EFETUADO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600

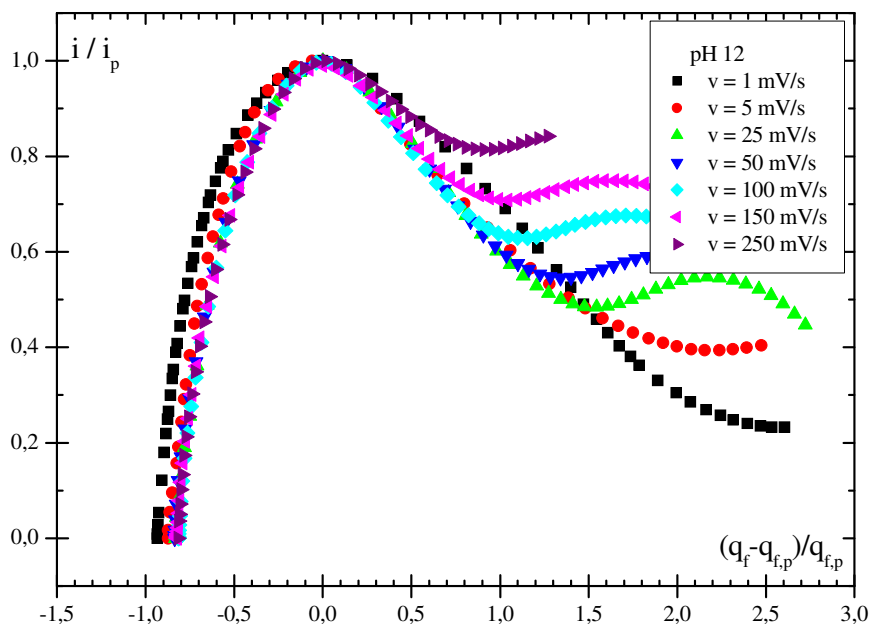


FIGURA 43. CURVAS ADIMENSIONAIS OBTIDAS PARA AS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,012 MOL/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 0,0342 MOL/L NaOH – pH 12, DESOXIGENADA, PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. POLIMENTO EFETUADO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600

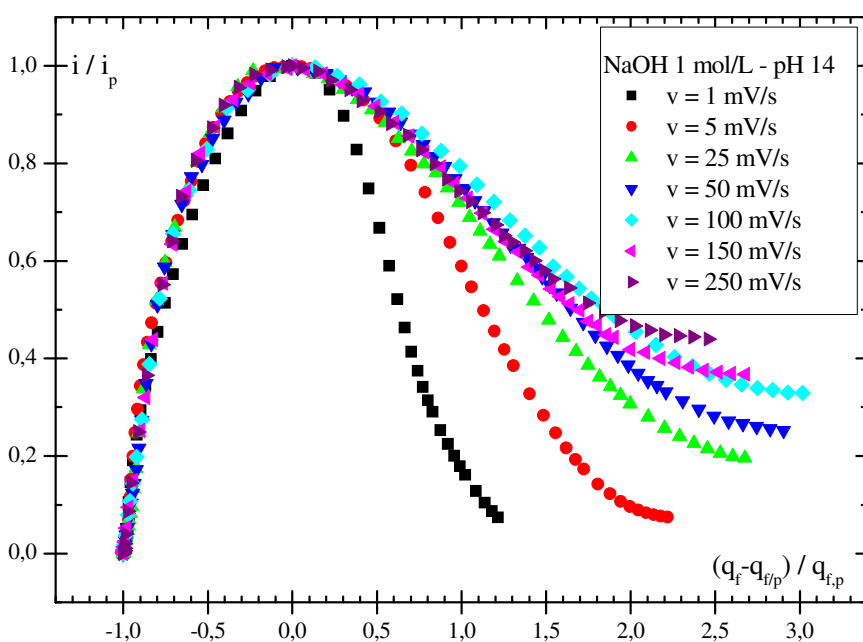


FIGURA 44. CURVAS ADIMENSIONAIS OBTIDAS PARA AS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. POLIMENTO EFETUADO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000

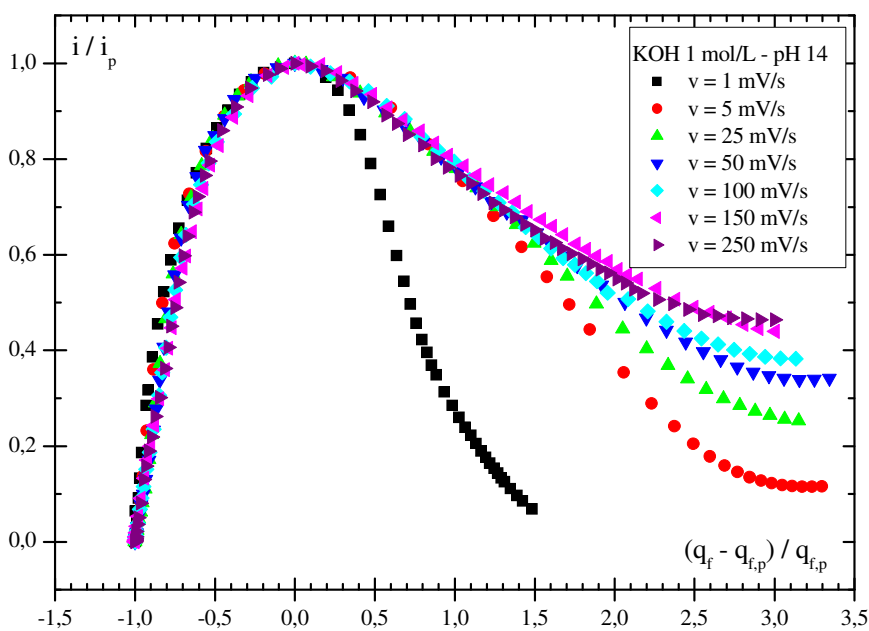


FIGURA 45. CURVAS ADIMENSIONAIS OBTIDAS PARA AS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L KOH – pH 14, DESOXIGENADA, PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. POLIMENTO EFETUADO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600

Observa-se que, em todos os casos, foi obtida uma reprodutibilidade bastante aceitável da curva até pelo menos o potencial do primeiro pico, indicando que o crescimento do filme de passivação nestes casos é satisfatoriamente descrito pelo modelo Ôhmico nesta região, mesmo no caso de pH 14, onde há dúvidas sobre a existência de um filme de passivação composto, conforme será visto no item a seguir.

6.2.3 Análise quantitativa – A interface metal/filme

Na Figura 46 está apresentada a curva do tipo Tafel obtida conforme cálculo descrito no item 2.5.1 deste trabalho para o primeiro pico anódico (pico I do voltamograma da Figura 38) da primeira varredura das medidas de voltametria cíclica do cádmio em NaOH 1 mol/L, com polimento com papel abrasivo de granulometria 2000, sem considerar a carga do filme prévio ($q_0 = 0$).

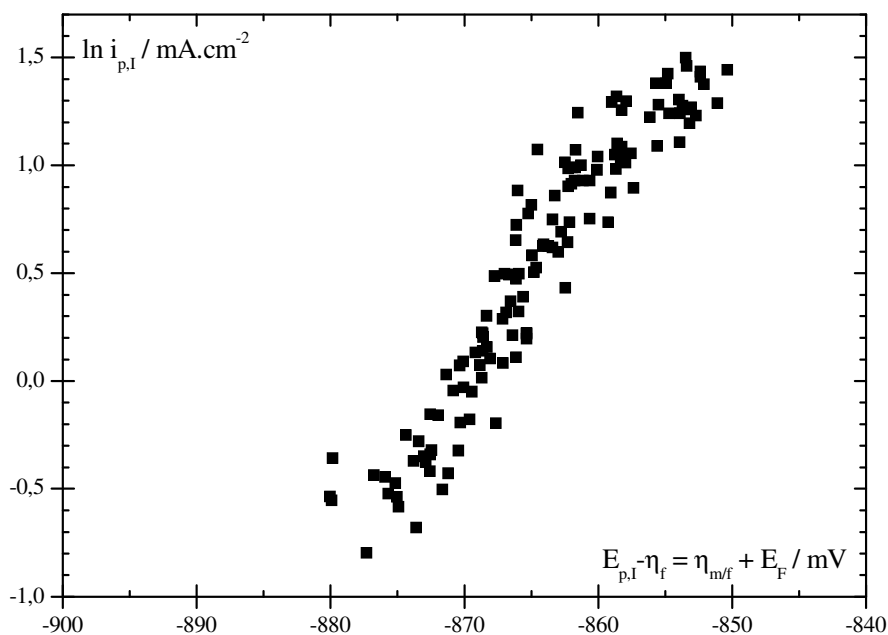


FIGURA 46. CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DA PRIMEIRA VARREDURA DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000, SEM CONSIDERAR A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0$). E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

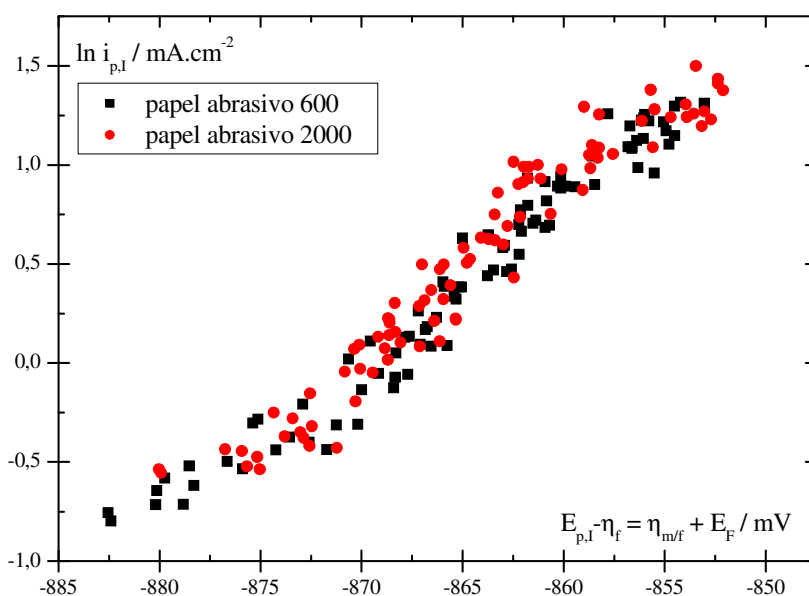


FIGURA 47. CURVAS DO TIPO TAFEL OBTIDAS PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600 E 2000, SEM CONSIDERAR A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0$). E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

A Figura 47, por sua vez, mostra as curvas do tipo Tafel para o primeiro pico

anódico (pico I do voltamograma da Figura 38) da primeira varredura das medidas de voltametria cíclica do cádmio em NaOH 1 mol/L com polimento efetuado com papel abrasivo de granulometria 600 e 2000. Observa-se que as curvas são praticamente sobrepostas, o que demonstra que os resultados obtidos utilizando-se ambas as formas de polimento são realmente semelhantes.

Conforme já observado no item 6.1, as medidas experimentais sobre o cádmio apresentaram problemas de reprodutibilidade, gerando dispersão nos dados obtidos, o que pode afetar os resultados da sua análise. Uma forma de contornar este problema é efetuar um número considerável de medições e aplicar às mesmas algum procedimento para obter valores médios que permitam selecionar as medidas mais representativas e diminuir a dispersão dos dados. O método utilizado neste trabalho foi o proposto por D'ALKAINE e PRATTA ^[89], onde são representadas as variáveis dependentes i_p , E_p e q_p em função da variável independente v . Em cada gráfico obtido, são traçadas duas linhas pontilhadas envolvendo todos dados e também a linha média da dispersão, entre as linhas pontilhadas. A seguir, são selecionados os pontos mais próximos da linha média e eliminados os mais afastados, sendo que os dados selecionados devem ser compatíveis com todos os gráficos obtidos. As representações de $i_{p,I}$ vs. v , $E_{p,I}$ vs. v , $q_{p,I}$ vs. v e $E_{p,I}$ vs. $i_{p,I}$ para o primeiro pico anódico do voltamograma do cádmio em NaOH 1 mol/L estão apresentados na Figura 48 à Figura 51, estando indicadas as linhas utilizadas para a seleção dos dados representativos.

A Figura 48 mostra a curva da densidade de corrente do primeiro pico anódico ($i_{p,I}$), que representa a velocidade do processo ocorrendo neste pico, em função da velocidade de varredura de potenciais (v). A continuidade nesta curva indica que está sendo analisado um único processo, em todas as velocidades de varredura.

Na Figura 49 está representada a curva do potencial do primeiro pico anódico ($E_{p,I}$), que representa a energia de Gibbs relacionada ao processo acontecendo neste pico, em função da velocidade de varredura (v). A continuidade nesta curva também indica a análise de um único processo, em todas as velocidades de varredura.

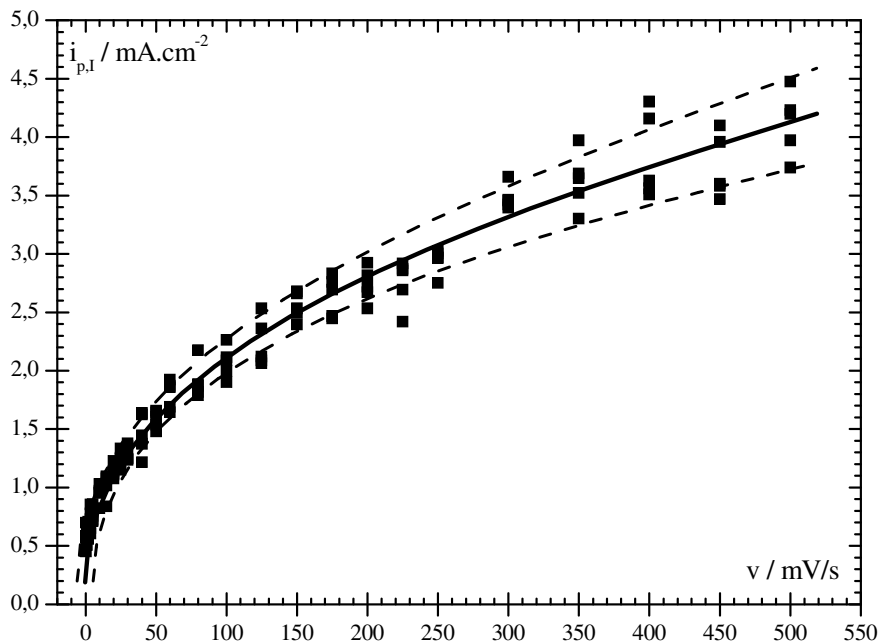


FIGURA 48. GRÁFICO DE $i_{p,1}$ vs. v PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L – pH 14, OBTIDAS COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000. AS LINHAS INDICAM OS LIMITES CONSIDERADOS PARA A SELEÇÃO DOS DADOS REPRESENTATIVOS

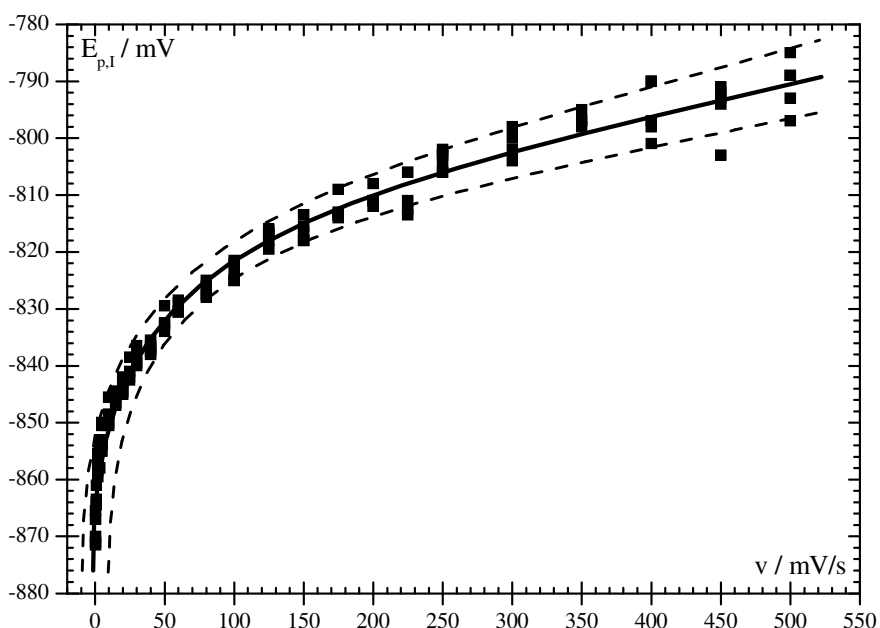


FIGURA 49. GRÁFICO DE $E_{p,1}$ vs. v PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L – pH 14, OBTIDAS COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000. AS LINHAS INDICAM OS LIMITES CONSIDERADOS PARA A SELEÇÃO DOS DADOS REPRESENTATIVOS

Na Figura 50 está representada a curva da carga de formação do filme até o

primeiro pico anódico ($q_{p,I}$), que é proporcional à espessura do filme formado, em função da velocidade de varredura (v). Para as menores velocidades de varredura, observa-se uma diminuição em $q_{p,I}$ com o aumento de v , indicando que quanto mais rápido o eletrodo chega a um potencial elevado, mais rápido acontece a passivação, sendo necessária uma quantidade (espessura) menor de filme para a ocorrência deste fenômeno. Para as maiores velocidades de varredura (a partir de aproximadamente 50 mV/s), o sistema tende a um valor constante de $q_{p,I}$, indicando que o fenômeno de passivação passa a surgir sempre para as mesmas espessuras (mesma carga) nestes casos.

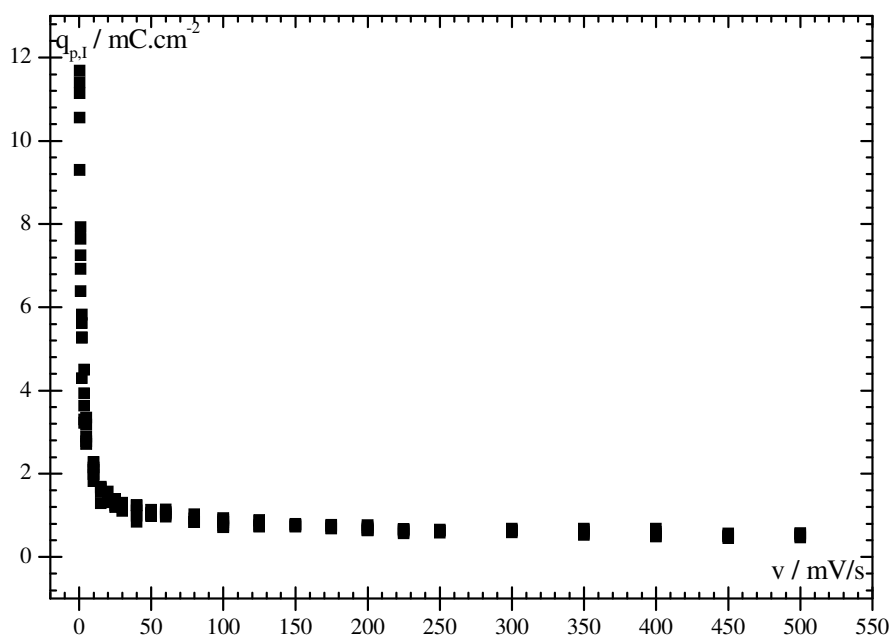


FIGURA 50. GRÁFICO DE $q_{p,I}$ vs. v PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L – pH 14, OBTIDAS COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000. NESTE GRÁFICO NÃO FOI OBSERVADA GRANDE DISPERSÃO

Na Figura 51 está representada a curva do potencial do primeiro pico anódico ($E_{p,I}$), que representa a energia de Gibbs relacionada ao processo acontecendo neste pico, em função da densidade de corrente deste pico ($i_{p,I}$), que representa a velocidade do processo. Neste gráfico não é observada nenhuma descontinuidade na curva obtida, indicando que provavelmente está acontecendo o mesmo processo em todas as

velocidades de varredura estudadas.

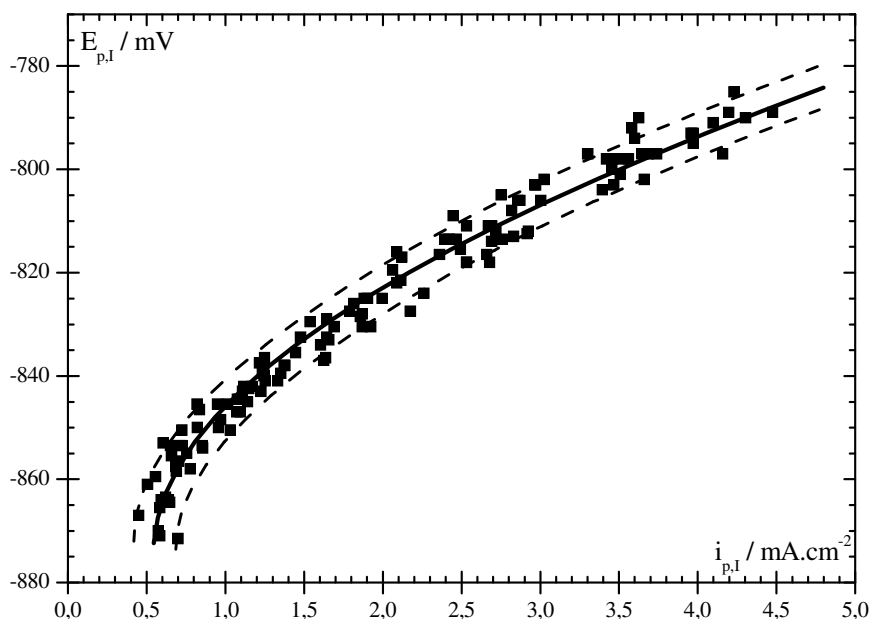


FIGURA 51. GRÁFICO DE $E_{p,1}$ vs. $i_{p,1}$ PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM NaOH 1 MOL/L – pH 14, OBTIDAS COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000. AS LINHAS INDICAM OS LIMITES CONSIDERADOS PARA A SELEÇÃO DOS DADOS REPRESENTATIVOS

Na Figura 52 está apresentada a curva do tipo Tafel obtida após a eliminação de 30% dos dados experimentais da Figura 46, selecionados conforme procedimento descrito acima, ainda considerando $q_0 = 0$.

Analisando-se a curva apresentada na Figura 52, pode-se observar que não é identificada a tendência ao potencial de Flade nas baixas densidades de corrente, típica das curvas do tipo Tafel para sistemas Me/MeO/solução, conforme observado no item 2.5.1 deste trabalho, parecendo haver um distorção da curva para a esquerda nesta região. Seria necessário investigar menores densidades de corrente para verificar a existência da tendência ao potencial de Flade.

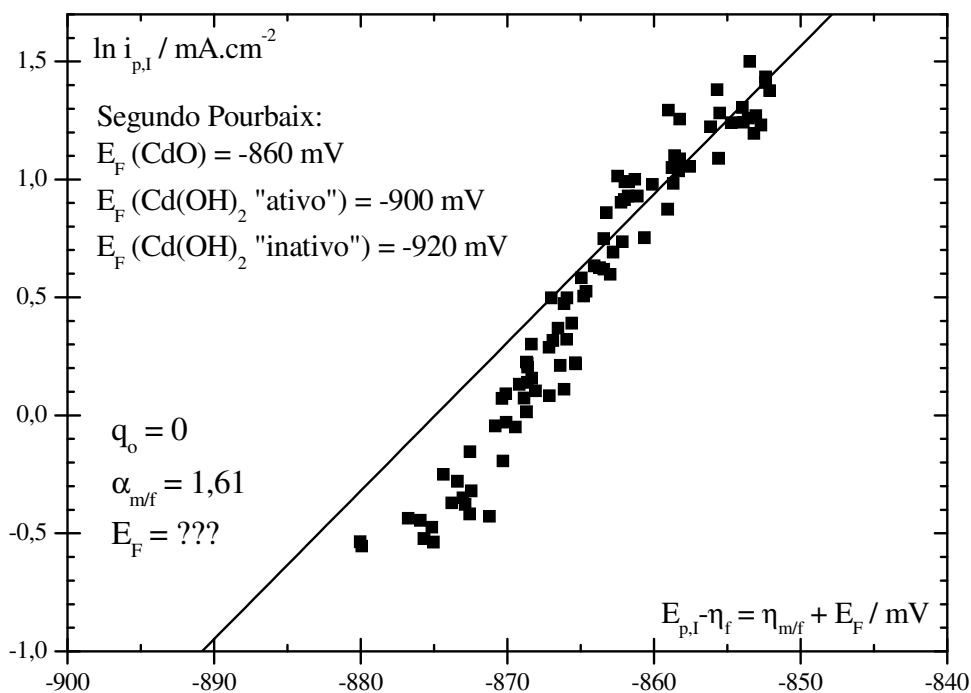


FIGURA 52. CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000, SEM CONSIDERAR A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_o = 0$), APÓS SELEÇÃO DOS DADOS REPRESENTATIVOS. A LINHA CORRESPONDE À EQUAÇÃO DE TAFEL PARA OS DADOS ANALISADOS. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

Considerando o potencial de Flade em solução de pH 14 proposto por POURBAIX ^[12] para o CdO (-860 mV), para o Cd(OH)₂ “ativo” (-900 mV) e para o Cd(OH)₂ “inativo” (-920 mV), observa-se que nenhum dos três é coerente com a curva obtida. Este fato pode ser explicado caso o filme formado seja uma composição de dois ou mais desses compostos, sendo formados ao mesmo tempo, nos mesmos potenciais. Além disso, deve-se observar que o potencial de Flade é um potencial de equilíbrio termodinâmico, e o sistema em estudo não se encontra nessa situação.

Na altas densidades de corrente da Figura 52, pode ser observada uma região aproximadamente linear, mesmo sem ter sido considerada a carga do filme prévio ($q_o = 0$). Calculando-se o coeficiente de transferência ($\alpha_{m/f}$) para esse gráfico, é obtido um valor relativamente alto ($\alpha_{m/f} = 1,61$), sendo que, conforme já observado no item 2.4.2.1 deste trabalho, o valor de $\alpha_{m/f}$ deveria estar próximo de 1 para uma reação de

transferência de um cátion bivalente com barreira de energia simétrica. Com um valor de q_0 maior do que zero, a tendência é de que o valor de $\alpha_{m/f}$ aumente ainda mais, conforme mostrado na Figura 53.

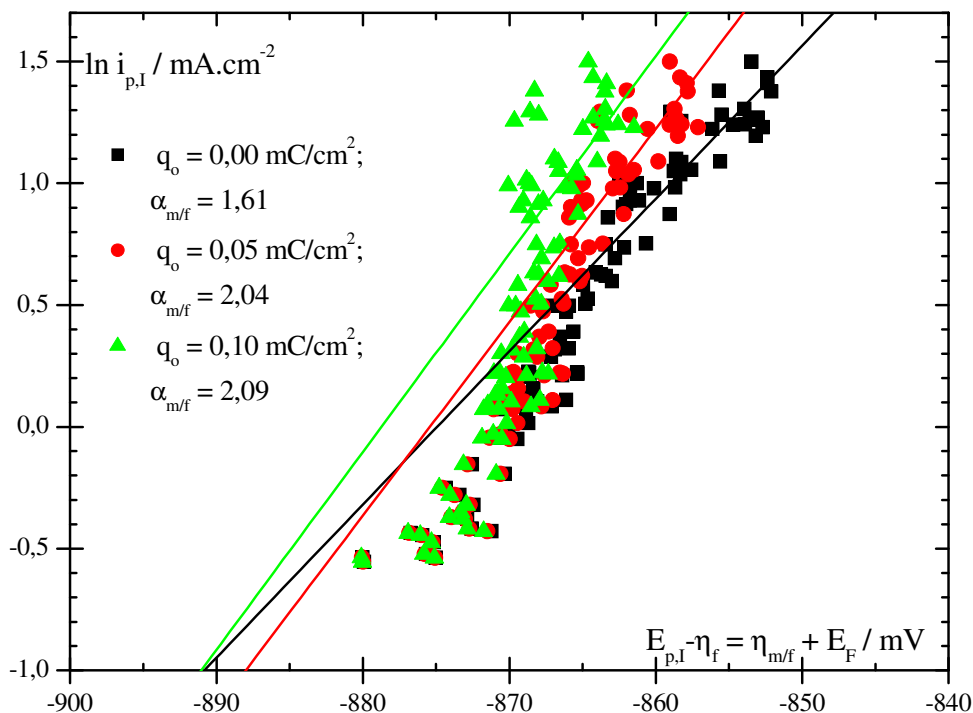


FIGURA 53. CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH - pH 14, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 2000, CONSIDERANDO DIFERENTES VALORES PARA A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0; 0,05$ E $0,10$ mC/cm²), APÓS SELEÇÃO DOS DADOS REPRESENTATIVOS. AS LINHAS CORRESPONDEM À EQUAÇÃO DE TAFEL PARA OS DADOS ANALISADOS COM OS DIFERENTES VALORES DE q_0 . OS VALORES DE $\alpha_{m/f}$ OBTIDOS ESTÃO INDICADOS NA FIGURA. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

Na Figura 54 está apresentada a curva do tipo Tafel para a primeira varredura das medidas de voltametria cíclica em KOH 1 mol/L, referente ao primeiro pico anódico do voltamograma do cádmio nesta solução de trabalho, sem considerar a carga do filme prévio ($q_0 = 0$).

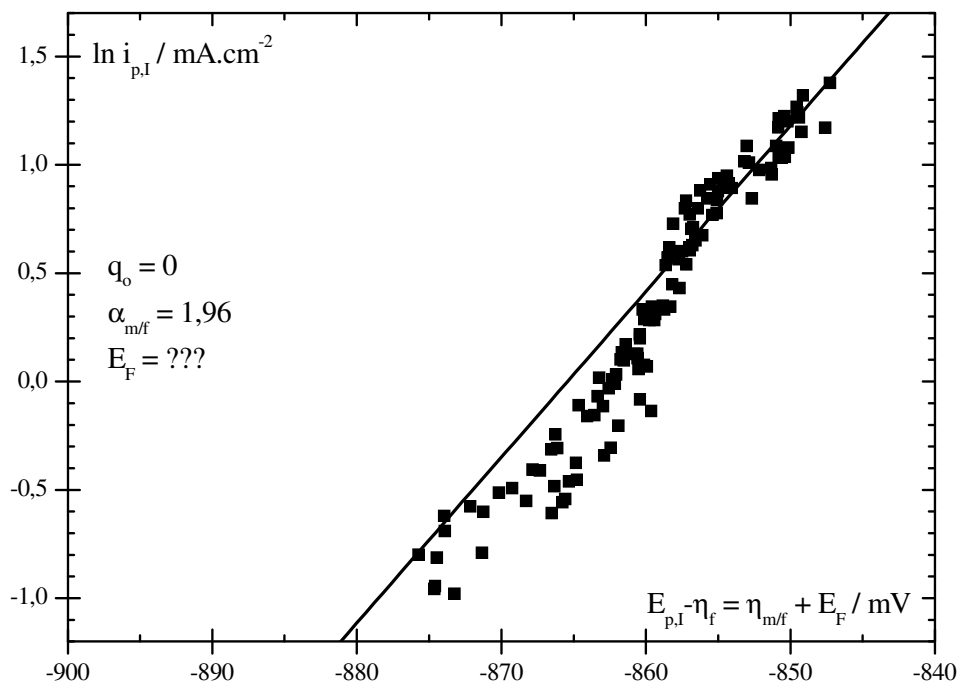


FIGURA 54. CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L KOH - pH 14, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600, SEM CONSIDERAR A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0$). E vs. Hg/HgO/KOH 1 MOL/L

Observam-se aqui os mesmos aspectos da curva correspondente para o cádmio em solução de NaOH 1 mol/L (Figura 52):

- dispersão dos dados obtidos devido a problemas de reprodutibilidade das medidas efetuadas;
- ausência da tendência a E_F nas baixas densidades de corrente, com distorção da curva à esquerda;
- incompatibilidade do E_F com os valores propostos por POURBAIX ^[12] para o CdO (-860 mV), para o Cd(OH)₂ “ativo” (-900 mV) e para o Cd(OH)₂ “inativo” (-920 mV);
- região aproximadamente linear nas altas densidades de corrente, mesmo sem considerar a carga do filme prévio ($q_0 = 0$), gerando um valor de $\alpha_{m/f}$ relativamente alto (1,96).

Na Figura 55 está uma comparação entre as curvas do tipo Tafel obtidas para o primeiro pico anódico do cádmio na primeira varredura das medidas de voltametria

cíclica em solução 1 mol/L de NaOH e de KOH, utilizando-se $q_0 = 0$. Observa-se que as curvas são bastante semelhantes, mostrando novamente que o cádmio se comporta praticamente da mesma forma nas duas soluções. É possível observar apenas uma leve diferença entre as curvas nas menores velocidades de varredura, possivelmente devido à influência do cátion do eletrólito.

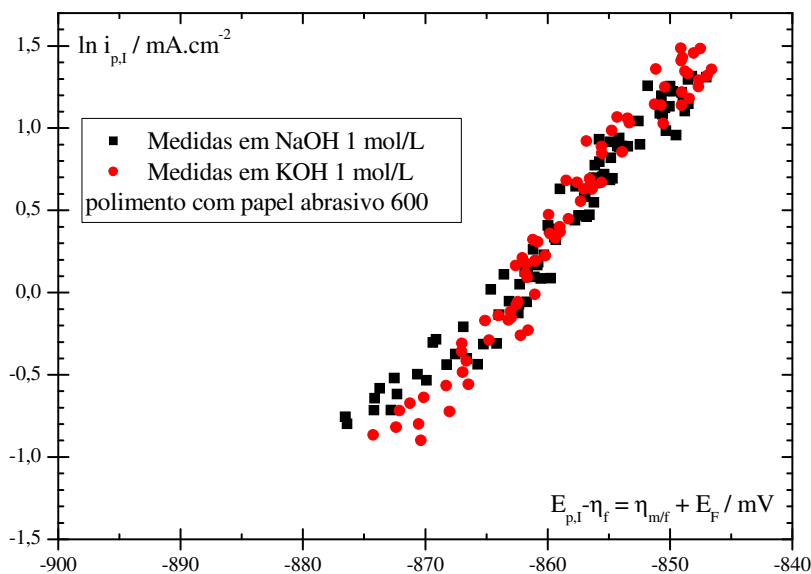


FIGURA 55. COMPARAÇÃO DAS CURVAS DO TIPO TAFEL OBTIDAS PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DO CÁDMIO EM MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA EM NaOH E KOH 1 MOL/L; $q_0 = 0$. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

Devido aos aspectos observados na curva do tipo Tafel para o primeiro pico anódico do cádmio em solução 1 mol/L de NaOH e de KOH, não foi possível determinar os valores de E_F , q_0 e $\alpha_{m/f}$ para os dados experimentais obtidos nessas condições de trabalho, bem como o valor de $i_{m/f}^0$, pois o mesmo depende de E_F .

De acordo com as características da curva do tipo Tafel obtida, há duas possibilidades principais que devem ser investigadas:

- pode estar havendo dissolução significativa do filme, o que influencia na densidade de corrente de pico nas baixas velocidades de varredura de potenciais e no valor do sobrepotencial através do filme;
- devido à possibilidade de formação de diferentes compostos na faixa de potenciais em estudo, o primeiro pico anódico (pico I) pode ser um pico

duplo ou mesmo podem estar sendo analisados diferentes picos em diferentes velocidades de varredura.

6.2.3.1 Análise considerando a dissolução do filme

Uma forma de investigar se está havendo dissolução significativa do filme e se esta dissolução está influenciando os resultados obtidos para o cádmio em soluções de pH 14 é por meio da análise do gráfico de densidade de corrente de pico em função da velocidade de varredura (i_p vs. v) para os dados experimentais em questão. Caso a densidade de corrente de pico tenda a um valor nulo com a diminuição da velocidade de varredura, pode-se considerar que a dissolução do filme é desprezível neste caso.

A Figura 56 mostra o gráfico de $i_{p,I}$ vs. v para o primeiro pico anódico das medidas de voltametria cíclica do cádmio em solução 1 mol/L de KOH.

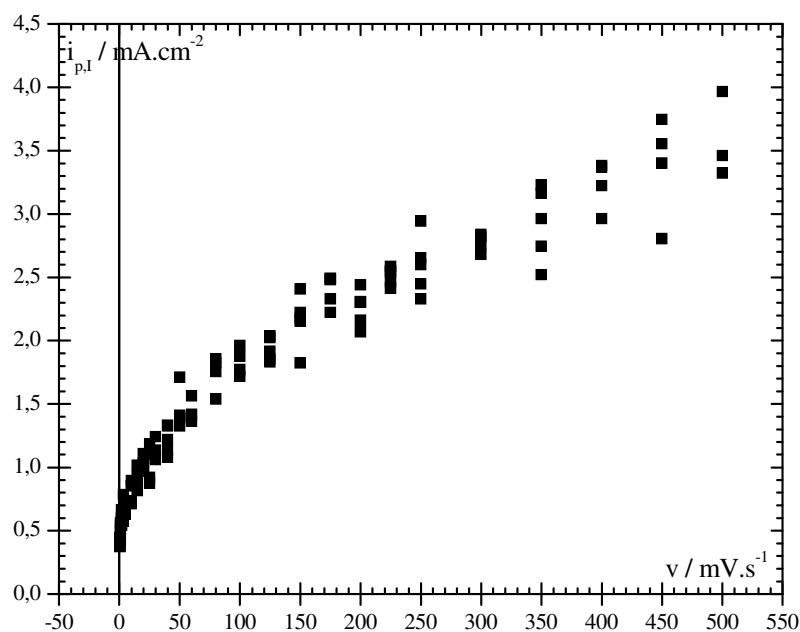


FIGURA 56. GRÁFICO DE $i_{p,I}$ vs. v PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L KOH – pH 14, DESOXIGENADA, OBTIDAS COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600

Na Figura 57 é observada a região de baixas velocidades de varredura do gráfico da Figura 56.

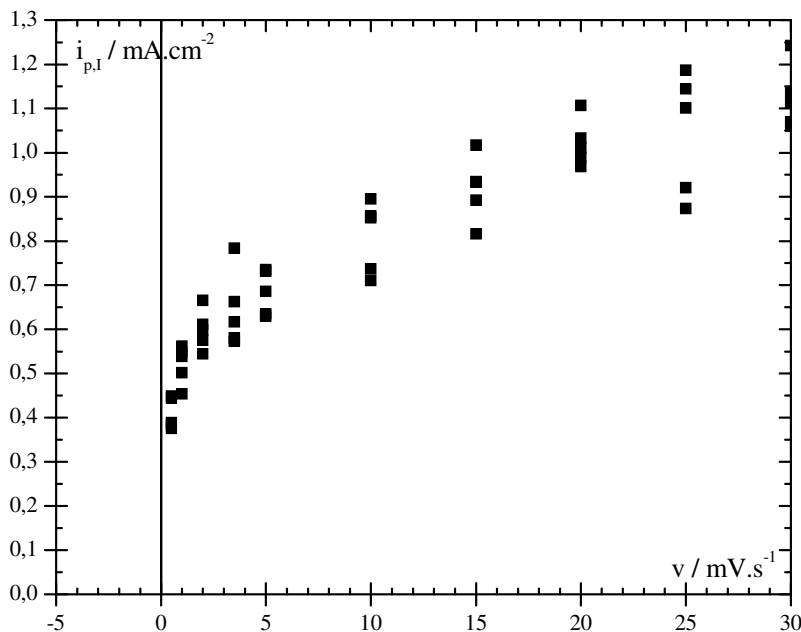


FIGURA 57. GRÁFICO DE $i_{p,1}$ vs. v PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L KOH – pH 14, DESOXIGENADA, OBTIDAS COM POLIMENTO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600, REPRODUZINDO A REGIÃO DE BAIXAS VELOCIDADES DE VARREDURA DA FIGURA 56

Observa-se claramente na Figura 57 que a densidade de corrente do pico não tende a um valor nulo neste caso, tendendo a um valor aproximado de $0,3 \text{ mA/cm}^2$, indicando que provavelmente a densidade de corrente de dissolução não é desprezível para essas condições experimentais. Visando avaliar a influência dessa densidade de corrente de dissolução sobre os resultados obtidos, foi efetuada a análise de Tafel descontando da densidade de corrente de pico diferentes valores de densidades de corrente de dissolução, conforme detalhado a seguir.

Caso haja dissolução significativa do filme, a densidade de corrente de dissolução deve ser levada em conta no cálculo da carga de formação do filme, de acordo com a equação:

$$q_{\text{volt}} = \int (i - i_d) \cdot dt = \frac{1}{v} \int_{E_i}^E (i - i_d) dE \quad (27)$$

Da mesma forma, a equação para o cálculo do sobrepotencial através do filme nas condições de pico fica:

$$\eta_{f,p} = \frac{v}{i_p - i_d} \cdot q_f, \quad (102)$$

onde $q_f = q_{\text{volt}} + q_o$.

Na Figura 58 estão apresentadas curvas do tipo Tafel obtidas para o cádmio em KOH 1 mol/L referentes ao primeiro pico anódico do voltamograma do cádmio nesta solução de trabalho, levando em conta a densidade de corrente de dissolução do filme conforme indicado nas equações acima e sem considerar a carga do filme prévio ($q_o = 0$). Foram utilizados diferentes valores de densidade de corrente de dissolução, até o limite de $0,3 \text{ mA/cm}^2$ (valor obtido a partir da Figura 57), estando indicado na Figura o valor de $\alpha_{m/f}$ obtido para todos os casos, considerando a região aproximadamente linear nas altas densidades de corrente. As densidades de corrente de dissolução utilizadas neste procedimento não são experimentais e sim valores supostos para que fosse efetuada a simulação dos resultados em cada caso.

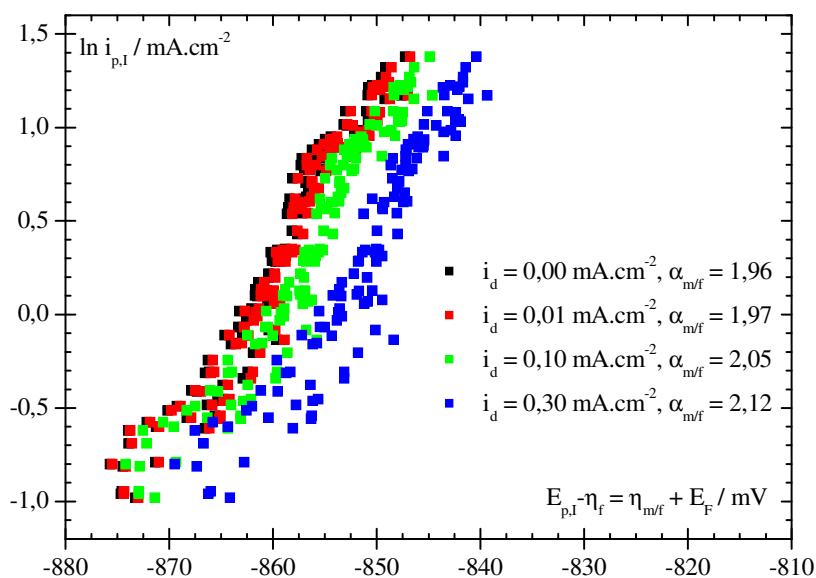


FIGURA 58. CURVA DO TIPO TAFEL PARA O PRIMEIRO PICO ANÓDICO DA PRIMEIRA VARREDURA DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO DESOXIGENADA: 1 MOL/L KOH – pH 14, SEM CONSIDERAR A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_o = 0$). ESTÃO MOSTRADAS AS CURVAS DENCONTANDO-SE DIFERENTES VALORES DE DENSIDADE DE CORRENTE DE DISSOLUÇÃO DAS DENSIDADES DE CORRENTE DE PICO PARA CÁLCULO DAS CARGAS PARA OBTENÇÃO DAS CURVAS. E vs. Hg/HgO/KOH 1 MOL/L

Pode ser observado um aumento no valor de $\alpha_{m/f}$ com o aumento na

densidade de corrente de dissolução, chegando a valores maiores do que 2, ou seja, valores incoerentes. Apesar disso, considerar a densidade de corrente de dissolução do filme não alterou significativamente a forma da curva obtida, indicando que o comportamento apresentado pela mesma não é devido à dissolução do filme, apesar dessa dissolução estar provavelmente presente no sistema em estudo.

Em um trabalho anterior ^[15], foi possível efetuar a análise de Tafel para o cádmio em solução de pH 8,4 sem serem encontrados problemas relativos a solubilidade do filme, ainda que a Figura 10 indique um valor de solubilidade em pH 8,4 maior que em pH 14. Porém, a curva da Figura 10 baseia-se em dados termodinâmicos e pode gerar resultados bastante diferentes em condições transientes. Além disso, a solução de trabalho de pH 8,4 continha borato em sua composição, e as soluções de pH 14 utilizadas são puras (soluções de NaOH e KOH 1 mol/L, puros). A presença deste ânion (borato) também pode estar influenciando os resultados obtidos em pH 8,4.

De qualquer forma, não sendo possível justificar o comportamento da curva tipo Tafel obtida para solução de trabalho de pH 14 pela dissolução do filme formado, resta investigar a possibilidade de que uma sobreposição de picos na faixa de potenciais do primeiro pico anódico nestes voltamogramas seja a responsável pelos resultados obtidos.

6.2.3.2 Multiplicidade de picos anódicos

Quando existe a multiplicidade de picos anódicos em uma medida de voltametria cíclica para estudo da cinética de crescimento de filme de passivação sobre metais, é necessário que esses picos estejam separados, para que seja avaliada separadamente a carga de cada um deles sem a influência de um sobre o outro. Isto porque cada pico corresponde à formação de um novo filme ou à transformação de um filme anterior, e a análise de Tafel é efetuada na interface entre cada uma das fases

sobrepostas. No caso do cádmio em soluções alcalinas, há diversos indícios em literatura da formação de um filme de passivação misto [21,51-57,59,62,63,65,66,69].

Para efetuar a separação dos picos, é utilizada uma técnica de deconvolução experimental [1,90], que consiste em efetuar uma voltametria cíclica até um valor de potencial próximo ao potencial do primeiro pico anódico, interromper a medida de voltametria cíclica, mantendo esse potencial por alguns segundos ou minutos (tempo de “hold”), e então seguir com a medida de voltametria cíclica. A curva obtida a seguir deve reproduzir a curva original, o que acontece apenas se o potencial e/ou o tempo do “hold” são adequadamente selecionados. Caso a curva continuada não reproduza a curva original, deve ser efetuada outra tentativa com valores de potencial e de “hold” diferentes. Porém, caso os picos estejam muito sobrepostos, não se consegue efetuar a separação experimental dos mesmos e, conseqüentemente, não se consegue avaliar a carga de cada um deles em separado. Foi provavelmente este o caso do cádmio em solução de pH 14, onde não foi possível efetuar a deconvolução experimental dos picos.

Visando exemplificar o procedimento descrito e investigar os motivos pelos quais não foi possível efetuar a deconvolução experimental dos picos em solução 1 mol/L de NaOH, a seguir será detalhado o procedimento de deconvolução efetuado para o cádmio em solução de pH 8,4.

Foram realizadas medidas de deconvolução dos picos para o cádmio em solução de pH 8,4, na velocidade de varredura de 5 mV/s. Foi efetuado o “hold” de potencial em diferentes potenciais e com diferentes tempos de espera, conforme detalhado na Figura 59 à Figura 63, a seguir.

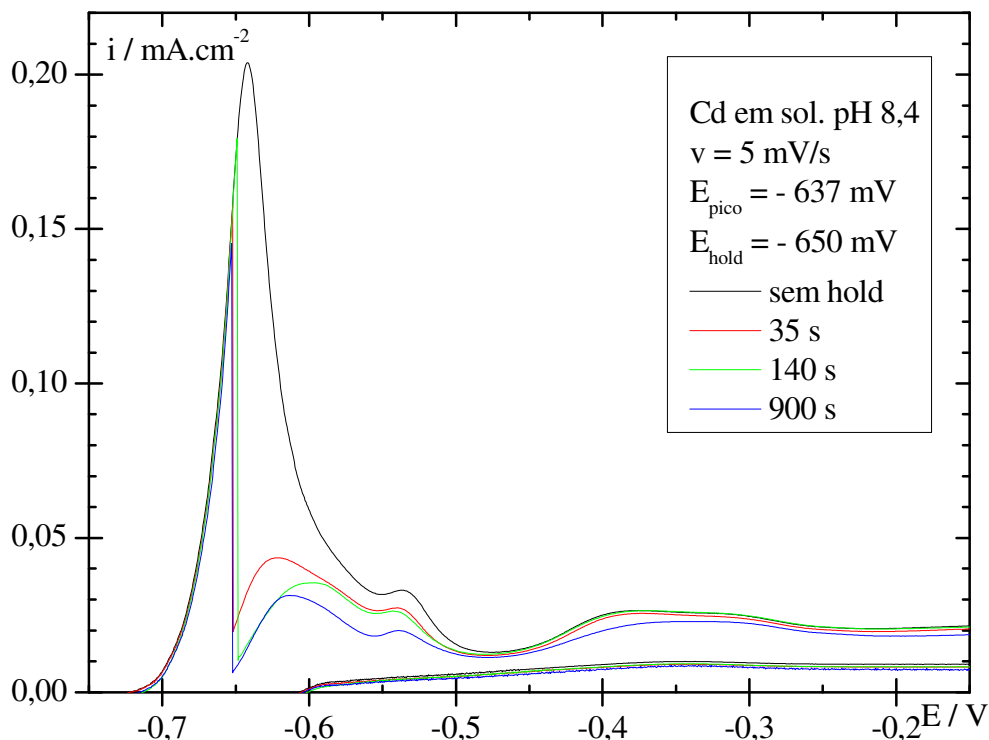


FIGURA 59. MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 8,4, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600, $E_i = -1,5$ V, $E_r = 0,5$ V, $E_f = -1,5$ V. VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAIS DE 5 mV/s. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L. CURVA (---): VARREDURA NORMAL; DEMAIS CURVAS: VARREDURA COM “HOLD” EM -650 mV

Na Figura 59 foi efetuado o “hold” em um potencial anterior ao potencial do primeiro pico visível da voltametria ($E_{\text{hold}} = -650$ mV). São observados dois picos após o “hold”, mesmo deixando-se mais tempo de espera. A partir de certo tempo, a curva não reproduz mais a varredura após o “hold” e mesmo assim ainda observam-se dois picos.

A Figura 60 mostra medidas efetuando-se o “hold” após o pico ($E_{\text{hold}} = -630$ mV), também com diferentes tempos de espera. Observam-se novamente dois picos após o “hold”, mesmo deixando-se mais tempo de espera. Novamente, a partir de certo tempo, a curva não reproduz mais a varredura após o “hold” e mesmo assim ainda são observados dois picos.

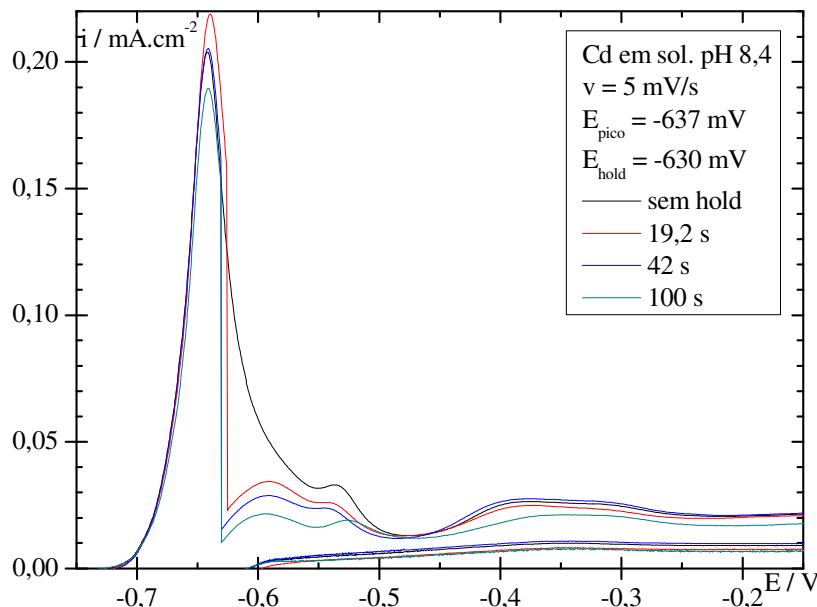


FIGURA 60. MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 8,4, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600, $E_i = -1,5$ V, $E_r = 0,5$ V, $E_f = -1,5$ V. VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAIS DE 5 mV/s. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L. CURVA (---): VARREDURA NORMAL; DEMAIS CURVAS: VARREDURA COM “HOLD” EM - 630 mV

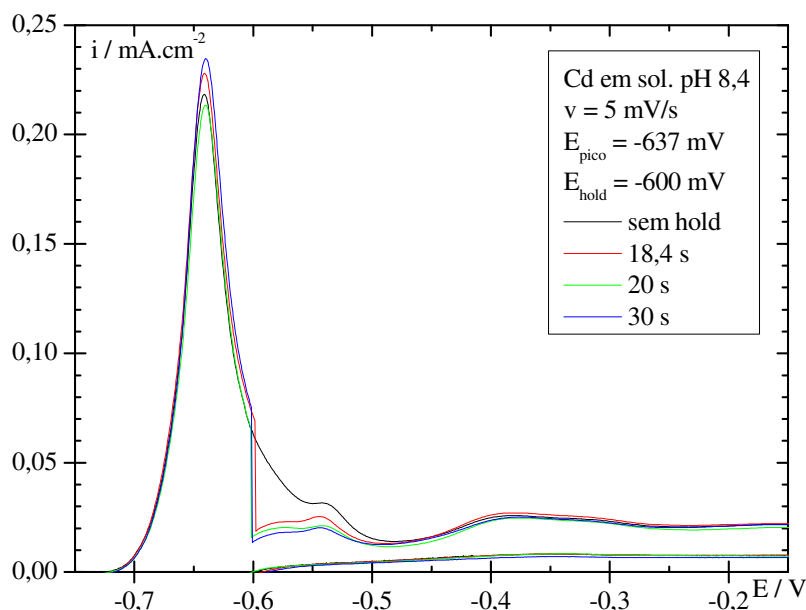


FIGURA 61. MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 8,4, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600, $E_i = -1,5$ V, $E_r = 0,5$ V, $E_f = -1,5$ V. VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAIS DE 5 mV/s. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L. CURVA (---): VARREDURA NORMAL; DEMAIS CURVAS: VARREDURA COM “HOLD” EM - 600 mV

Na Figura 61 foi efetuado o “hold” em um potencial ainda mais positivo

($E_{\text{hold}} = -600 \text{ mV}$). Observam-se ainda dois picos após o “hold”, mesmo com diferentes tempos de espera. Um maior tempo de espera diminui a altura dos dois picos observados, porém não elimina o primeiro.

Aumentando-se ainda mais o potencial de “hold” (-585 mV), obtêm-se os voltamogramas mostrados na Figura 62. Nesta Figura há apenas um pico após o “hold”, porém isto foi conseguido apenas neste potencial de “hold”, bem mais positivo.

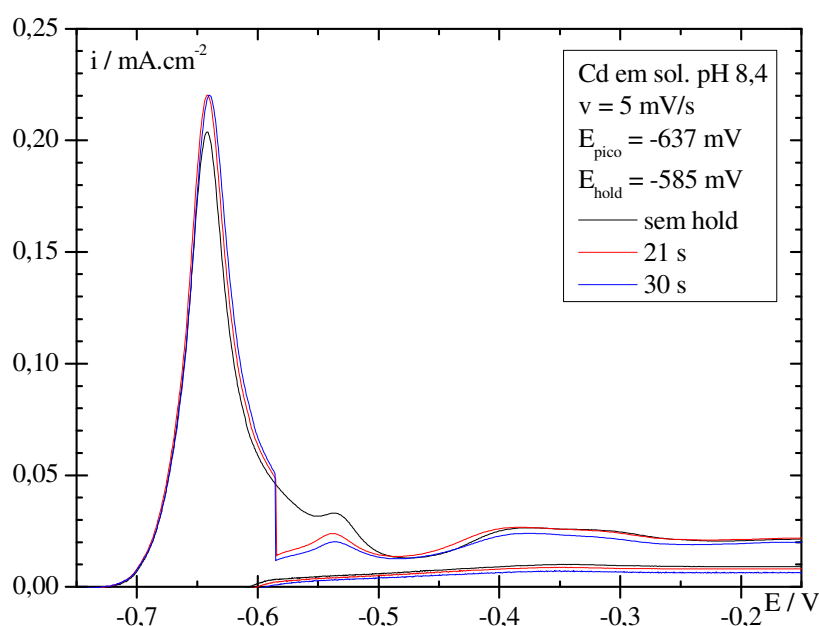


FIGURA 62. MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 8,4, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600, $E_i = -1,5 \text{ V}$, $E_r = 0,5 \text{ V}$, $E_f = -1,5 \text{ V}$. VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAIS DE 5 mV/s . E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L . CURVA (---): VARREDURA NORMAL; DE MAIS CURVAS: VARREDURA COM “HOLD” EM -585 mV

A Figura 63 mostra a curva deconvoluída que gerou melhor reprodução da curva após o “hold” nos diferentes potenciais analisados.

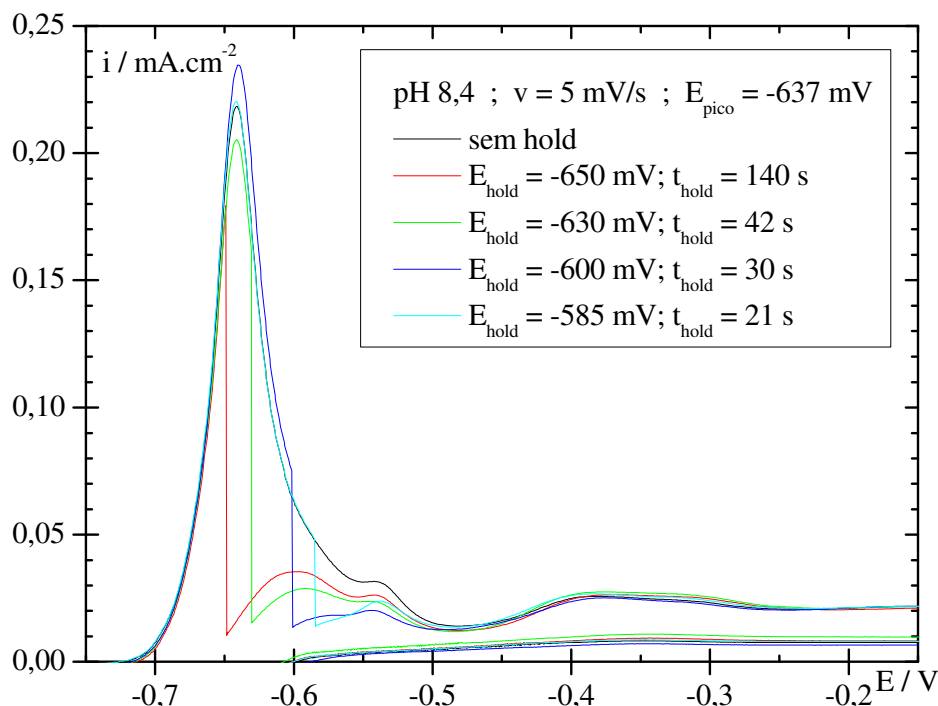


FIGURA 63. MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 8,4, DESOXIGENADA, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600, $E_i = -1,5$ V, $E_r = 0,5$ V, $E_f = -1,5$ V. VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAIS DE 5 mV/s. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L. CURVA (---): VARREDURA NORMAL; DE MAIS CURVAS: VARREDURA COM “HOLD” NOS POTENCIAIS E TEMPOS INDICADOS

Dessa forma, há fortes indícios da presença de 3 picos na região de potenciais do primeiro pico anódico do voltamograma do cádmio em solução de pH 8,4. Porém, observando o tamanho relativo dos picos deconvoluídos e considerando a baixa velocidade de varredura estudada (5 mV/s), conclui-se que a contribuição do 2º e 3º picos é pequena e portanto não influencia nos resultados da análise do crescimento do filme de passivação por voltametria cíclica, conforme efetuada em um trabalho anterior ^[15].

Para o cádmio em soluções de pH 14 (NaOH 1 mol/L ou KOH 1 mol/L), não foi possível efetuar a deconvolução de picos uma vez que não se conseguiu reproduzir a curva voltamétrica após o “hold” nessas soluções. Porém, há indícios da possível presença de picos múltiplos também nestes casos, visto que, para a análise da curva do tipo Tafel, $\alpha_{m/f}$ resultou em um valor um tanto alto quando considerado um único pico.

Uma explicação para essas diferenças é que, em pH 14, os tamanhos relativos dos diferentes picos na faixa de potenciais do pico I sejam mais próximos, fazendo com que as cargas do 2º e 3º picos interfiram na carga do 1º pico, gerando valores distorcidos para o $\alpha_{m/f}$. E a presença de picos múltiplos é explicada pela presença de filmes mistos na superfície do eletrodo.

Uma multiplicidade de picos anódicos também pode ser cogitada devido à multiplicidade de picos catódicos nesta solução de trabalho (vide Figura 38). A Figura 64 mostra a primeira varredura de duas voltametrias cíclicas obtidas para o cádmio em solução de NaOH 1 mol/L (pH 14), na velocidade de varredura de 50 mV/s. Porém, a curva vermelha apresenta a voltametria obtida quando a varredura foi revertida próximo ao potencial do primeiro pico visível na voltametria (-825 mV). Observa-se que, neste caso, a curva catódica já apresenta um pico duplo (picos catódicos c_1 e c_2).

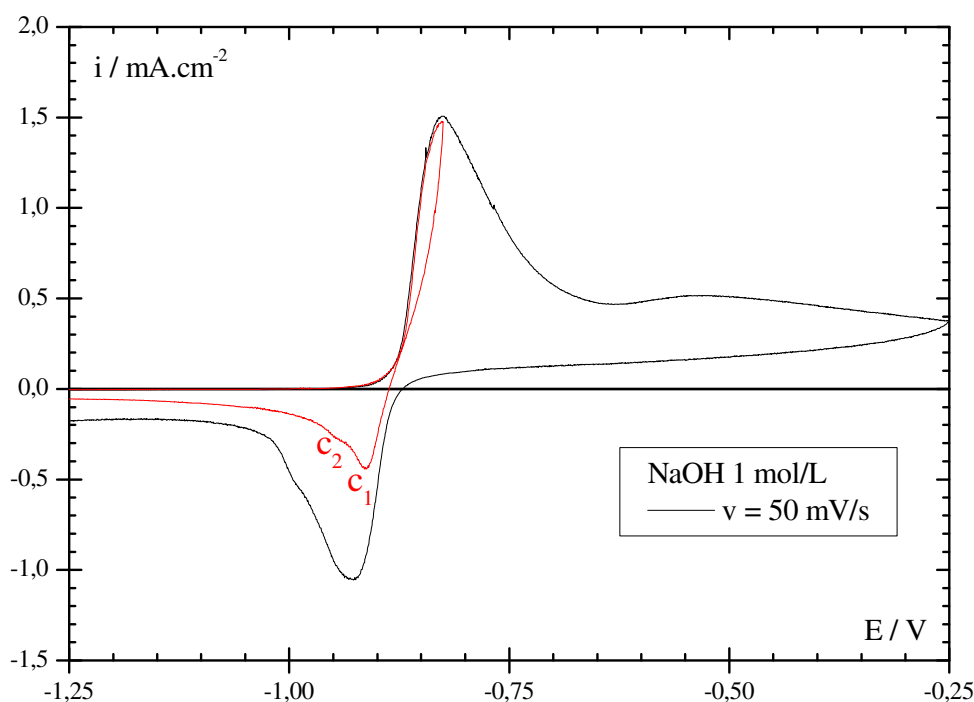


FIGURA 64. MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO 1 MOL/L NaOH – pH 14, COM POLIMENTO DO ELETRODO COM PAPEL ABRASIVO DE GRANULOMETRIA 600. VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAIS DE 50 mV/s. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L. CURVA (---): $E_i = -1,25$ V, $E_r = -0,25$ V, $E_f = -1,75$ V; CURVA (---): $E_i = -1,25$ V, $E_r = -0,825$ V, $E_f = -1,75$ V

Este comportamento foi também observado por SIMIC e AHLBERG ^[55] e

SAIDMAN et al. [56] em NaOH 1 mol/L, porém para o ciclo estabilizado. A observação de picos duplos na varredura catódica indica a possível presença de dois picos também na varredura anódica efetuada, podendo também justificar a dificuldade em se efetuar a deconvolução dos picos e a análise de Tafel para a interface metal/filme nessas condições de trabalho.

6.2.4 Considerações finais

Neste item 6.2, foi analisada a primeira varredura de medidas de voltametria cíclica sobre o cádmio em soluções de NaOH e KOH 1 mol/L. Foi estudada a influência do cátion do eletrólito (Na^+ ou K^+), da forma de polimento (papel abrasivo de granulometria 600 ou 2000), da densidade de corrente de dissolução do filme e da existência de mais de um pico na faixa de potenciais do primeiro pico anódico sobre a curva do tipo Tafel ($\ln i_{p,I}$ vs. $\eta_{m/f} + E_F$) obtida para o sistema. Nenhum dos aspectos analisados pôde esclarecer o comportamento da curva obtida, restando dúvidas a respeito da influência do processo de dissolução do filme e da existência de mais de um processo ocorrendo na região do primeiro pico da voltametria efetuada, o que impede um aprofundamento na análise dos resultados conforme o modelo Ôhmico.

6.3 TÉCNICA GALVANOSTÁTICA

Foram efetuadas medidas galvanostáticas em soluções de pH 8,4, 10,5, 12 e 14 (NaOH 1 mol/L), utilizando-se polimento com papel abrasivo de granulometria 2000. Para tratamento dos dados, foi analisado o primeiro patamar obtido. A seguir será apresentada a análise dos resultados.

6.3.1 Análise qualitativa

Na Figura 65 estão apresentadas as curvas galvanostáticas obtidas para o cádmio em solução 1 mol/L NaOH em função do tempo, indicando-se as densidades de corrente utilizadas para cada medida.

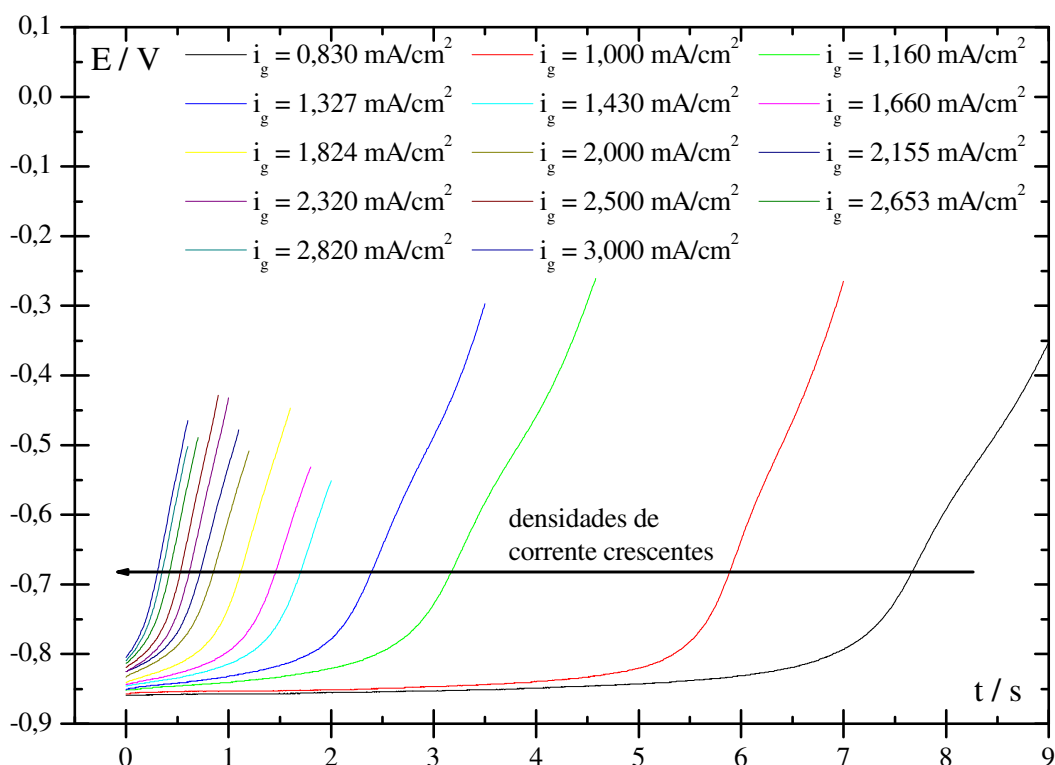


FIGURA 65. CURVAS GALVANOSTÁTICAS OBTIDAS PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, EM FUNÇÃO DO TEMPO. AS DENSIDADES DE CORRENTES UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA FIGURA. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

Na Figura 66, Figura 67, Figura 68 e Figura 69 estão apresentadas as curvas galvanostáticas obtidas para o cádmio em solução de pH 14 (1 mol/L NaOH), de pH 12, de pH 10,5 e de pH 8,4, respectivamente, em função da densidade de carga galvanostática de formação do filme ($q_{g,t}$), indicando-se as densidades de corrente utilizadas para cada medida.

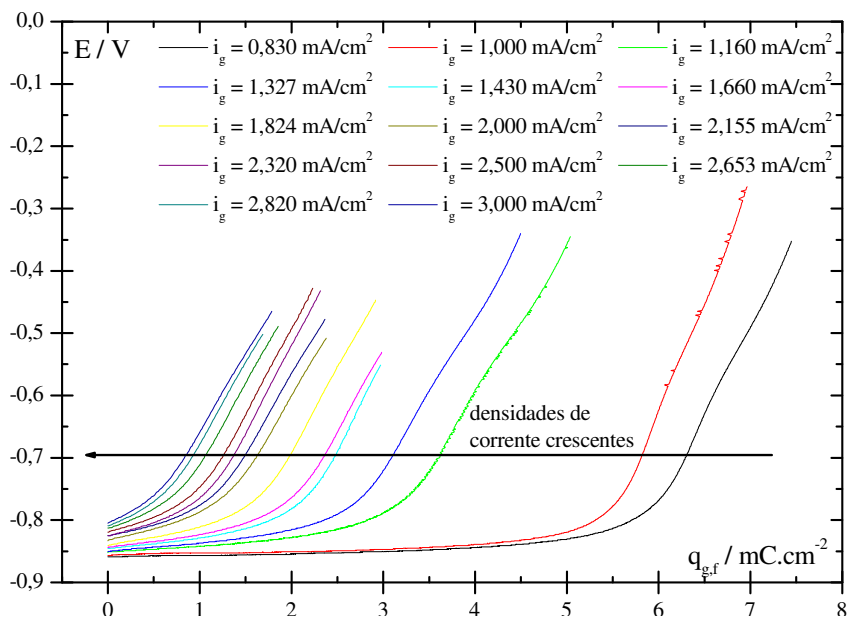


FIGURA 66. CURVAS GALVANOSTÁTICAS OBTIDAS PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE FORMAÇÃO DO FILME. AS DENSIDADES DE CORRENTES UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA FIGURA. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

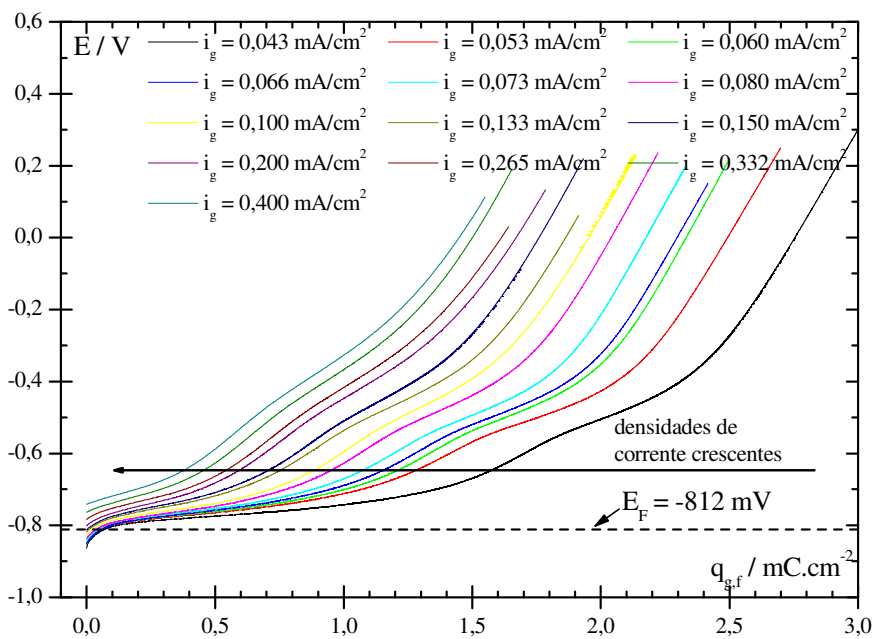


FIGURA 67. CURVAS GALVANOSTÁTICAS OBTIDAS PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,012 MOL/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 0,0342 MOL/L NaOH – pH 12, DESOXIGENADA, EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE FORMAÇÃO DO FILME. AS DENSIDADES DE CORRENTES UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA FIGURA. A LINHA PONTILHADA INDICA O POTENCIAL DE FLADE OBTIDO PARA O SISTEMA, CONFORME ITEM 6.3.3 DESTE TRABALHO. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

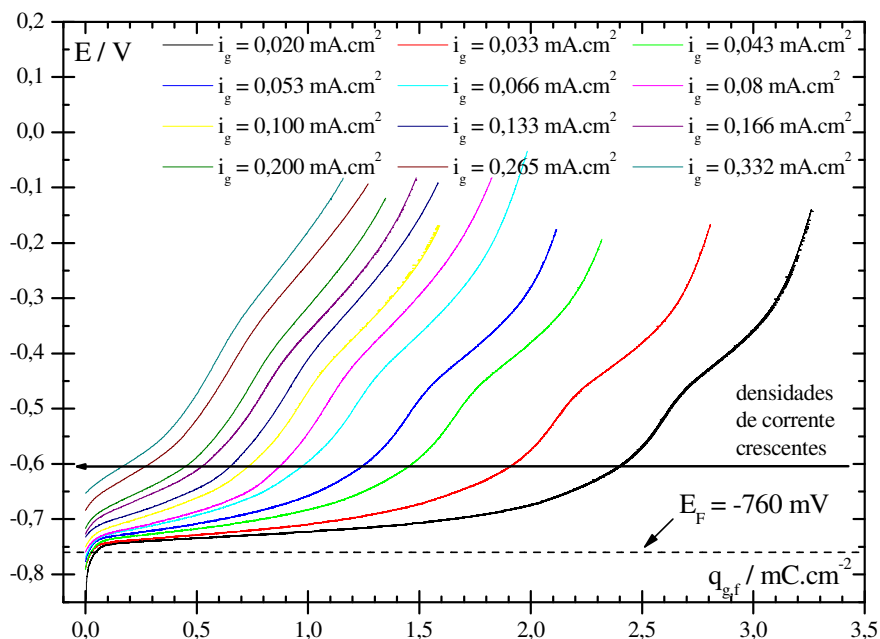


FIGURA 68. CURVAS GALVANOSTÁTICAS OBTIDAS EM SOLUÇÃO: 0,0125 MOL/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 0,0227 MOL/L NaOH - pH 10,5, DESOXIGENADA, EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE FORMAÇÃO DO FILME. AS DENSIDADES DE CORRENTES UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA FIGURA. A LINHA PONTILHADA INDICA O POTENCIAL DE FLADE OBTIDO PARA O SISTEMA, CONFORME ITEM 6.3.3 DESTE TRABALHO. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

Em soluções de trabalho de pH 8,4, 10,5 e 12, no início dos transientes, após a mudança da corrente de catódica para anódica, há um pequeno aumento de potencial e a seguir pode ser observada a zona de patamar E vs. q_f , onde ocorre o crescimento do filme de passivação. Esse aumento inicial do potencial corresponde ao carregamento da dupla camada elétrica nas interfaces metal/filme/solução. Para maiores densidades de corrente galvanostáticas, não é observado, na escala de tempos da Figura, este aumento inicial do potencial, devido a este processo ser mais rápido. Em solução de pH 14, não é observado o pequeno aumento de potencial no início do transiente em nenhuma i_g , devido às densidades de corrente utilizadas serem maiores. Não foi possível utilizar densidades de corrente galvanostáticas menores que estas para as medidas em solução de pH 14 porque a reprodutibilidade ruim dos resultados nessas condições não permitia uma análise confiável.

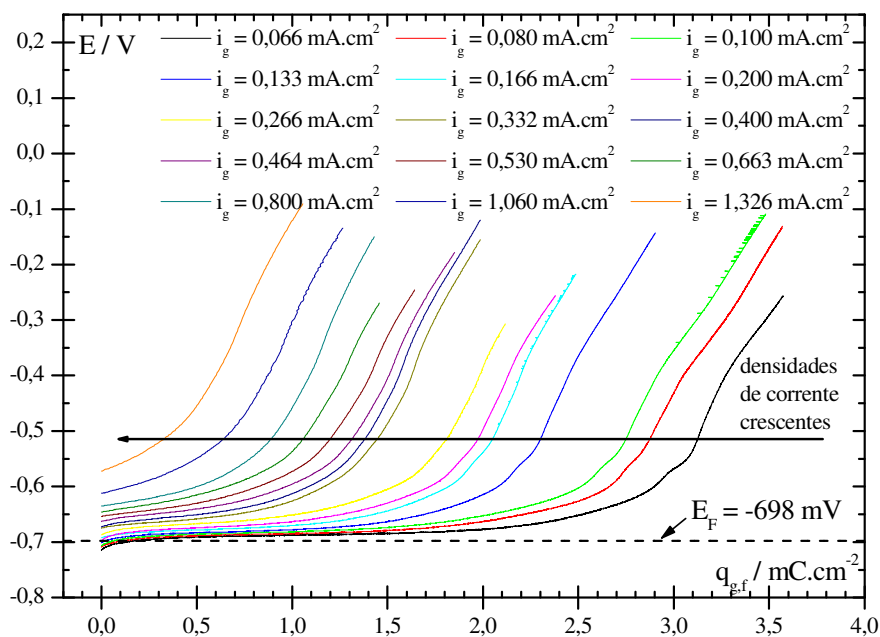


FIGURA 69. CURVAS GALVANOSTÁTICAS OBTIDAS PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,3 MOL/L H_3BO_3 + 0,15 MOL/L $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – pH 8,4, DESOXIGENADA, EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE FORMAÇÃO DO FILME. AS DENSIDADES DE CORRENTES UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA FIGURA. A LINHA PONTILHADA INDICA O POTENCIAL DE FLADE OBTIDO PARA O SISTEMA, CONFORME ITEM 6.3.3 DESTE TRABALHO. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

A zona de patamar termina em um aumento de potencial, correspondendo ao envelhecimento do filme de óxido. Para soluções de trabalho de pH 8,4, 10,5 e 12, o potencial no patamar está acima do valor do potencial de Flade obtido conforme descrito no item 6.3.3 deste trabalho, mostrando que o crescimento de óxido ocorre acima destes potenciais. Isto só não pôde ser verificado na solução de pH 14, porque não foi possível identificar o potencial de Flade neste caso, conforme item 6.3.3 deste trabalho.

Antes de analisar quantitativamente os dados obtidos, é necessário verificar se o modelo escolhido (modelo Ôhmico) descreve adequadamente os resultados experimentais; esta verificação é efetuada por meio da representação adimensional dos resultados baseada no modelo Ôhmico.

6.3.2 Representação adimensional dos resultados baseada no modelo Ôhmico

No presente trabalho, foi considerado o crescimento de um filme de passivação único sobre o cádmio segundo o modelo Ôhmico. Uma das formas de verificar a validade dessa descrição é a adimensionalização das equações do modelo e sua aplicação, nesta forma, aos transientes anódicos ^[17,87,88]. Com este procedimento, deve-se obter uma única representação na região onde o sistema é adequadamente descrito pelo modelo proposto, reduzindo a complexidade dos comportamentos dos transientes anódicos (Figura 66, Figura 67, Figura 68 e Figura 69) a uma única curva, independente de i_g , para cada sistema ^[17]. Cada sistema experimental em estudo comporta-se de uma forma diferente, sendo portanto necessária a aplicação das equações adimensionais ao sistema e verificação da região de validade das equações antes da aplicação do modelo Ôhmico.

Conforme demonstrado por TULLIO ^[17], a equação adimensional que descreve os transientes anódicos para o caso galvanostático é dada por:

$$\left(\frac{E - E^*}{V_f \cdot i_g \cdot \rho_f^* \cdot q_f^*} \right) = \int_0^{(q_f - q_f^*)/q_f^*} P_{(qf)} d \left[\left(\frac{q_f - q_f^*}{q_f^*} \right) \right] \quad (103)$$

onde o termo $P_{(qf)}$ é dado por ^[17]:

$$P_{(qf)} = \left[\frac{1}{V_f \cdot i_g \cdot \rho_f^*} \right] \left(\frac{dE}{dq_f} \right) = \frac{\rho_f}{\rho_f^*} + \frac{q_f}{\rho_f^*} \frac{d\rho_f}{dq_f} \quad (104)$$

A representação de $(E - E^*) / (V_f \cdot i_g \cdot \rho_f^* \cdot q_f^*)$ vs. $(q_f - q_f^*) / q_f^*$ aplicada aos diferentes transientes da Figura 66, Figura 67, Figura 68 e Figura 69 deve fornecer uma única curva coincidente para todas as i_g em todos os casos onde o modelo Ôhmico descreva o crescimento do filme ^[17].

A Figura 70, Figura 71, Figura 72 e Figura 73 mostram as representações adimensionais para os transientes da Figura 66, Figura 67, Figura 68 e Figura 69, respectivamente.

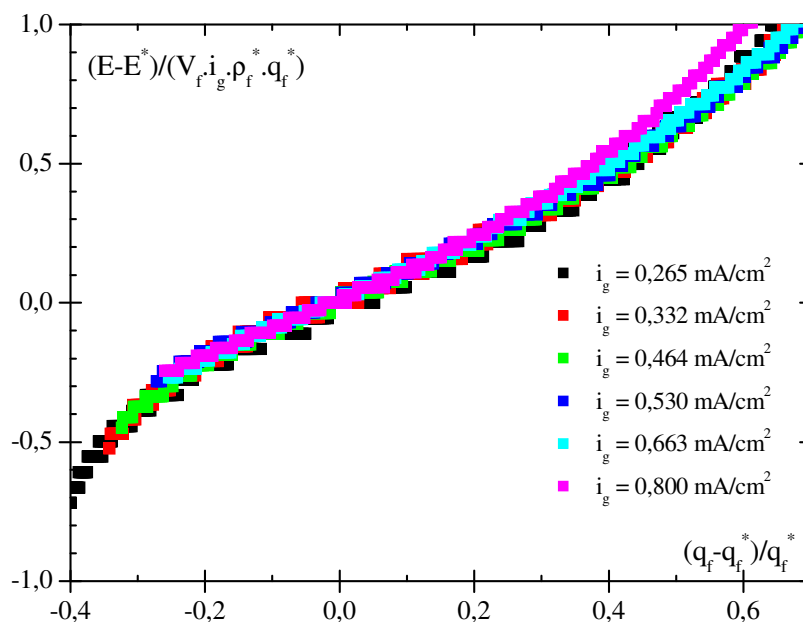


FIGURA 70. REPRESENTAÇÕES ADIMENSIONAIS DE ACORDO COM A EQ. (103) PARA TRANSIENTES GALVANOSTÁTICOS ANÓDICOS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,3 MOL/L H_3BO_3 + 0,15 MOL/L $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – pH 8,4, DESOXIGENADA. AS DENSIDADES DE CORRENTE GALVANOSTÁTICAS UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA LEGENDA

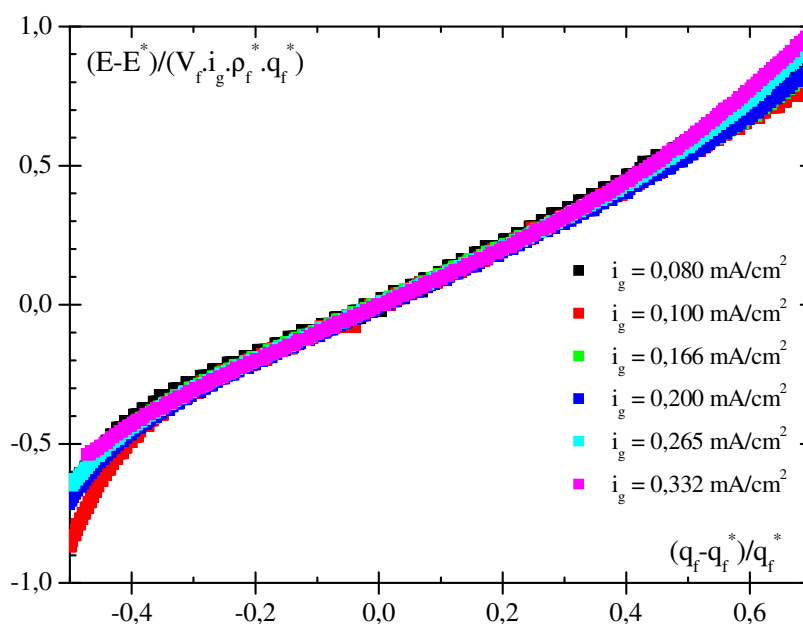


FIGURA 71. REPRESENTAÇÕES ADIMENSIONAIS DE ACORDO COM A EQ. (103) PARA TRANSIENTES GALVANOSTÁTICOS ANÓDICOS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,0125 MOL/L $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ + 0,0227 MOL/L NaOH – pH 10,5, DESOXIGENADA. AS DENSIDADES DE CORRENTE GALVANOSTÁTICAS UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA LEGENDA

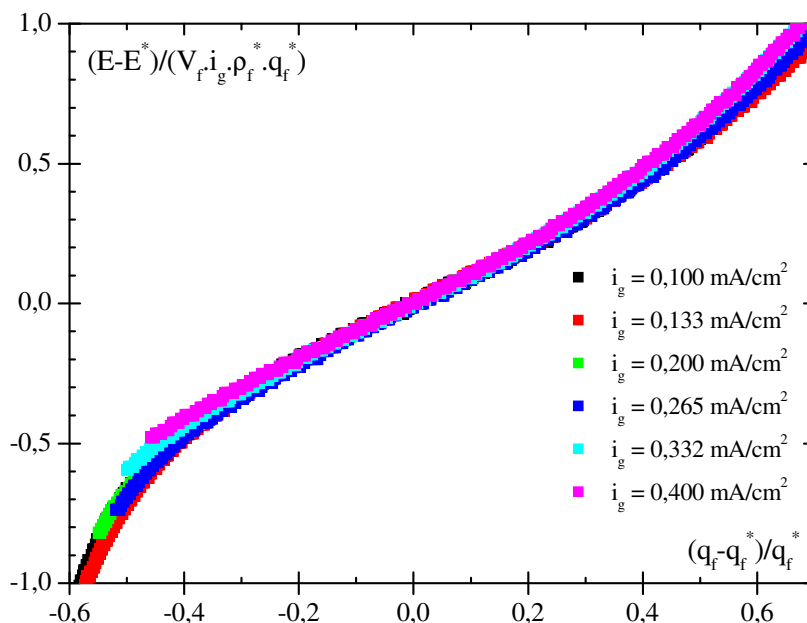


FIGURA 72. REPRESENTAÇÕES ADIMENSIONAIS DE ACORDO COM A EQ. (103) PARA TRANSIENTES GALVANOSTÁTICOS ANÓDICOS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,012 MOL/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 0,0342 MOL/L NaOH – pH 12, DESOXIGENADA. AS DENSIDADES DE CORRENTE GALVANOSTÁTICAS UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA LEGENDA

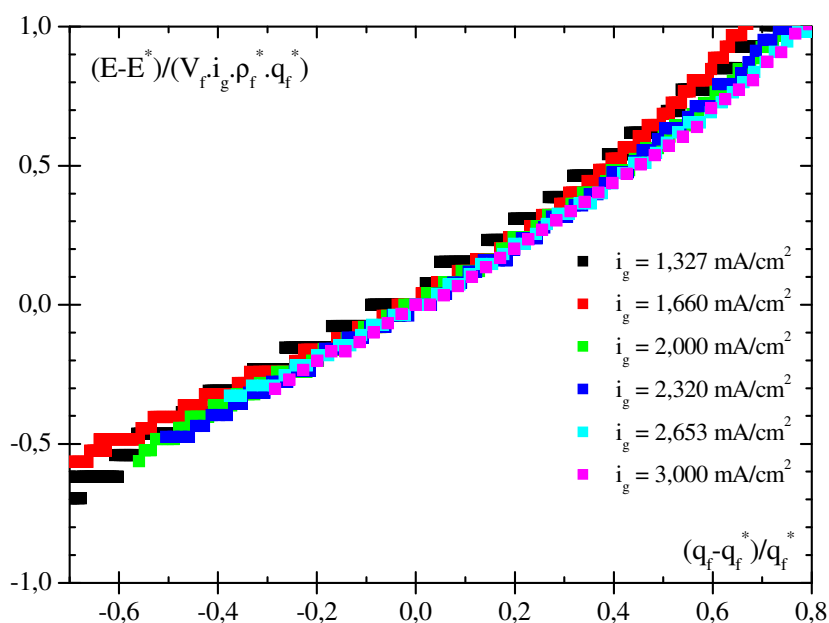


FIGURA 73. REPRESENTAÇÕES ADIMENSIONAIS DE ACORDO COM A EQ. (103) PARA TRANSIENTES GALVANOSTÁTICOS ANÓDICOS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA. AS DENSIDADES DE CORRENTE GALVANOSTÁTICAS UTILIZADAS ESTÃO INDICADAS NA LEGENDA

Em todas as Figuras observa-se uma região das curvas onde a complexidade

das representações desses sistemas (Figura 66, Figura 67, Figura 68 e Figura 69) é eliminada, com todos os transientes podendo ser representados em uma única curva em um determinado intervalo nessa representação. Dentro da zona linear da representação adimensional, sua tangente é igual a 1, sendo o valor esperado para a função adimensional $P_{(q_f)}$ nessa região de acordo com a eq. (104). A obtenção da representação adimensional mostra as regiões em que o crescimento do filme de passivação sobre cádmio nos meios estudados pode ser descrito pelas equações do modelo Ôhmico. Neste caso, estas regiões correspondem apenas à zona de primeiro patamar nos transientes de potencial. Deve-se destacar que, no início dos transientes, o carregamento da interface metal/filme inicial/solução não é descrito pelo modelo Ôhmico, sendo esta a razão pela falta de coincidência das curvas adimensionais nas baixas q_f . Nas maiores q_f , após a primeira zona de patamar, também é observada essa falta de coincidência, indicando a possibilidade de existência de mais de um filme nessas q_f . Porém, pode-se dizer que a representação adimensional do modelo Ôhmico para um único filme é aplicável nestes casos, na região de patamar.

A curva única foi obtida dentro da região de patamar mesmo para o crescimento galvanostático do filme sobre o cádmio em solução de pH 14, onde provavelmente o filme formado é misto. Porém neste caso observa-se alguma dispersão das curvas obtidas a diferentes i_g , limitando ainda mais a aplicação do modelo.

6.3.3 Análise quantitativa - a interface metal/filme

Na Figura 74 está apresentada a curva do tipo Tafel para o primeiro patamar obtido nas medidas galvanostáticas do cádmio em NaOH 1 mol/L, conforme procedimento indicado no item 2.5.2 deste trabalho, sem considerar a carga do filme prévio ($q_0 = 0$).

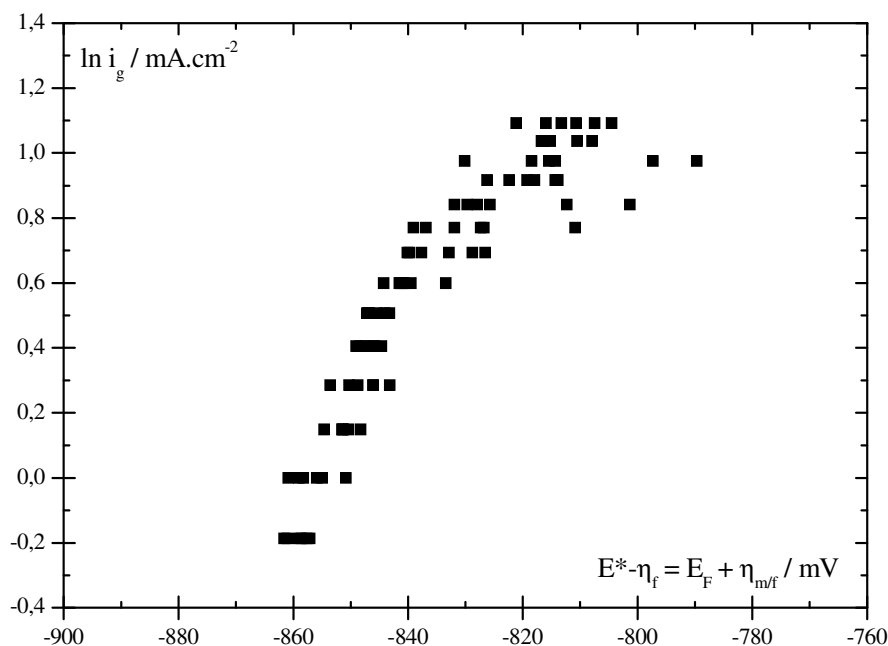


FIGURA 74. CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PATAMAR DAS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, SEM CONSIDERAR A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0$). E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

Devido novamente aos problemas de reprodutibilidade obtidos nas medidas experimentais sobre o cádmio, foi efetuado para as medidas galvanostáticas um procedimento de seleção de dados experimentais representativos semelhante ao descrito para as medidas de voltametria cíclica no item 6.2.3, sendo representadas as variáveis dependentes E^* , q_f^* e $(\partial E/\partial t)^*$ em função da variável independente i_g . As representações de E^* vs. i_g , q_f^* vs. i_g e $(\partial E/\partial t)^*$ vs. i_g para o primeiro patamar do transiente galvanostático do cádmio em NaOH 1 mol/L estão apresentados na Figura 75, Figura 76 e Figura 77, respectivamente, estando indicadas as linhas utilizadas para a seleção dos dados representativos.

A Figura 75 mostra a curva da variação do potencial no ponto de aplicação da equação especial (49) – E^* em função da densidade de corrente galvanostática (i_g). Esta curva tem a mesma interpretação que a curva da Figura 51 para medidas de voltametria cíclica, onde é mostrado o potencial do primeiro pico anódico ($E_{p,1}$), que representa a energia de Gibbs relacionada ao processo acontecendo neste pico, em

função da densidade de corrente do pico ($i_{p,I}$), que representa a velocidade do processo. É esperado um comportamento semelhante para as duas curvas, apesar de que a utilização de diferentes técnicas de formação do filme pode gerar comportamentos diferentes para essas variáveis. Neste gráfico (Figura 75) não é observada nenhuma descontinuidade na curva obtida, indicando que provavelmente está acontecendo o mesmo processo em todas as densidades de corrente estudadas. Foi ainda observado um comportamento linear de E^* vs. i_g , diferente do comportamento do gráfico da Figura 51. Porém, observa-se na Figura 51 um comportamento aproximadamente linear para as maiores densidades de corrente, indicando que se tivesse sido possível efetuar medidas galvanostáticas em menores valores de i_g talvez fosse encontrado um comportamento mais semelhante para as duas curvas.

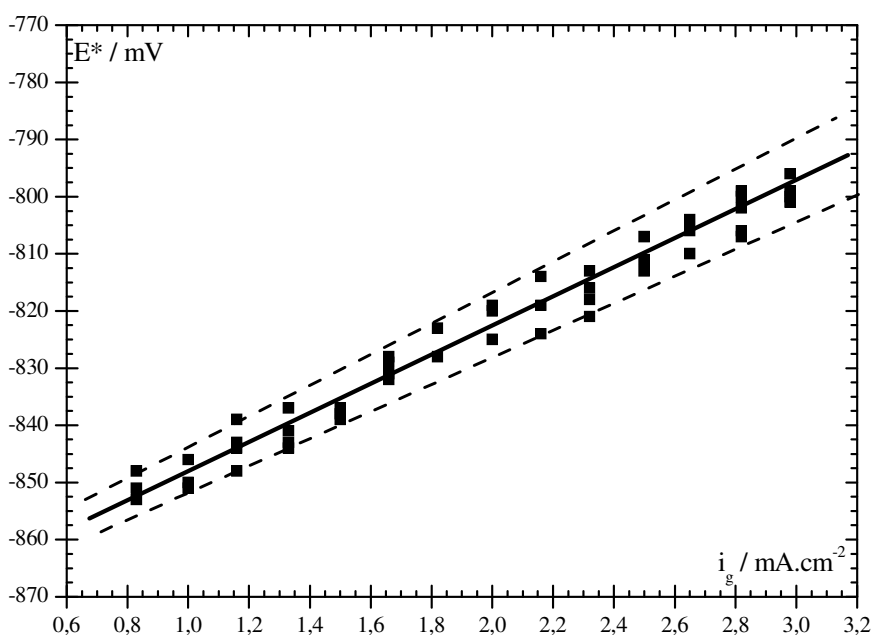


FIGURA 75. GRÁFICO DE E^* vs. i_g OBTIDO PARA AS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA. AS LINHAS CHEIAS INDICAM OS LIMITES CONSIDERADOS PARA A SELEÇÃO DOS DADOS REPRESENTATIVOS. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

A Figura 76 mostra a variação da carga de formação do filme (proporcional à espessura do filme formado) tomada no ponto de aplicação da eq. (49), ou seja, q_f^* , em relação à densidade de corrente galvanostática i_g . Este ponto (q_f^*) representa o

momento onde a recombinação dos defeitos injetados e eliminação de água do filme em formação passam a prevalecer sobre a própria injeção de defeitos. Observa-se uma diminuição de q_f^* com o aumento de i_g , indicando que quanto maior a velocidade da reação (maior densidade de corrente), mais rápido acontece a passivação e menor a espessura necessária de filme para o acontecimento desse fenômeno. O valor de q_f^* tende a zero em altos valores de i_g , indicando que nestas condições o filme não tem tempo de envelhecer dentro da zona de patamar.

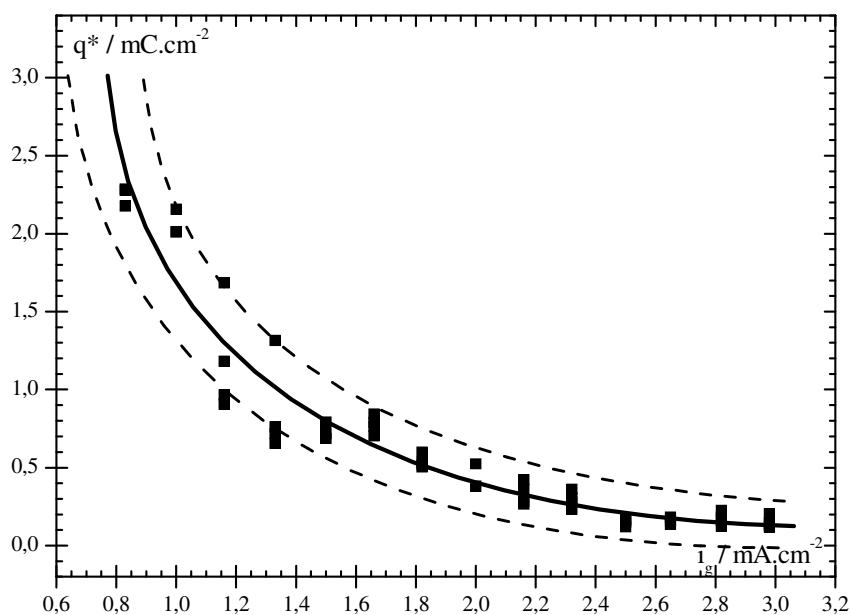


FIGURA 76. GRÁFICO DE q_f^* vs. i_g OBTIDO PARA AS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA. AS LINHAS CHEIAS INDICAM OS LIMITES CONSIDERADOS PARA A SELEÇÃO DOS DADOS REPRESENTATIVOS. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

A Figura 77 mostra a variação de $(\partial E/\partial t)^*$ em função de i_g , sendo equivalente à Figura 48 obtida para medidas de voltametria cíclica, que mostra a curva da densidade de corrente do primeiro pico anódico ($i_{p,1}$), que representa a velocidade do processo ocorrendo neste pico, em função da velocidade de varredura de potenciais (v). A continuidade obtida nesta curva (Figura 77) indica que está sendo analisado um único processo, em todas as densidades de corrente galvanostáticas.

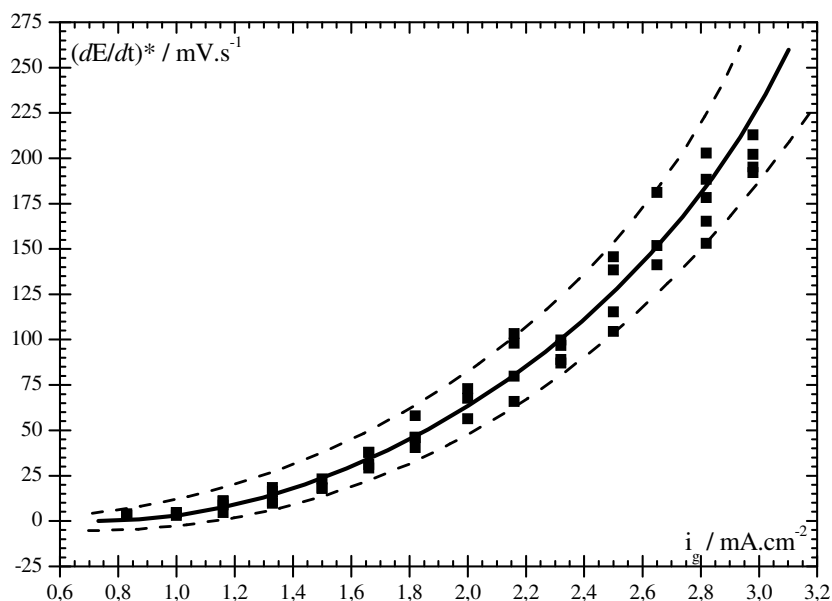


FIGURA 77. GRÁFICO DE $(\partial E/\partial t)^*$ vs. i_g OBTIDO PARA AS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA. AS LINHAS CHEIAS INDICAM OS LIMITES CONSIDERADOS PARA A SELEÇÃO DOS DADOS REPRESENTATIVOS. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

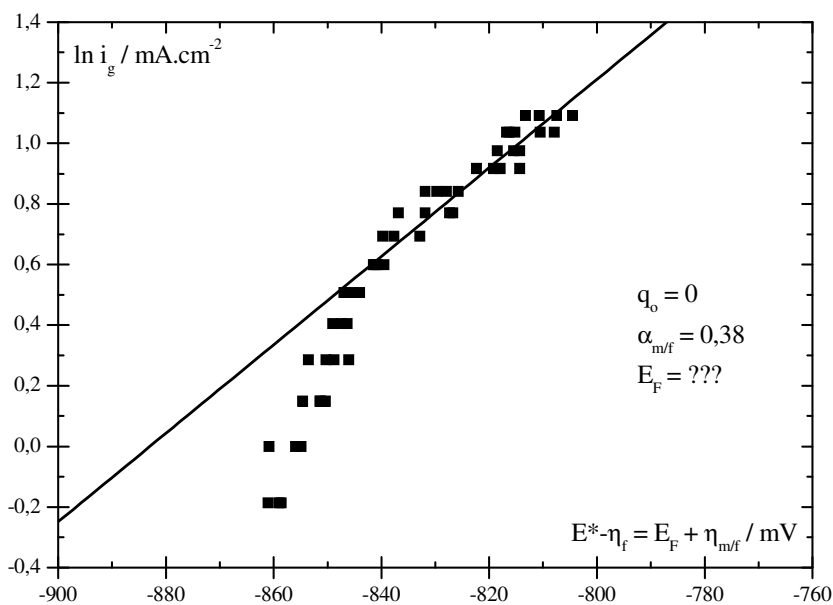


FIGURA 78. CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PATAMAR DAS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, SEM CONSIDERAR A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_o = 0$), APÓS LIMPEZA. A LINHA CORRESPONDE À EQUAÇÃO DE TAFEL PARA OS DADOS ANALISADOS. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

Na Figura 78, por sua vez, está apresentada a curva do tipo Tafel obtida após eliminação de 37% dos dados experimentais da Figura 74, selecionados conforme

procedimento descrito. Analisando a curva obtida, observa-se um indicativo de tendência ao potencial de Flade nas baixas densidades de corrente, porém é possível haver um distorção da curva para a esquerda nesta região, da mesma forma que para as medidas de voltametria cíclica analisadas no item 6.2.3 deste trabalho. Para confirmar a tendência ao potencial de Flade, seria necessário investigar o comportamento da curva para menores densidades de corrente, o que não foi possível devido aos problemas de reprodutibilidade das medidas nesses menores valores de i_g , conforme já observado.

Na altas densidades de corrente da Figura 78, pode ser observada uma região aproximadamente linear, mesmo sem ter sido considerada a carga do filme prévio ($q_0 = 0$). Calculando-se o coeficiente de transferência ($\alpha_{m/f}$) para esse gráfico, é obtido um valor relativamente baixo ($\alpha_{m/f} = 0,38$), sendo que, conforme já observado no item 2.4.2.1 deste trabalho, o valor de $\alpha_{m/f}$ deveria estar próximo de 1 para uma reação de transferência de um cátion bivalente com barreira de energia simétrica.

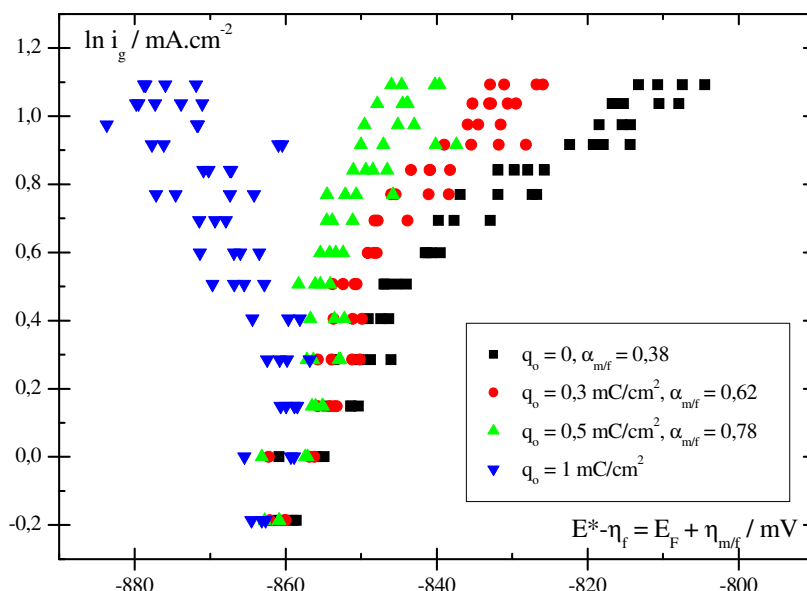


FIGURA 79. CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PATAMAR DAS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA, CONSIDERANDO DIFERENTES VALORES PARA A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0; 0,3; 0,5$ E 1 mC/cm^2). E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

Na Figura 79 estão apresentados os resultados obtidos considerando-se

diferentes valores de q_0 . Observa-se que o valor de $\alpha_{m/f}$ aumenta com o aumento de q_0 e que, caso este valor seja superdimensionado, a curva fica distorcida.

A Figura 80 mostra os resultados obtidos considerando a carga do filme prévio igual a $0,5 \text{ mC.cm}^{-2}$, que permitiu a melhor obtenção da região linear na curva com um valor de $\alpha_{m/f}$ adequado (0,78). Este valor de $\alpha_{m/f}$ é relativamente pequeno para a transferência de um cátion bivalente, considerando-se uma barreira simétrica.

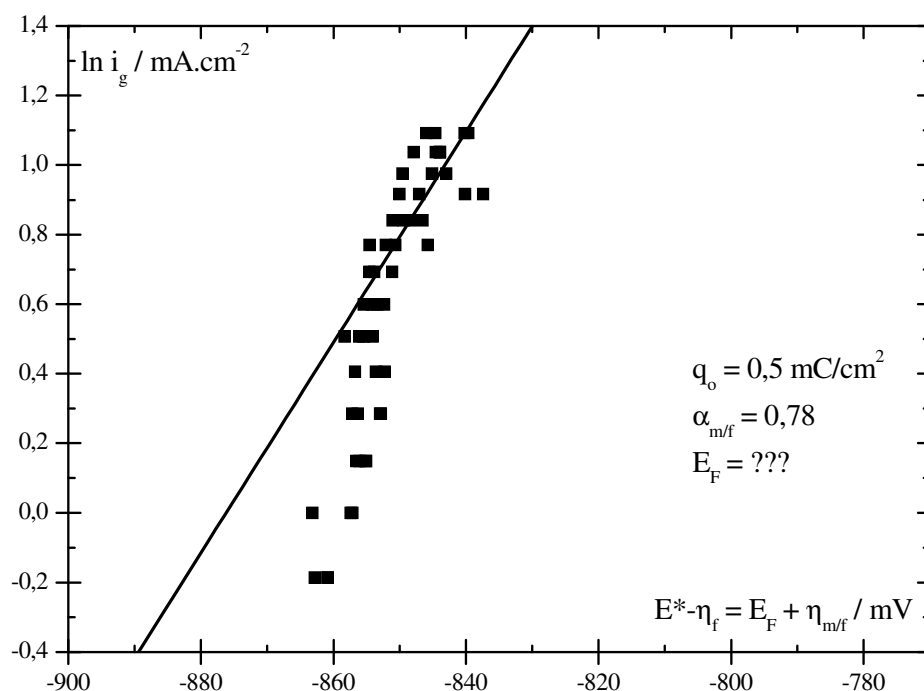


FIGURA 80. CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PATAMAR DAS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS SOBRE CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH - pH 14, DESOXIGENADA, CONSIDERANDO A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0,5 \text{ mC/cm}^2$). A LINHA CORRESPONDE À EQUAÇÃO DE TAFEL PARA OS DADOS ANALISADOS. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

O potencial de Flade (E_F), por sua vez, também não pôde ser seguramente identificado, conforme aconteceu com as medidas efetuadas por voltametria cíclica. A partir de Pourbaix ^[12], o E_F mais próximo do indicado pela curva obtida é o referente ao CdO (-860 mV). Porém, em uma solução de pH 14, é muito improvável que esteja presente no filme formado apenas o CdO e não o Cd(OH)_2 . Além disso, a Figura 80 parece indicar que a curva possui um desvio para a esquerda nas baixas densidades de corrente, da mesma forma que para as medidas de voltametria cíclica, levando

provavelmente a um valor de E_F mais negativo.

Não foi calculado o valor de $i_{m/f}^0$ porque o mesmo depende de E_F .

Da mesma forma que no caso voltamétrico, para medidas galvanostáticas também pode ser investigado se há dissolução significativa do filme e se a mesma está influenciando os resultados obtidos por meio da análise do gráfico de i_g vs. $(\partial E/\partial t)^*$ para os dados experimentais em questão. Caso haja a tendência a um valor nulo de i_g com a diminuição de $(\partial E/\partial t)^*$, pode-se considerar a dissolução do filme desprezível neste caso. A Figura 81 mostra o gráfico de i_g vs. $(\partial E/\partial t)^*$ para as medidas obtidas para o cádmio em solução 1 mol/L de NaOH. Na Figura 82 pode ser observada a região de baixas i_g do gráfico da Figura 81.

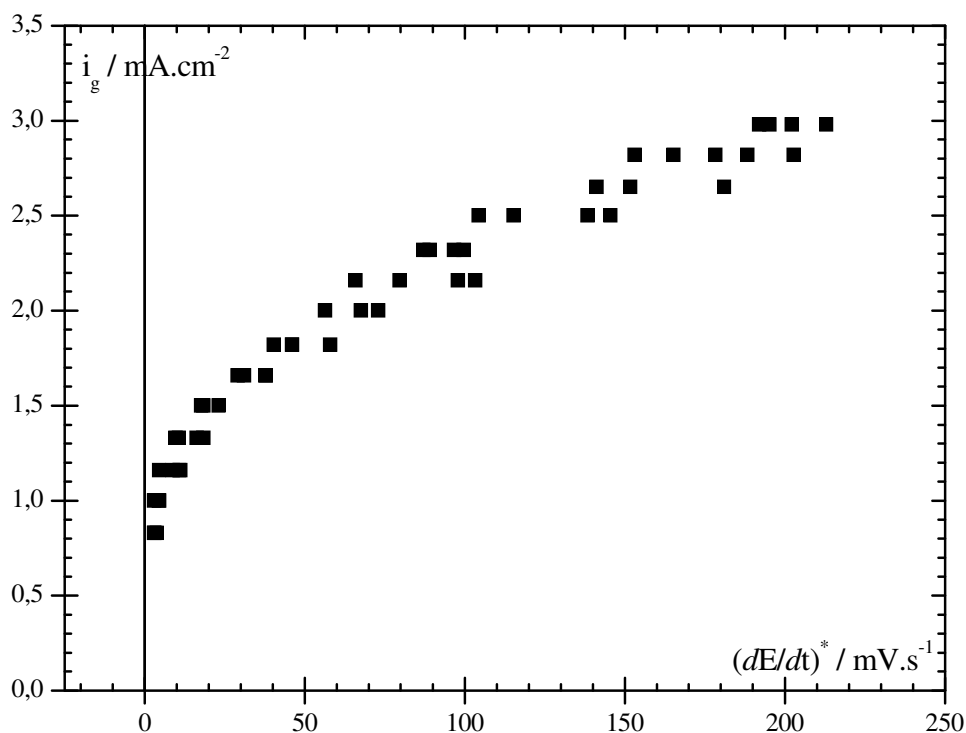


FIGURA 81. GRÁFICO DE i_g vs. $(\partial E/\partial t)^*$ OBTIDO PARA AS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

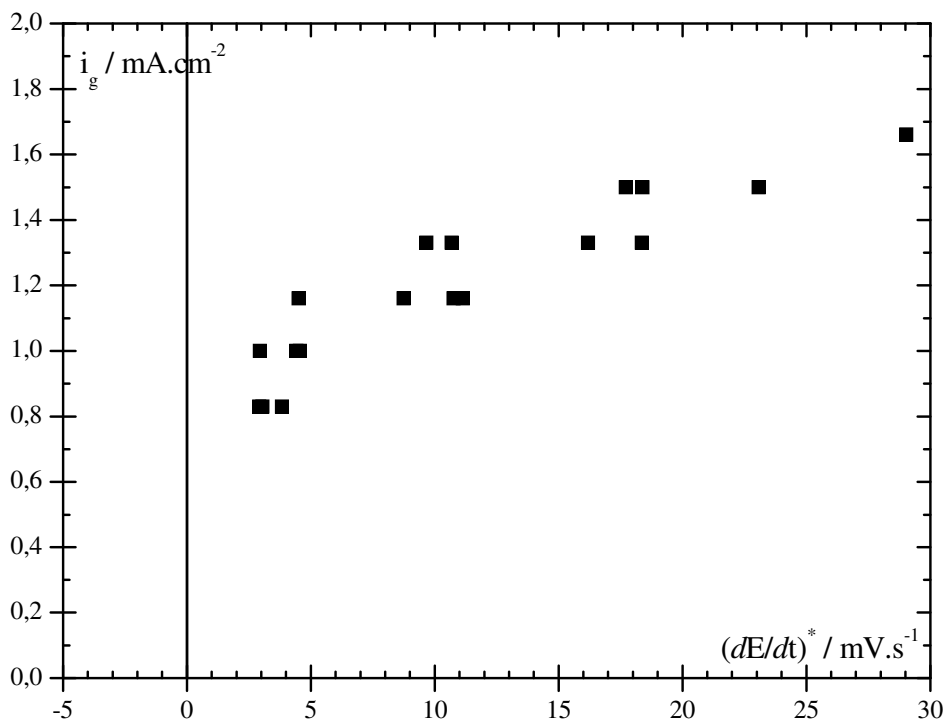


FIGURA 82. GRÁFICO DE i_g vs. $(\partial E/\partial t)^*$ OBTIDO PARA AS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DO CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 1 MOL/L NaOH – pH 14, DESOXIGENADA. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L, REPRODUZINDO A REGIÃO DE BAIXAS VELOCIDADES DE VARREDURA DA FIGURA 81

Seria novamente necessário atingir valores menores de i_g para obter uma resposta definitiva a respeito da Figura 81 e Figura 82. Porém, as mesmas parecem indicar que $(\partial E/\partial t)^*$ não tende a um valor nulo quando i_g tende a zero, confirmando os dados obtidos por medidas de voltametria cíclica no item 6.2.3, que indicam que a densidade de corrente de dissolução provavelmente não é desprezível nessas condições experimentais. Por este motivo, não será aplicado o modelo Ôhmico ao filme crescido sobre cádmio por medidas galvanostáticas em solução 1 mol/L de NaOH.

A Figura 83 mostra a curva do tipo Tafel para o primeiro patamar das medidas galvanostáticas sobre o cádmio em solução de trabalho de pH 12, após procedimento de seleção de dados experimentais representativos conforme descrito para as medidas efetuadas em NaOH 1 mol/L, sendo eliminados 37% dos dados originais. Foi considerada a carga do filme prévio igual a $0,2 \text{ mC.cm}^{-2}$, valor que permitiu a obtenção da região linear na curva. Na Figura estão indicados os valores de

potencial de Flade (E_F) e de densidade de corrente de troca ($i_{m/f}^0$) obtidos.

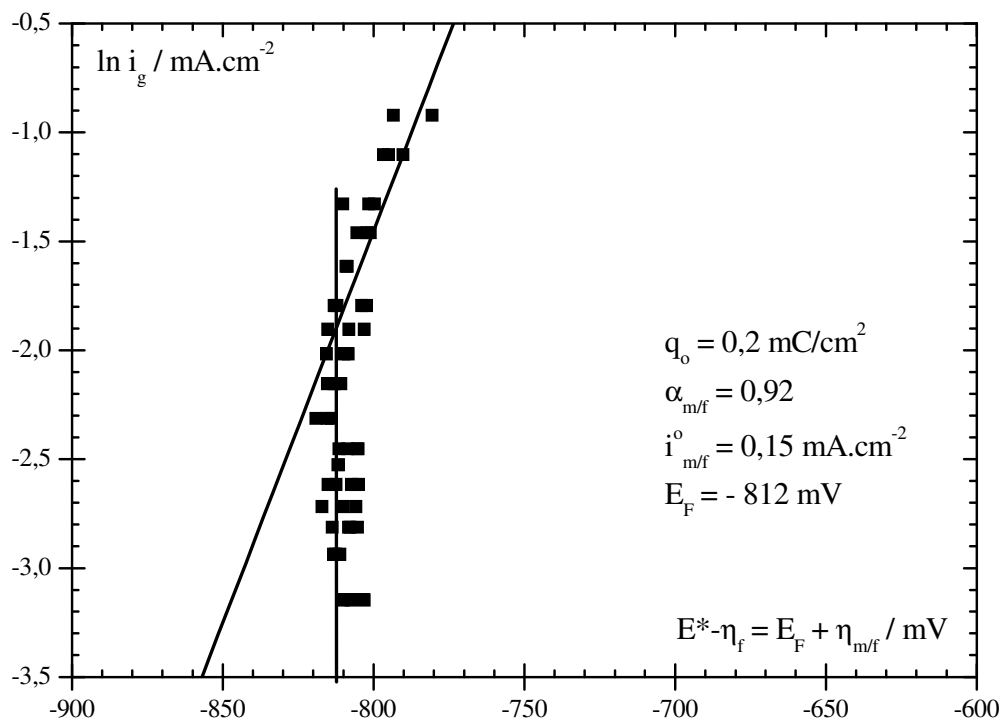


FIGURA 83. CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PATAMAR DAS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS SOBRE CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,012 MOL/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 0,0342 MOL/L NaOH – pH 12, DESOXIGENADA, CONSIDERANDO A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0,2 \text{ mC.cm}^{-2}$). AS LINHAS CORRESPONDEM À EQUAÇÃO DE TAFEL PARA OS DADOS ANALISADOS E À TENDÊNCIA AO POTENCIAL DE FLADE. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

A Figura 84 mostra a curva do tipo Tafel para o primeiro patamar das medidas galvanostáticas sobre o cádmio em pH 10,5, após procedimento de seleção de dados experimentais representativos conforme descrito para as medidas efetuadas em NaOH 1 mol/L, sendo eliminados 48% dos dados originais. Foi considerada a carga do filme prévio igual a $0,2 \text{ mC.cm}^{-2}$, valor que permitiu a obtenção da região linear na curva e o melhor valor de $\alpha_{m/f}$. Na Figura estão indicados os valores de potencial de Flade (E_F) e de densidade de corrente de troca ($i_{m/f}^0$) obtidos.

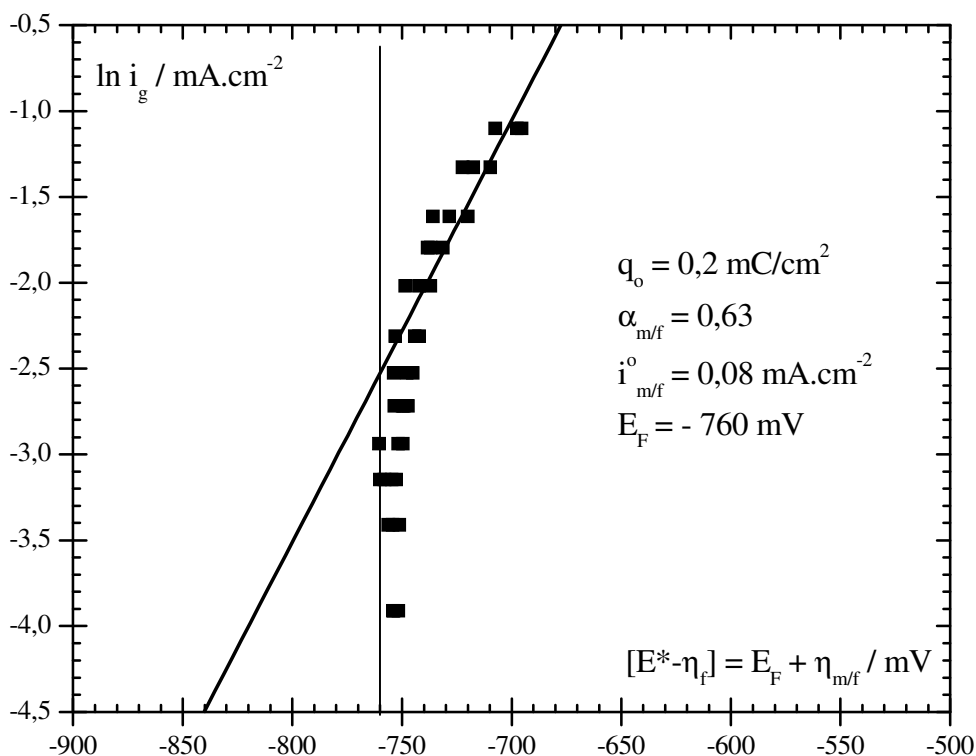


FIGURA 84. CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PATAMAR DAS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS SOBRE CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,0125 MOL/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 0,0227 MOL/L NaOH – pH 10,5, DESOXIGENADA, CONSIDERANDO A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0,2 \text{ mC.cm}^{-2}$). AS LINHAS CORRESPONDEM À EQUAÇÃO DE TAFEL PARA OS DADOS ANALISADOS E À TENDÊNCIA AO POTENCIAL DE FLADE. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

A Figura 85 mostra a curva do tipo Tafel para o primeiro patamar das medidas galvanostáticas sobre o cádmio em pH 8,4, após procedimento de seleção de dados experimentais representativos conforme descrito para as medidas efetuadas em NaOH 1 mol/L, sendo eliminados 24% dos dados originais. Foi considerada a carga do filme prévio igual a $0,5 \text{ mC.cm}^{-2}$, valor que permitiu a obtenção da região linear na curva e o melhor valor de $\alpha_{m/f}$. Na Figura estão indicados os valores de potencial de Flade (E_F) e de densidade de corrente de troca ($i_{m/f}^0$) obtidos.

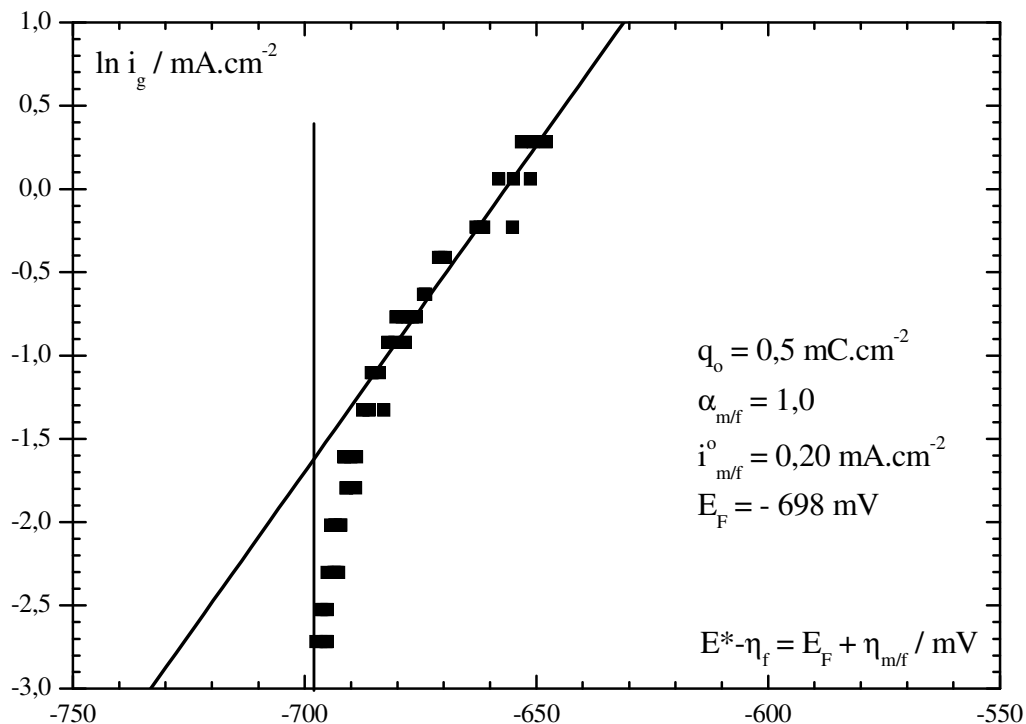


FIGURA 85. CURVA DO TIPO TAFEL OBTIDA PARA O PRIMEIRO PATAMAR DAS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS SOBRE CÁDMIO EM SOLUÇÃO: 0,3 MOL/L H_3BO_3 + 0,15 MOL/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – pH 8,4, DESOXIGENADA, CONSIDERANDO A CARGA DO FILME PRÉVIO ($q_0 = 0,5 \text{ mC.cm}^{-2}$). AS LINHAS CORRESPONDEM À EQUAÇÃO DE TAFEL PARA OS DADOS ANALISADOS E À TENDÊNCIA AO POTENCIAL DE FLADE. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

A partir dos valores de $\alpha_{m/f}$, $i_{m/f}^0$ e E_F encontrados, obtém-se a expressão do sobrepotencial na interface metal/filme em função da densidade de corrente galvanostática para as soluções de trabalho estudadas, sendo válida para todo o crescimento do filme e não só para a condição de patamar, visto que esse sobrepotencial é independente da espessura do filme. As expressões para o $\eta_{m/f}$ para as diferentes soluções de trabalho são:

$$\text{pH } 8,4: \eta_{m/f} = 25,694 \cdot \ln\left(\frac{i}{0,20}\right), \quad (105)$$

$$\text{pH } 10,5: \eta_{m/f} = 40,784 \cdot \ln\left(\frac{i}{0,08}\right), \quad (106)$$

$$\text{pH } 12: \eta_{m/f} = 27,928 \cdot \ln\left(\frac{i}{0,15}\right), \quad (107)$$

para $\eta_{m/f}$ em mV e $i_{m/f}^0$ em mA/cm^2 .

6.3.3.1 Comparação com medidas de voltametria cíclica

Em um trabalho anterior ^[15], foram efetuadas medidas de voltametria cíclica sobre o cádmio em soluções de trabalho de pH 8,4, 10,5 e 12 e analisadas por meio do modelo Ôhmico. A Tabela 10 mostra os dados da análise de Tafel para a interface metal/filme (q_0 , $\alpha_{m/f}$, $i_{m/f}^0$ e E_F) obtidos para o cádmio nas soluções de trabalho estudadas, por medidas de voltametria cíclica ^[15,91,92] e por medidas galvanostáticas.

TABELA 10. DADOS DA ANÁLISE DE TAFEL OBTIDOS PARA A INTERFACE METAL/FILME PARA O CÁDMIO EM MEIO ALCALINO POR MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA ^[15,91,92] E GALVANOSTÁTICAS

Solução	Voltametria cíclica				Galvanostática			
	q_0 [mC/cm ²]	$\alpha_{m/f}$	$i_{m/f}^0$ [mA/cm ²]	E_F [mV]	q_0 [mC/cm ²]	$\alpha_{m/f}$	$i_{m/f}^0$ [mA/cm ²]	E_F [mV]
pH 8,4	0,17	1	0,52	-700	0,5	1	0,20	-698
pH 10,5	0,08	1	0,11	-741	0,2	0,63	0,08	-760
pH 12	0,08	1	0,30	-803	0,2	0,92	0,15	-812
pH 14	0	1,61	???	???	0,5	0,78	???	???

Observam-se diferenças nos parâmetros obtidos em todos os casos, o que é coerente, considerando-se diferentes técnicas de formação do filme. Um valor de q_0 diferente para as medidas galvanostáticas em relação às medidas de voltametria cíclica é explicado pela condição inicial de crescimento ser diferente, visto que o pré-tratamento para medidas de voltametria cíclica é efetuado em condição potencioestática e para medidas galvanostáticas é efetuado em condição galvanostática, gerando de forma diferente o campo elétrico dentro do sistema em estudo. Valores de $\alpha_{m/f}$ e $i_{m/f}^0$ diferentes também podem ser esperados devido às diferentes técnicas de formação do filme.

Os valores de E_F obtidos para cada solução de trabalho pelas diferentes técnicas estão bastante próximos. A Figura 86 apresenta o comportamento do potencial de Flade em função do pH da solução, considerando tanto os valores obtidos por voltametria cíclica quanto por medidas galvanostáticas.

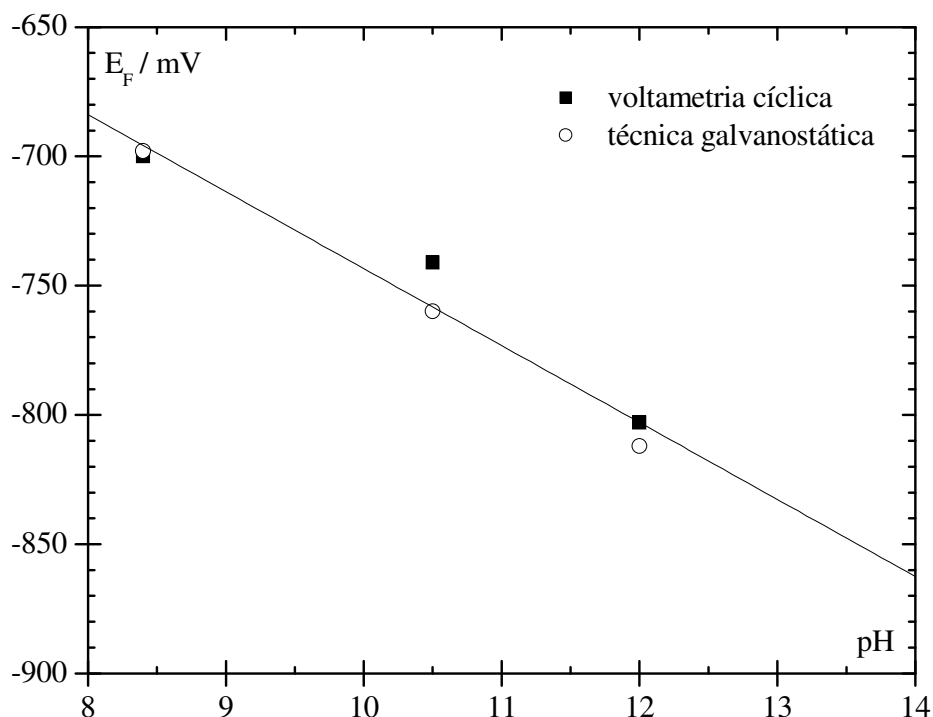


FIGURA 86. VARIACÃO DO POTENCIAL DE FLADE EM FUNÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO DE TRABALHO PARA MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA E GALVANOSTÁTICAS. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

Observa-se uma variação linear de E_F com o pH, conforme esperado, mostrando novamente a coerência da análise efetuada. A regressão linear dos valores de E_F encontrados para soluções de diferentes pHs leva a um valor de E_F para solução de pH 14 de aproximadamente -860 mV. Este é um valor coerente para os dados obtidos por medidas galvanostáticas (vide Figura 80), porém muito positivo para os dados obtidos por medidas de voltametria cíclica (vide Figura 52). Esta discrepância pode ser devida à dificuldade encontrada em efetuar medidas galvanostáticas em baixas densidades de corrente em solução de pH 14, dificultando a observação da tendência da curva nestas densidades de corrente, conforme já observado. Para medidas de voltametria cíclica, foi possível atingir menores valores de densidade de corrente. Essa explicação é ainda embasada pela Figura 87, mostrada a seguir.

Na Figura 87 estão apresentadas as curvas do tipo Tafel obtidas para o cádmio em todas as soluções de trabalho, por meio de medidas galvanostáticas e voltamétricas, considerando-se $q_0 = 0$. Observa-se uma coincidência muito boa das

curvas para as baixas densidades de corrente porém um afastamento nas altas densidades, basicamente na região onde é efetuada a análise de Tafel. As curvas obtidas pelas medidas galvanostáticas possuem uma inclinação nessa região sempre menor que as obtidas por medidas de voltametria cíclica. Isso explica os maiores valores de q_0 necessários e os menores valores de $\alpha_{m/f}$ e $i_{m/f}^0$ obtidos para esses casos. Porém, a disposição das curvas em relação ao potencial é bastante semelhante nos dois casos, sendo que as mesmas deslocam-se para valores de potencial mais negativos com o aumento do pH da solução de trabalho, como é esperado.

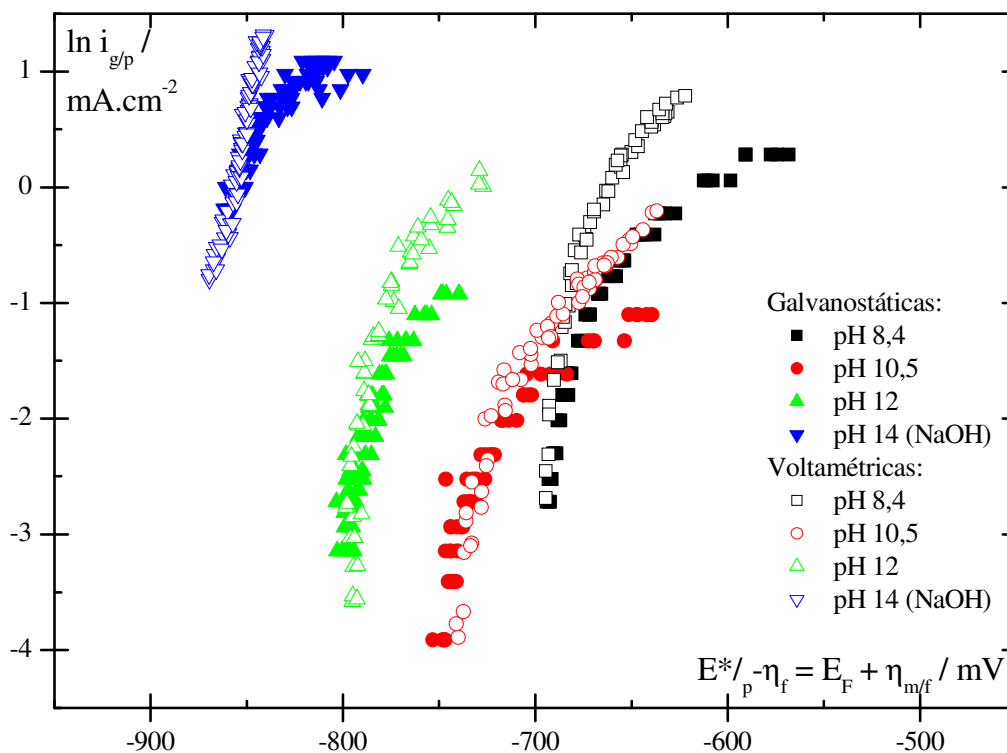


FIGURA 87. CURVAS DO TIPO TAFEL PARA O CÁDMIO OBTIDAS POR MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS E DE VOLTAMETRIA CÍCLICA, EM TODAS AS SOLUÇÕES DE TRABALHO ESTUDADAS; $q_0 = 0$. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

A Figura 88 mostra as curvas do tipo Tafel obtidas para o cádmio em todas as soluções de trabalho, por meio de medidas galvanostáticas e voltamétricas, considerando-se agora o valor de q_0 obtido para cada caso. É observada uma melhor coincidência entre as curvas obtidas por medidas galvanostáticas e por medidas de voltametria cíclica nas altas densidades de corrente com a utilização do q_0 adequado.

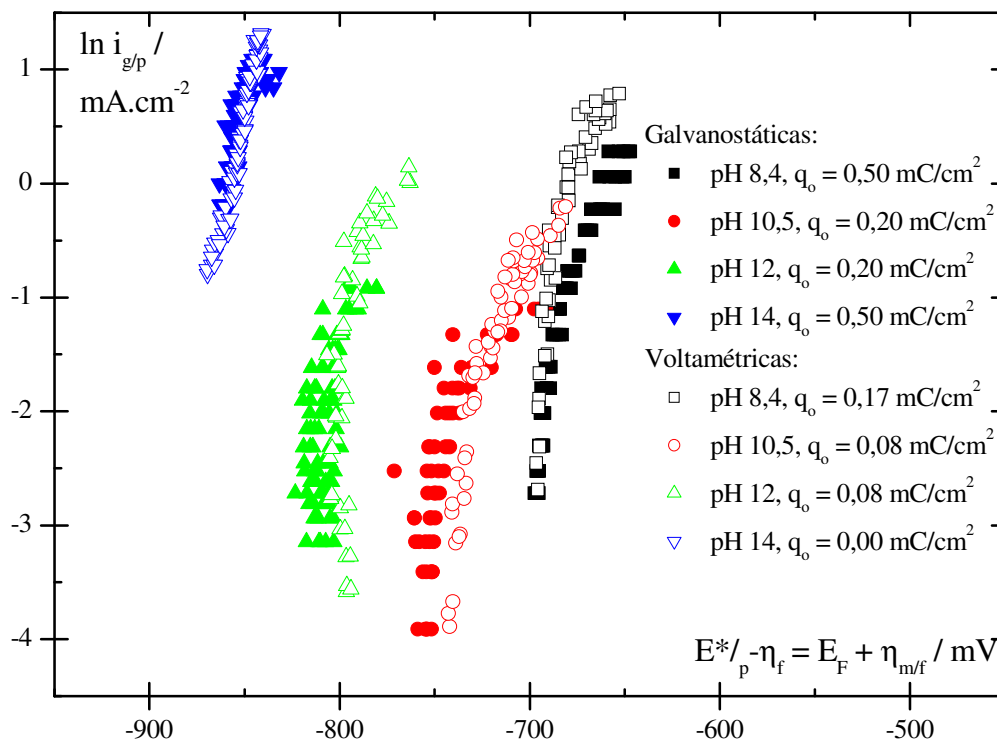


FIGURA 88. CURVAS DO TIPO TAFEL PARA O CÁDMIO OBTIDAS POR MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS E DE VOLTAMETRIA CÍCLICA, EM TODAS AS SOLUÇÕES DE TRABALHO ESTUDADAS. O q_0 OBTIDO PARA CADA CASO ESTÁ INDICADO NA FIGURA. E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

Dessa forma, apesar de serem utilizadas duas técnicas de formação de filme diferentes, as curvas obtidas na análise de Tafel foram bastante semelhantes em todas as soluções de trabalho estudadas, obtendo-se valores de potencial de Flade bastante próximos em todos os casos, o que mostra que a análise efetuada é adequada para os dados experimentais obtidos.

6.3.4 O interior do filme – Modelo Ôhmico

Continuando a análise proposta no item 2.5.2, considerando as equações obtidas para η_{mf} para cada solução de trabalho (equações (105), (106) e (107)), o sobrepotencial através do filme pode ser obtido pela expressão:

$$\eta_f = E - \eta_{mf} - E_F \quad (108)$$

A partir do valor de η_f , a resistividade do filme é calculada pela equação do modelo Ôhmico, conforme segue:

$$\rho_f = \frac{\eta_f}{V_f \cdot q_f \cdot i_g} \quad (109)$$

A Figura 89, Figura 90 e Figura 91 apresentam o resultado da variação de η_f vs. q_f para distintas i_g para o cádmio em solução de pH 8,4, 10,5 e 12, para a região de coincidência das curvas adimensionais obtida na Figura 70, Figura 71 e Figura 72, respectivamente, no item 6.3.2. A linha pontilhada mostra que a extrapolação da zona de patamar passa pela origem dos eixos, correspondendo a zero de q_f e de η_f .

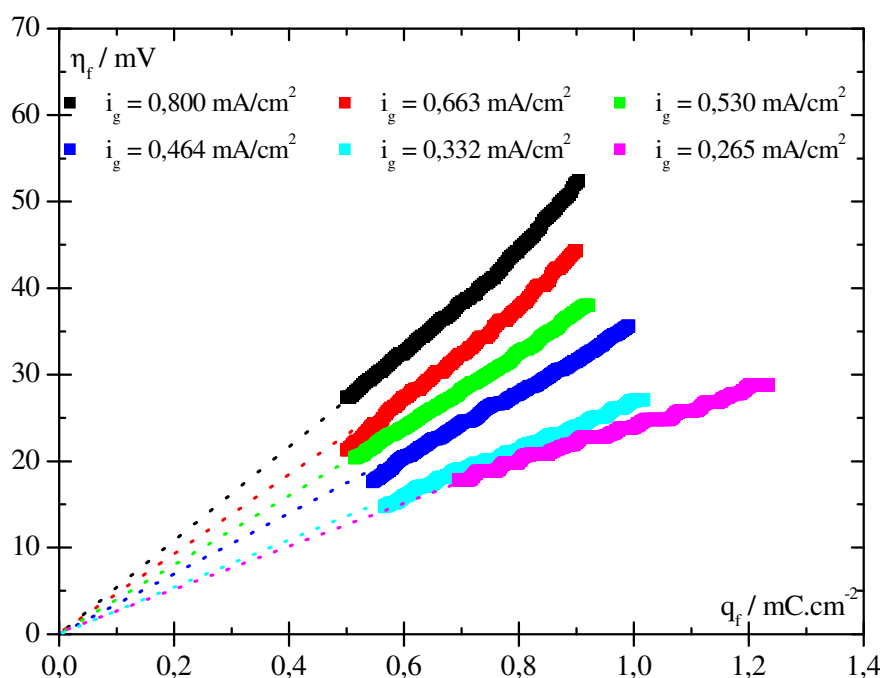


FIGURA 89. REPRESENTAÇÃO DO SOBREPOTENCIAL ATRAVÉS DO FILME (η_f) vs. q_f PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 8,4; $q_0 = 0,5$ mC/cm². E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

Em todos os casos, observa-se que η_f varia para diferentes valores de i_g . Porém, é observada uma variação praticamente linear de η_f em relação a q_f para cada i_g , indicando que a resistividade do filme deve ser praticamente constante nas regiões em estudo, conforme a equação do modelo:

$$\eta_f = \rho_f \cdot V_f \cdot q_f \cdot i. \quad (8)$$

Sendo V_f e i constantes, para que η_f varie linearmente com q_f , ρ_f deve também ser constante.

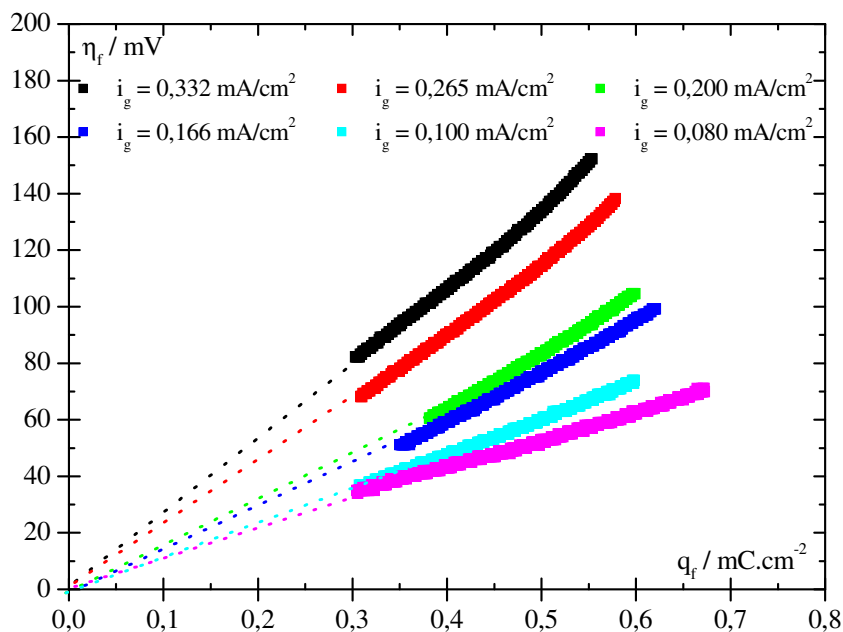


FIGURA 90. REPRESENTAÇÃO DO SOBREPOTENCIAL ATRAVÉS DO FILME (η_f) vs. q_f PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 10,5; $q_o = 0,2$ mC/cm². E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

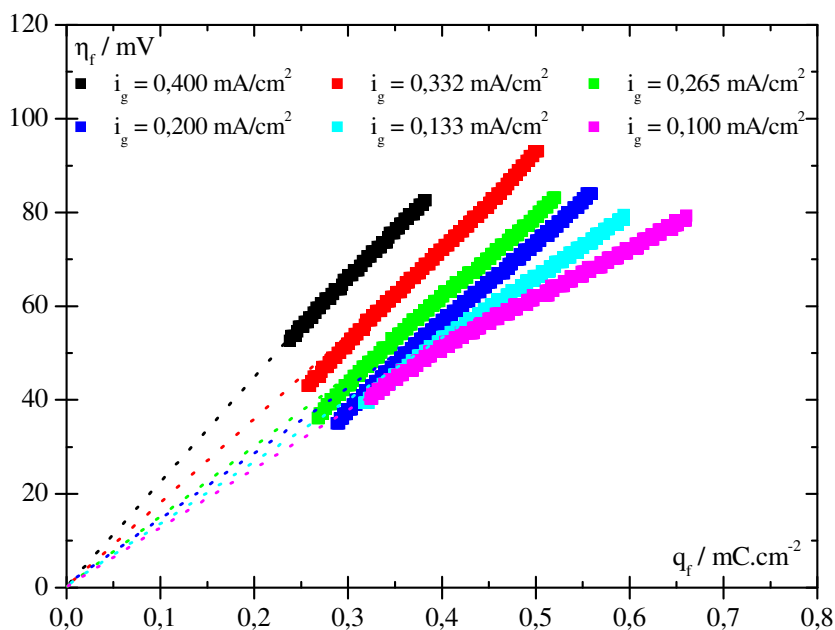


FIGURA 91. REPRESENTAÇÃO DO SOBREPOTENCIAL ATRAVÉS DO FILME (η_f) vs. q_f PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 12; $q_o = 0,2$ mC/cm². E vs. Hg/HgO/NaOH 1 MOL/L

A Figura 92 apresenta o resultado da variação de ρ_f vs. q_f para o cádmio na solução de trabalho de pH 8,4. As setas indicam o ponto onde foi aplicada a equação especial (eq. (49)) – ρ_f^* . As curvas originais obtidas apresentaram degraus, principalmente para as menores densidades de corrente, devido aos degraus de

potencial da curva experimental gerados pelo potenciostato utilizado (amplitude de variação do potencial do equipamento de 1 mV). Por isso, estas curvas de ρ_f vs. q_f foram suavizadas, para que fosse possível avaliar melhor seu comportamento.

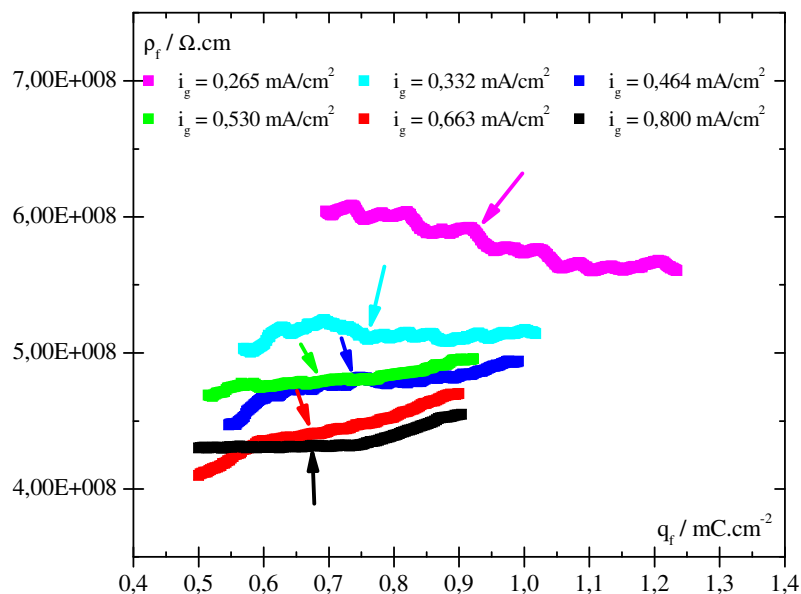


FIGURA 92. REPRESENTAÇÃO DA VARIÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) AO LONGO DO TRANSIENTE GALVANOSTÁTICO PARA AS DIFERENTES i_g INDICADAS NA FIGURA, PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 8,4; $q_0 = 0,5 \text{ mC/cm}^2$. AS SETAS INDICAM O PONTO DE APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO ESPECIAL (EQ. (49)) - ρ_f

Conforme esperado, para todas as i_g aplicadas observa-se um patamar de ρ_f praticamente constante, correspondente à zona de patamar na representação E vs. q_f nos transientes. Não é possível observar nesta Figura o envelhecimento do filme formado, justamente devido à região de aplicação do modelo Ôhmico ao crescimento do filme de passivação sobre o cádmio nestas condições experimentais ser restrita à região de patamar inicial (com ρ_f constante), conforme observado no item 6.3.2.

O processo de envelhecimento do filme deve-se, entre outros fenômenos, à recombinação dos defeitos injetados pela passagem de i_g , aumentando a resistividade do filme em formação, e à desidratação do mesmo, visto que filmes de passivação têm um grau razoável de hidratação no início do seu crescimento [93]. Esta desidratação leva a uma diminuição na mobilidade iônica dos defeitos pontuais presentes,

aumentando também ρ_f . Quando a região de aplicação do modelo Ôhmico ao crescimento do filme de passivação compreende também o envelhecimento do mesmo, após o patamar inicial este aumento de ρ_f é observado.

Na Figura 92, pode ainda ser observado que, com o aumento da densidade de corrente galvanostática anódica aplicada, ρ_f diminui, tendendo a atingir um patamar praticamente constante para as maiores i_g . Uma maior densidade de corrente leva a uma maior injeção de defeitos no filme, explicando a diminuição de ρ_f com o aumento da densidade de corrente para os menores valores de i_g . Para que a resistividade do filme seja a mesma em diferentes densidades de corrente (maiores i_g), essa maior injeção de defeitos deve ser compensada por uma redução na sua mobilidade. Como a desidratação do filme é facilitada nas maiores i_g e este processo diminui a mobilidade dos defeitos presentes, esta pode ser a explicação para a tendência a um patamar de ρ_f constante nas maiores i_g .

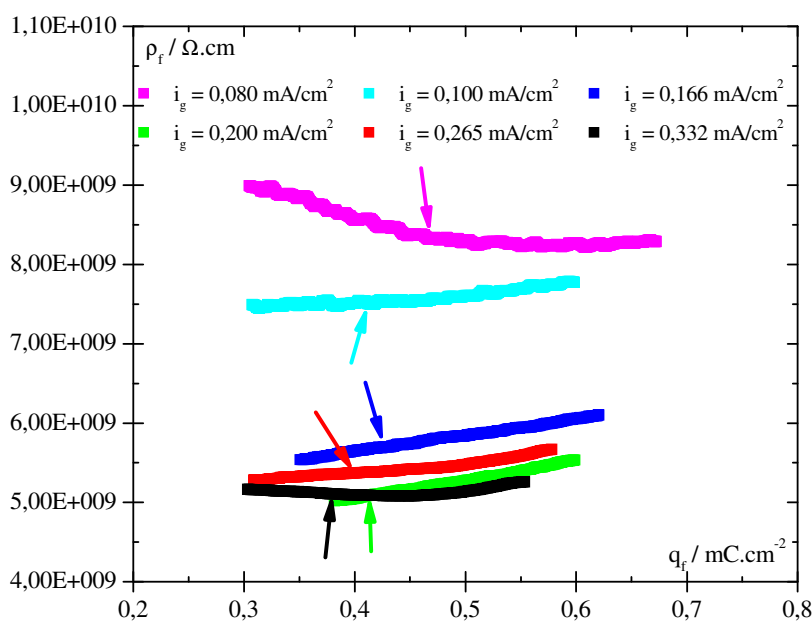


FIGURA 93. REPRESENTAÇÃO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) AO LONGO DO TRANSIENTE GALVANOSTÁTICO PARA AS DIFERENTES i_g INDICADAS NA FIGURA, PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 10,5; $q_0 = 0,2 \text{ mC/cm}^2$. AS SETAS INDICAM O PONTO DE APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO ESPECIAL (EQ. (49)) – ρ_f^*

A Figura 93 e Figura 94 apresentam o resultado da variação de ρ_f vs. q_f para

o cádmio nas soluções de trabalho de pH 10,5 e 12, respectivamente. As setas indicam o ponto onde foi aplicada a equação especial (eq. (49)) – ρ_f^* . Analisando essas Figuras, observa-se exatamente o mesmo comportamento de ρ_f vs. q_f conforme descrito para o cádmio em solução de pH 8,4.

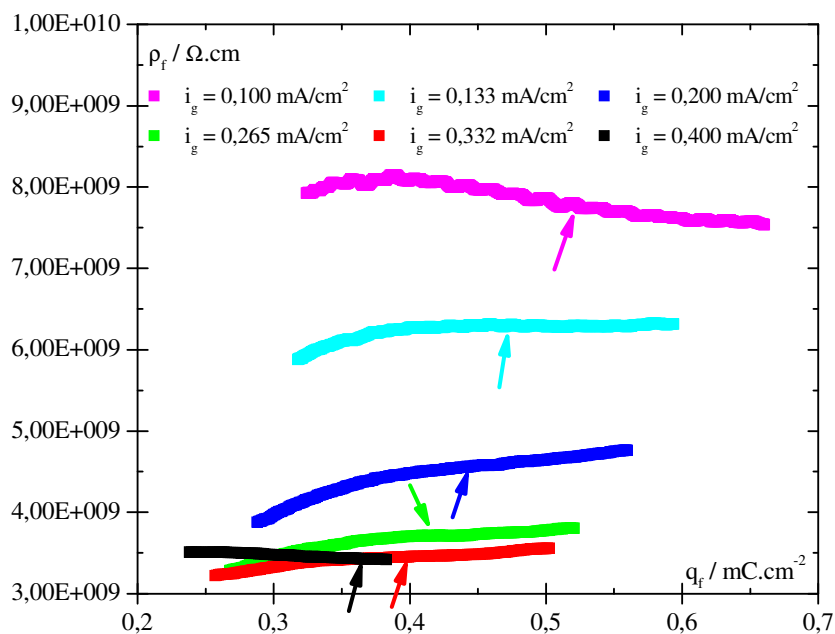


FIGURA 94. REPRESENTAÇÃO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) AO LONGO DO TRANSIENTE GALVANOSTÁTICO PARA AS DIFERENTES i_g INDICADAS NA FIGURA, PARA O CÁDMIO EM SOLUÇÃO DE pH 12; $q_0 = 0,2 \text{ mC/cm}^2$. AS SETAS INDICAM O PONTO DE APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO ESPECIAL (EQ. (49)) – ρ_f^*

A Figura 95 apresenta o comportamento da resistividade do filme de passivação formado sobre o cádmio no ponto onde foi aplicada a equação especial (eq.(49)) na zona de patamar E vs. q_f (ρ_f^*) em função da densidade de corrente galvanostática (i_g) para os três sistemas onde foi aplicado o modelo Ôhmico. Em todos os casos observa-se uma tendência de ρ_f^* atingir um valor constante nos altos valores de i_g , o que corresponde a um estado estacionário em altas velocidades de crescimento do filme e está de acordo com os dados obtidos para o comportamento de ρ_f ao longo do transiente galvanostático para altas i_g em todos os sistemas estudados.

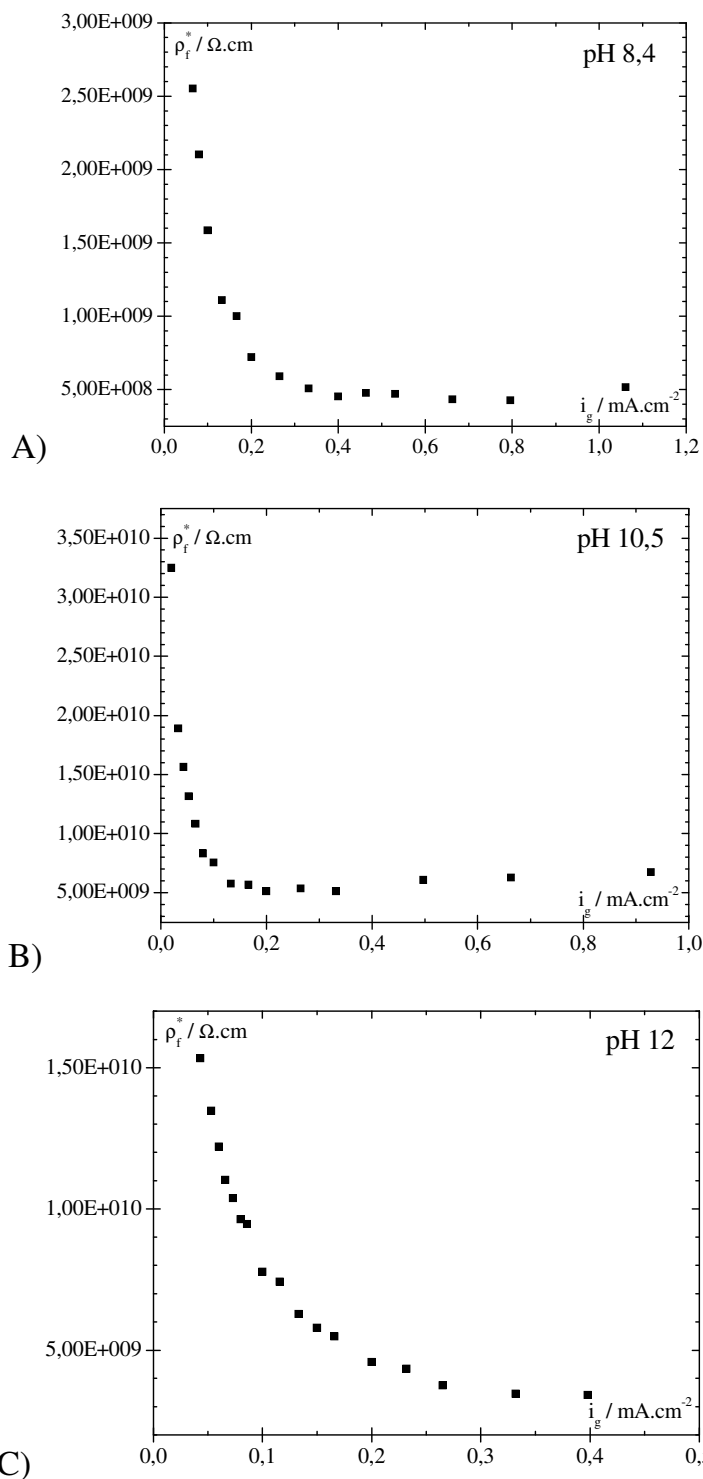


FIGURA 95. REPRESENTAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME DE PASSIVAÇÃO FORMADO SOBRE CÁDMIO NO PONTO ONDE FOI APLICADA A EQ. (49) NA ZONA DE PATAMAR E vs. q_f (ρ_f^*) vs. A DENSIDADE DE CORRENTE GALVANOSTÁTICA (i_g) PARA OS TRÊS SISTEMAS ONDE FOI APLICADO O MODELO ÔHMICO: A) SOLUÇÃO DE pH 8,4; B) SOLUÇÃO DE pH 10,5; C) SOLUÇÃO DE pH 12

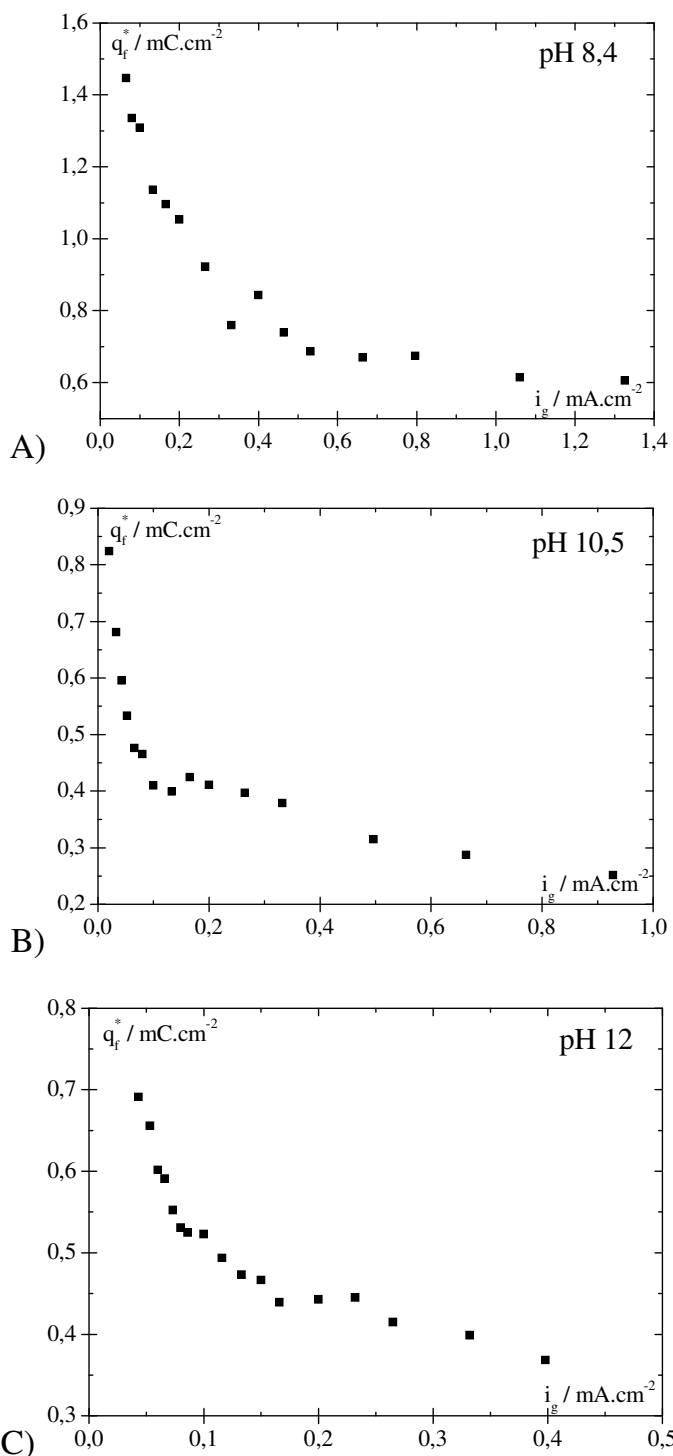


FIGURA 96. REPRESENTAÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO FILME DE PASSIVAÇÃO FORMADO SOBRE CÁDMIO NO PONTO ONDE FOI APLICADA A EQ. (49) NA ZONA DE PATAMAR E vs. q_f (q_f^*) vs. A DENSIDADE DE CORRENTE GALVANOSTÁTICA (i_g) PARA OS TRÊS SISTEMAS ONDE FOI APLICADO O MODELO ÔHMICO: A) SOLUÇÃO DE pH 8,4; $q_0 = 0,5 \text{ mC/cm}^2$; B) SOLUÇÃO DE pH 10,5; $q_0 = 0,2 \text{ mC/cm}^2$; C) SOLUÇÃO DE pH 12; $q_0 = 0,2 \text{ mC/cm}^2$

A variação da carga de formação do filme tomada no ponto de aplicação da

eq. (49), ou seja, q_f^* , em relação à densidade de corrente galvanostática i_g também mostra a tendência de obtenção de uma espessura constante em altos valores de i_g , conforme Figura 96. Este comportamento já foi detectado experimentalmente para estes sistemas por meio de voltametrias cíclicas em um trabalho anterior [15].

Na Figura 97 está representada a resistividade do filme em função da carga de crescimento do mesmo para as diferentes soluções de trabalho estudadas (pH 8,4, 10,5 e 12), na densidade de corrente galvanostática de $0,332 \text{ mA/cm}^2$. Pode ser observado que a maior resistividade do filme é obtida para a solução de trabalho de pH 10,5, seguida pela em solução de pH 12 e por último, com um valor de ρ_f bem menor, a solução de trabalho de pH 8,4. Um filme com menor ρ_f apresenta uma maior quantidade de defeitos móveis. Comportamento semelhante foi observado em um trabalho anterior, quando o modelo Ôhmico foi aplicado a medidas de voltametria cíclica [15].

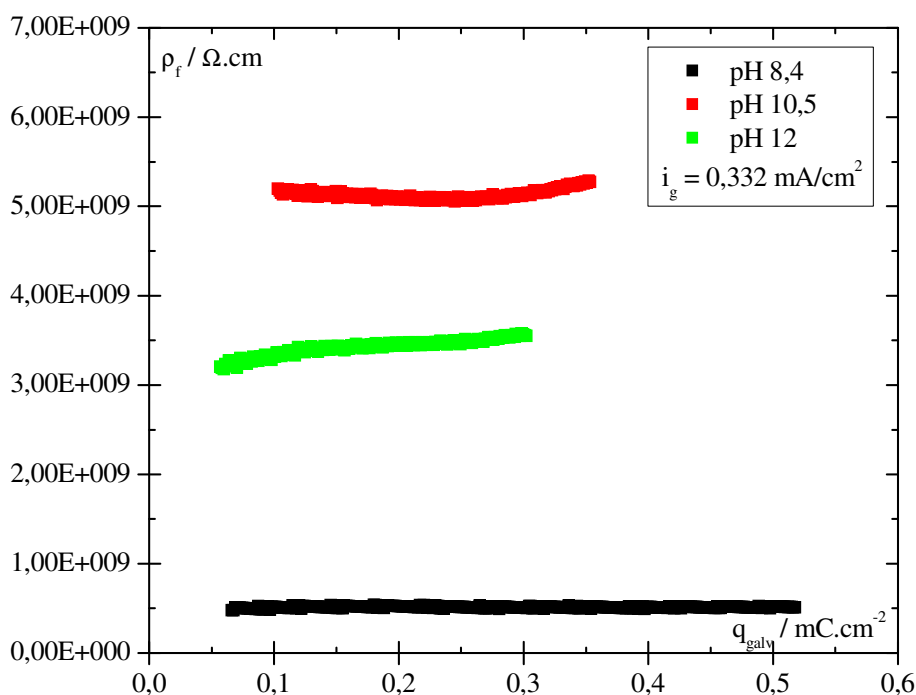


FIGURA 97. REPRESENTAÇÃO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) vs. A CARGA GALVANOSTÁTICA DE CRESCIMENTO DO FILME (q_{galv}) PARA AS DIFERENTES SOLUÇÕES DE TRABALHO INDICADAS NA FIGURA, PARA $i_g = 0,332 \text{ mA/cm}^2$.

6.3.5 Considerações finais

Neste item 6.3, foi analisado o primeiro patamar das medidas galvanostáticas efetuadas sobre o cádmio em soluções de trabalho de pH 8,4, 10,5, 12 e 14. Foi aplicado o modelo Ôhmico aos dados experimentais obtidos, dentro da região de validade do modelo determinada pela análise adimensional.

Os dados obtidos para a interface metal/filme a partir da análise de Tafel são coerentes com os obtidos anteriormente por medidas de voltametria cíclica, mostrando porém diferenças entre os filmes formados pelas diferentes técnicas. Como no caso da voltametria cíclica (vide item 6.2.3), não foi possível obter os dados de q_0 , E_F , $\alpha_{m/f}$ e $i_{m/f}^0$ para as medidas galvanostáticas sobre o cádmio em NaOH 1 mol/L (pH 14), provavelmente devido a problemas de dissolução do filme formado e/ou formação de um filme composto na superfície metálica.

O comportamento da resistividade do filme durante seu crescimento para soluções de pH 8,4, 10,5 e 12 foi coerente com o esperado, apesar da faixa de aplicação do modelo delimitada pela análise adimensional ser muito pequena. Em todos os casos, observou-se um patamar de ρ_f em função de q_f para cada densidade de corrente, diminuindo com o aumento de i_g e tendendo a um valor limite nas maiores i_g . O filme formado em pH 8,4 mostrou ser mais defeituoso e menos resistivo que o formado em pH 10,5 e 12, confirmando dados obtidos anteriormente por voltametria cíclica.

6.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA EM TRANSIENTE (PDEIS)

Foram realizadas medidas de PDEIS em soluções de trabalho de pH 8,4, 10,5 e 12, utilizando-se polimento com papel abrasivo de granulometria 600, conforme descrito no item 5.2.3 deste trabalho. A seguir será apresentada a análise dos dados obtidos.

6.4.1 Permissividade relativa do filme

Conforme proposto no item 2.5.4, o cálculo da permissividade relativa do filme para cada potencial por medidas de PDEIS é efetuado a partir do gráfico do módulo da impedância do sistema em função do inverso da frequência.

A capacitância do filme (C_f) é calculada para cada solução de trabalho e cada potencial em cada velocidade de varredura, de acordo com a equação:

$$|Z_{\text{sistema}}| = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot C_f \cdot f} + R_s, \quad (62)$$

a permissividade do filme (ϵ_f) é obtida conforme:

$$C_f = \frac{\epsilon_f}{V_f \cdot q_f}, \quad (57)$$

e a permissividade relativa do filme ($\epsilon_{R,f}$) é calculada dividindo-se o valor obtido pela permissividade do vácuo ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ C.V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Como exemplo deste procedimento, a Figura 98 apresenta o gráfico do módulo da impedância do sistema em função do inverso da frequência para o potencial de -579 mV na velocidade de varredura de 1 mV/s , na solução de trabalho de pH 8,4, para as maiores frequências. A inclinação da reta obtida por regressão linear destes pontos fornece o valor da capacitância do filme nestas condições e a intersecção com o eixo y fornece o valor da resistência da solução de trabalho (aproximadamente $30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para pH 8,4).

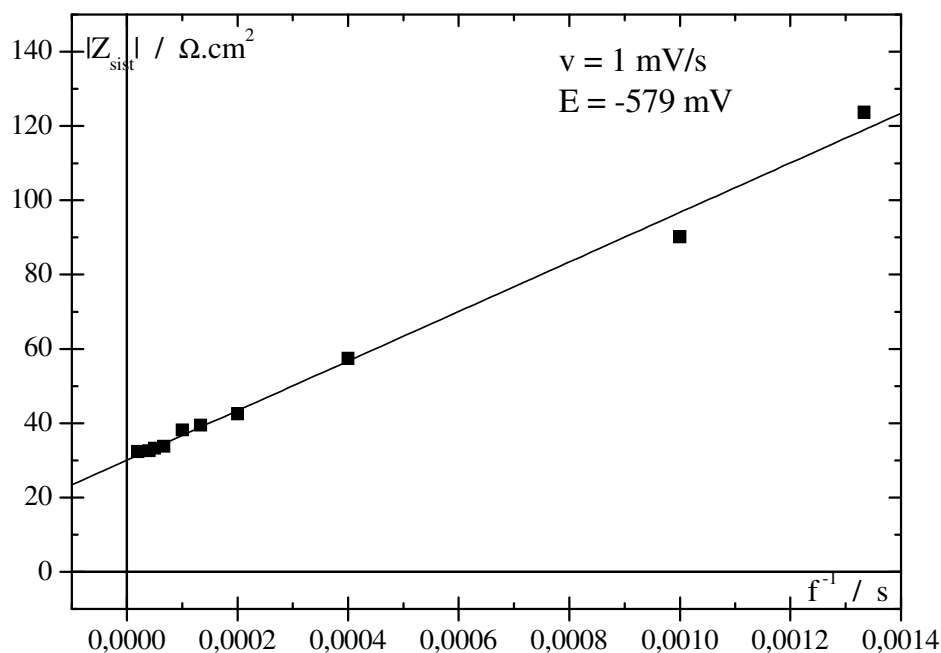


FIGURA 98. GRÁFICO DO MÓDULO DA IMPEDÂNCIA DO SISTEMA ($|Z_{\text{sist}}|$) vs. O INVERSO DA FREQUÊNCIA (f^{-1}) PARA OS PONTOS DE MAIORES FREQUÊNCIAS PARA O POTENCIAL DE -579 mV , NA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 1 mV/s , PARA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE $\text{pH } 8,4$. A LINHA VERMELHA INDICA A REGRESSÃO LINEAR DOS PONTOS. A INTERSECÇÃO COM O EIXO DAS ORDENADAS INDICA A RESISTÊNCIA DA SOLUÇÃO DE TRABALHO (APROXIMADAMENTE $30 \Omega \cdot \text{cm}^2$)

É importante que essa análise seja feita nas frequências maiores, onde a permissividade é produto do movimento dos transportadores majoritários rápidos e não se refere ao efeito de acompanhamento de dipolos (por exemplo, da água presente no filme formado) da perturbação senoidal do potencial ^[94].

Para comparar o valor das constantes dielétricas relativas dos filmes nas diferentes velocidades de varredura, é interessante representar esses valores em função da carga de formação do filme, visto que esta é proporcional à espessura do mesmo. Assim, filmes com a mesma carga de formação correspondem a filmes com a mesma espessura. A Figura 99, Figura 100 e Figura 101 mostram a variação da permissividade relativa do filme ($\epsilon_{R,f}$) em função do potencial do eletrodo (A) e da carga de formação do mesmo $-q_f$ (B), para a solução de trabalho de $\text{pH } 12$, $\text{pH } 10,5$ e $\text{pH } 8,4$, respectivamente, nas diferentes velocidades de varredura estudadas.

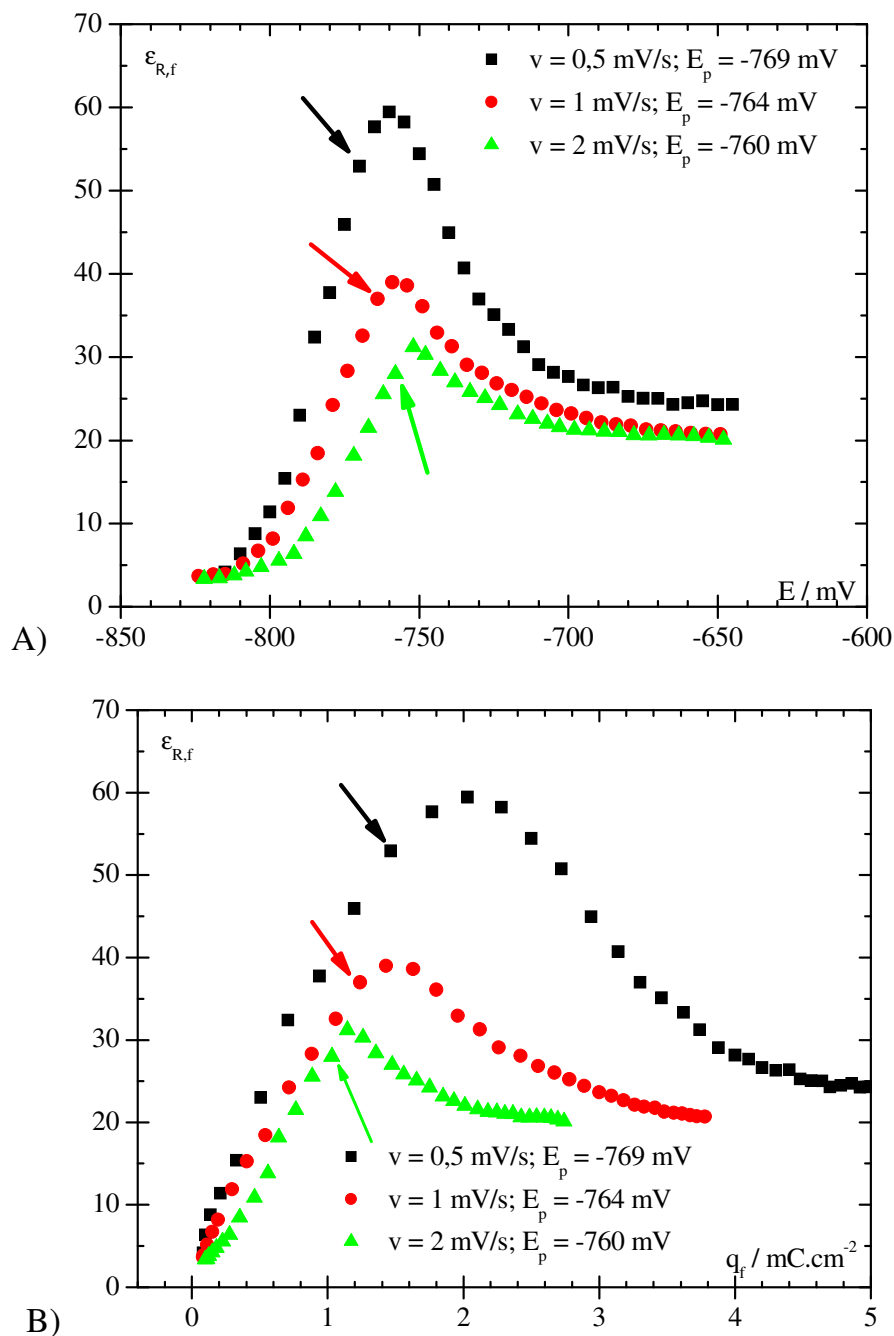


FIGURA 99. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA PERMISSIVIDADE RELATIVA DO FILME ($\epsilon_{R,f}$) FORMADO SOBRE O CÁDMIO NA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE pH 12, PARA AS VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA, EM FUNÇÃO: A) DO POTENCIAL; B) DA CARGA DE FORMAÇÃO DO FILME (q_f). AS SETAS INDICAM AS CONDIÇÕES DE PICO DA VOLTAMETRIA CORRESPONDENTE. E vs. Hg/HgO/NaOH 1MOL/L

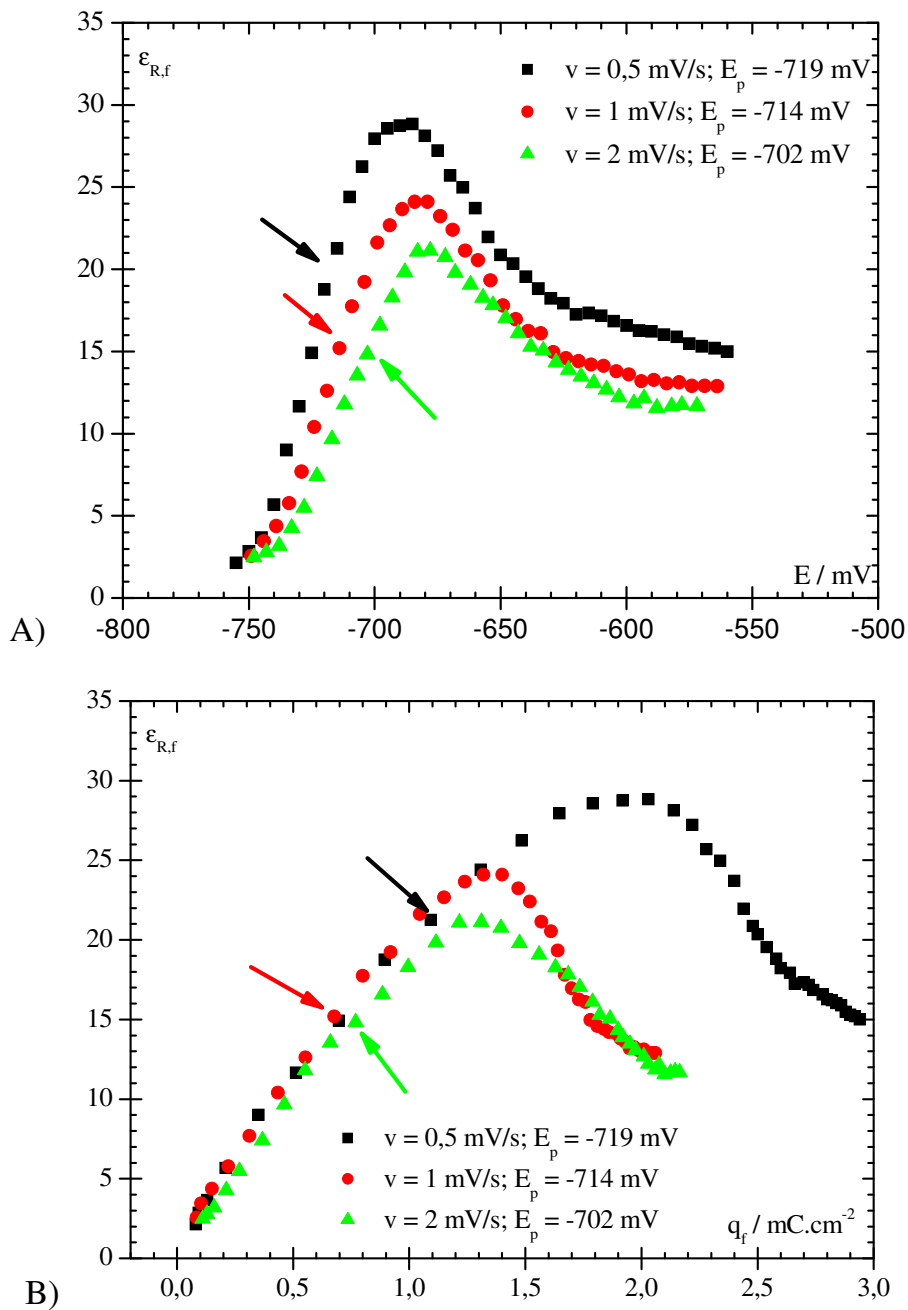


FIGURA 100. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA PERMISSIVIDADE RELATIVA DO FILME ($\epsilon_{R,f}$) FORMADO SOBRE O CÁDMIO NA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE pH 10,5, PARA AS VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA, EM FUNÇÃO: A) DO POTENCIAL; B) DA CARGA DE FORMAÇÃO DO FILME (q_f). AS SETAS INDICAM AS CONDIÇÕES DE PICO DA VOLTAMETRIA CORRESPONDENTE. E vs. Hg/HgO/NaOH 1MOL/L

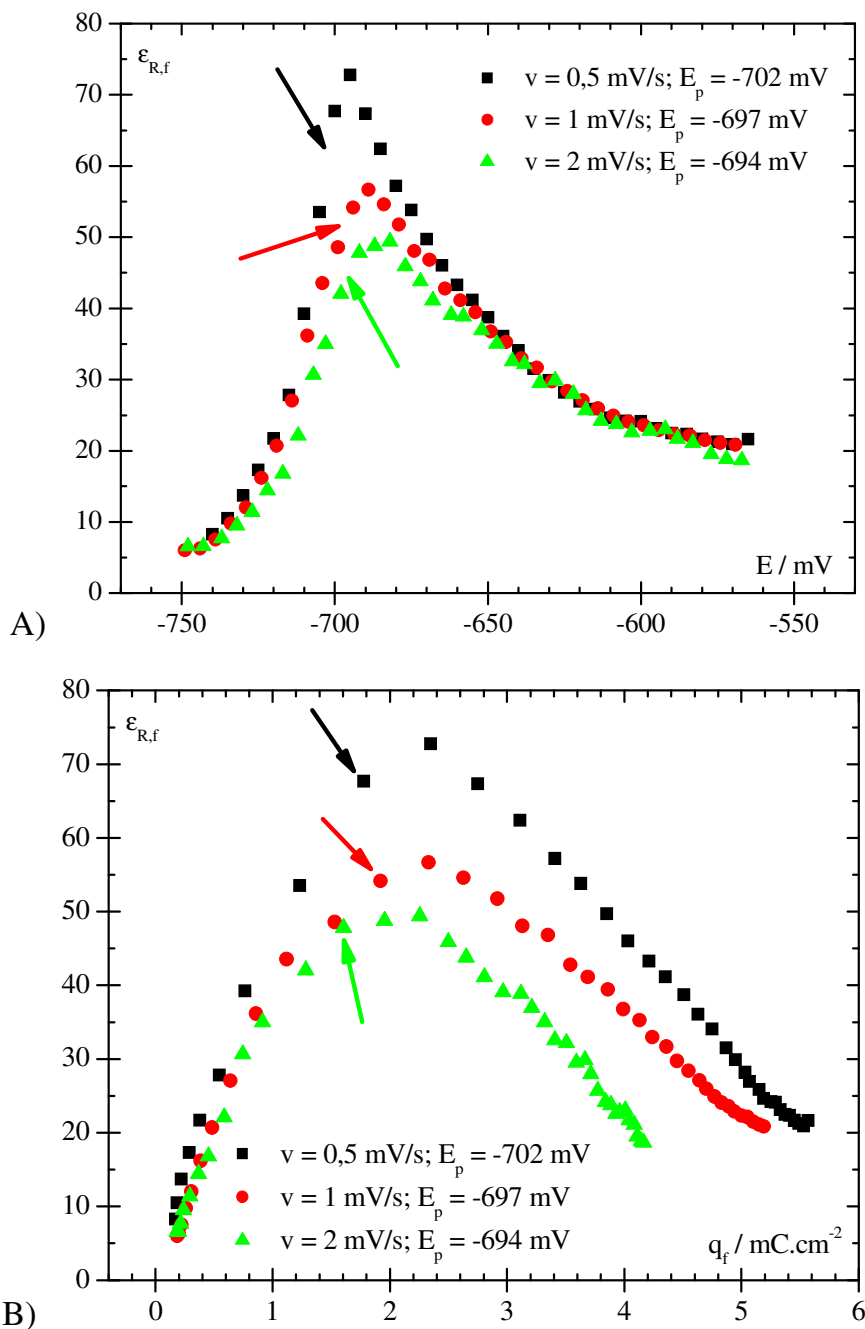


FIGURA 101. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA PERMISSIVIDADE RELATIVA DO FILME ($\epsilon_{R,f}$) FORMADO SOBRE O CÁDMIO NA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE pH 8,4, PARA AS VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA, EM FUNÇÃO: A) DO POTENCIAL; B) DA CARGA DE FORMAÇÃO DO FILME (q_f). AS SETAS INDICAM AS CONDIÇÕES DE PICO DA VOLTAMETRIA CORRESPONDENTE. E vs. Hg/HgO/NaOH 1MOL/L

Em todos os casos, pode-se observar que a permissividade relativa do filme é inicialmente pequena, aumenta e passa por um máximo nas proximidades das condições de pico das voltametrias, voltando a diminuir.

A passagem de corrente provoca a injeção de defeitos no filme presente na superfície do metal no início do experimento, aumentando sua permissividade devido ao aumento no número de transportadores rápidos (provavelmente elétrons e/ou buracos) presentes. Além disso, durante o crescimento do filme, é incorporado ao mesmo uma grande quantidade de água, que possui uma permissividade relativa alta em relação ao filme em formação ($\epsilon_{R,f}$ (água) = 80 [49]). A diminuição da permissividade do filme após a região do pico das voltametrias é então explicada pela recombinação dos defeitos injetados durante a formação do filme e também pela diminuição no seu conteúdo de água.

O fato do valor da permissividade relativa do filme formado durante a preparação prévia da superfície ser menor do que aquele ao final da primeira parte de crescimento eletroquímico sobre o filme inicial como resultado da aplicação de um campo razoavelmente alto mostra que estas idéias são bastante razoáveis.

Pode-se observar que, em geral, para uma mesma carga (espessura) de filme, a permissividade relativa do filme é menor em velocidades maiores. Considerando que são os transportadores rápidos (cuja mobilidade depende do número de defeitos e da amplitude energética da banda proibida) os responsáveis pelas características encontradas na permissividade, essa influência da velocidade de varredura pode ser explicada a partir da idéia de conceber o filme como um semicondutor sólido (podendo não necessariamente apresentar estrutura cristalina, porém amorfa) com um intervalo de energia de banda proibida que varia com o conteúdo de água. Isto faz com que os filmes formados em baixas velocidades de varredura, que apresentam menor conteúdo de água, apresentem uma menor distância íon – íon e portanto um maior grau de recobrimento dos orbitais atômicos. Como consequência, esse tipo de estrutura implica em um menor intervalo de energia de banda proibida e portanto uma concentração de defeitos relativamente maior, dando assim um maior valor para a permissividade relativa em baixas velocidades quando comparado com os valores das estruturas dos filmes crescidos em mais altas velocidades de varredura.

Na Figura 102 está apresentada a variação da permissividade relativa do filme ($\epsilon_{R,f}$) em função da carga de formação do mesmo (q_f) para as soluções de trabalho de pH 8,4, pH 10,5 e pH 12, na velocidade de varredura de 1 mV/s. Observe-se que os menores valores de permissividade relativa são obtidos para a solução de trabalho de pH 10,5, indicando um filme com menor quantidade de defeitos móveis, conforme já observado por meio das medidas galvanostáticas. Além disso, a diminuição da permissividade relativa do filme devido à recombinação dos defeitos injetados e eliminação de água acontece em cargas (ou seja, espessuras) de filme menores nesta solução, indicando que esses processos são favorecidos nestas condições experimentais.

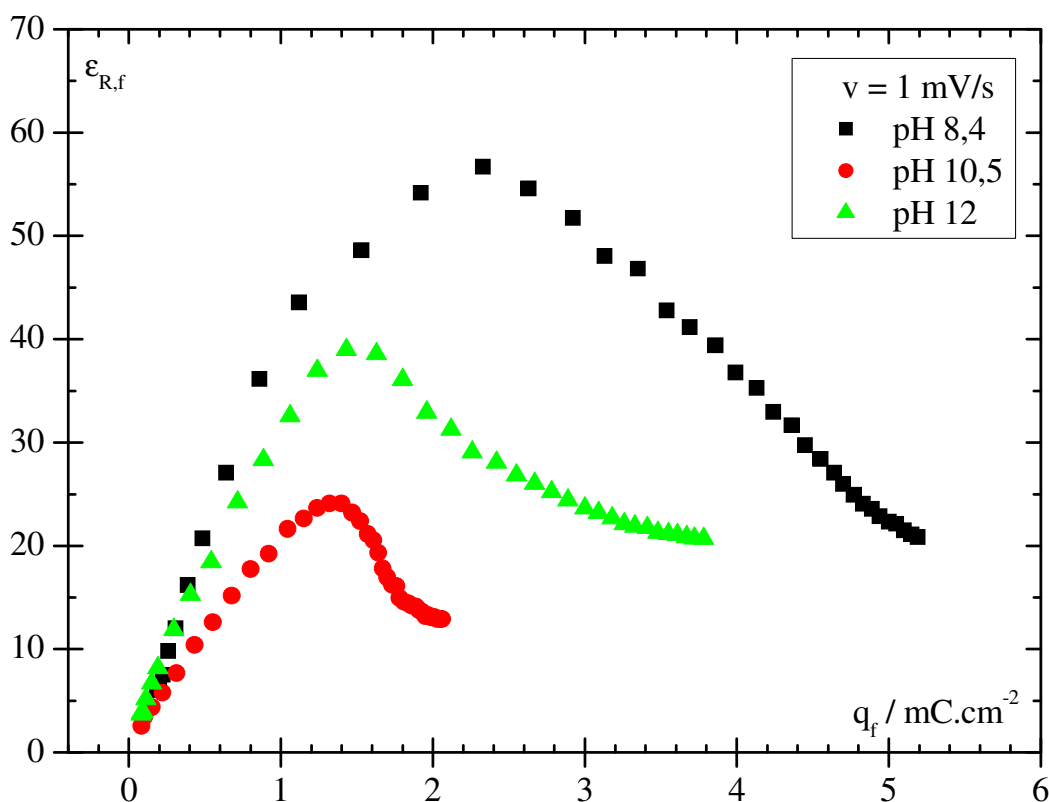


FIGURA 102. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA PERMISSIVIDADE RELATIVA DO FILME ($\epsilon_{R,f}$) EM FUNÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO MESMO (q_f) PARA A TRÊS SOLUÇÕES DE TRABALHO ESTUDADAS (pH 8,4, 10,5 E 12), PARA A VELOCIDADE DE VARREDURA DE 1 mV/s

6.4.2 Resistividade do filme

Conforme proposto no item 2.5.4, o cálculo da resistividade do filme para cada potencial por medidas de PDEIS é efetuado a partir do valor de resistência obtido pela extrapolação para as baixas frequências, pelo método não linear de mínimos quadrados, do círculo do gráfico da componente imaginária da impedância do filme com o sinal invertido ($-Z_i$) em função da componente real (Z_r).

A resistividade do filme é então calculada para cada solução de trabalho e cada potencial em cada velocidade de varredura conforme a equação:

$$R_f = \rho_f \cdot V_f \cdot q_f, \quad (56)$$

Para exemplificar este procedimento, a Figura 103 apresenta o gráfico da componente imaginária da impedância do filme com o sinal invertido ($-Z_i$) em função da componente real (Z_r), para alguns potenciais durante a varredura voltamétrica (indicados na Figura), na velocidade de 0,5 mV/s, na solução de trabalho de pH 12.

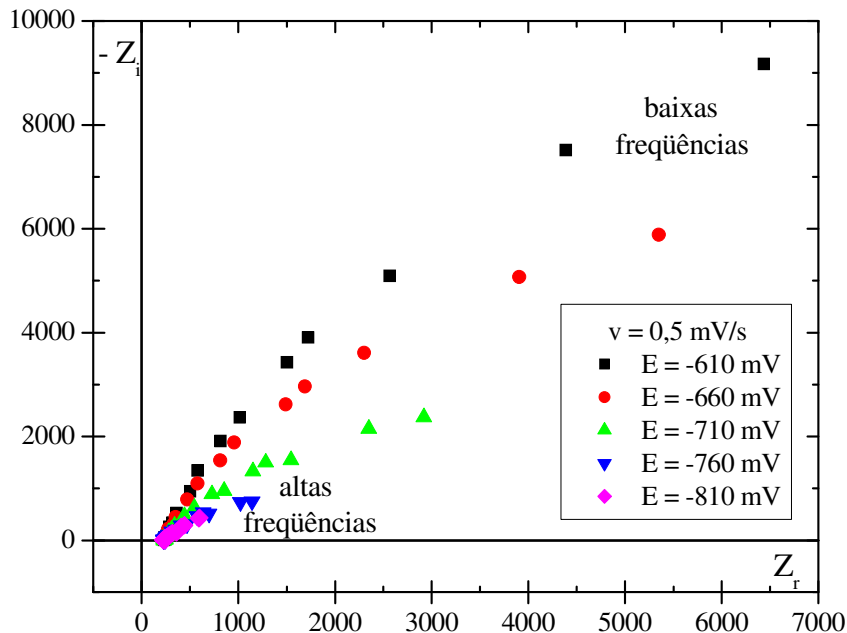


FIGURA 103. GRÁFICO DA COMPONENTE IMAGINÁRIA DA IMPEDÂNCIA COM O SINAL INVERTIDO ($-Z_i$) vs. A COMPONENTE REAL (Z_r), NA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 0,5 mV/s, PARA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE pH 12, NOS POTENCIAIS INDICADOS NA FIGURA. E vs. Hg/HgO/NaOH 1MOL/L

Gráficos como este permitem avaliar a resistência do filme (R_f) em função da

evolução do potencial do eletrodo, para cada velocidade de varredura. Para a faixa de potenciais apresentada na Figura, observa-se um aumento da resistência do filme com o aumento do potencial.

A Figura 104 mostra a variação da resistividade do filme (ρ_f) calculada em função do potencial para a solução de trabalho de pH 12 nas diferentes velocidades de varredura estudadas, conforme descrito acima.

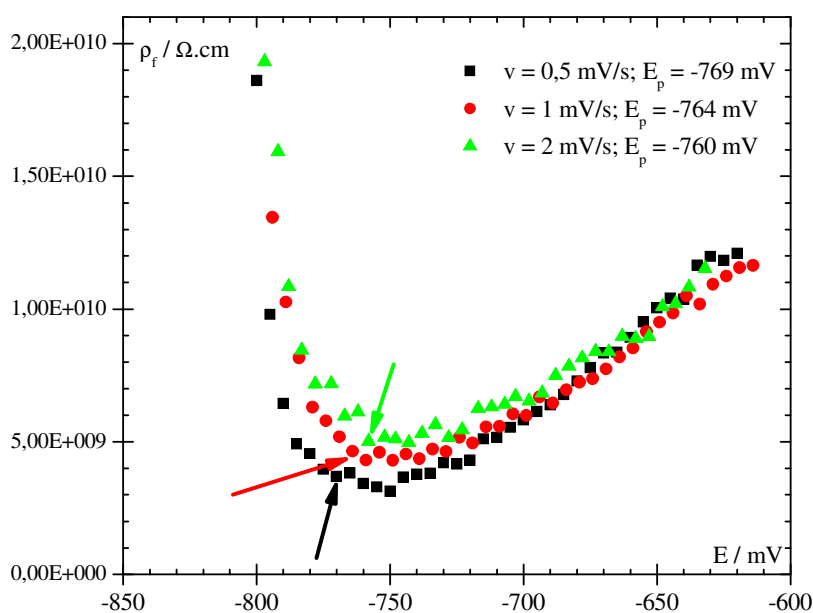


FIGURA 104. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) EM FUNÇÃO DO POTENCIAL DO ELETRODO PARA A SOLUÇÃO DE TRABALHO DE pH 12, PARA AS VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. AS SETAS INDICAM AS CONDIÇÕES DE PICO DA VOLTAMETRIA CORRESPONDENTE. E vs. Hg/HgO/NaOH 1MOL/L

Porém, para comparar as resistividades dos filmes nas diferentes condições experimentais (diferentes velocidades de varredura, por exemplo), é mais interessante representar esses valores em função da carga de formação do filme, visto que esta é proporcional à espessura do filme. Assim, filmes com a mesma carga de formação correspondem a filmes com a mesma espessura. A Figura 105, Figura 106 e Figura 107 mostram a variação da resistividade do filme (ρ_f) em função da carga de formação do mesmo (q_f) para a solução de trabalho de pH 12, pH 10,5 e pH 8,4, respectivamente, nas diferentes velocidades de varredura estudadas.

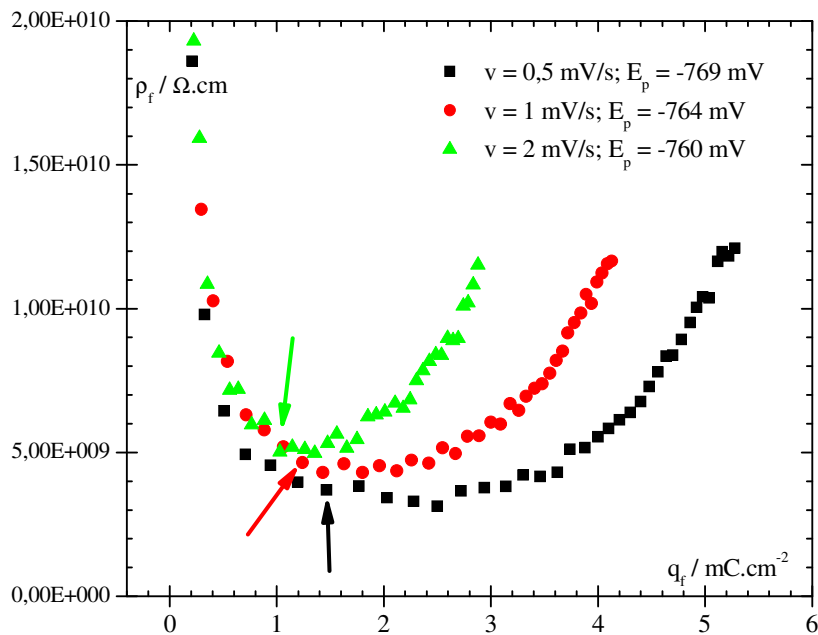


FIGURA 105. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) EM FUNÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO MESMO (q_f) PARA A SOLUÇÃO DE TRABALHO DE pH 12, PARA AS VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. AS SETAS INDICAM AS CONDIÇÕES DE PICO DA VOLTAMETRIA CORRESPONDENTE. E vs. Hg/HgO/NaOH 1MOL/L

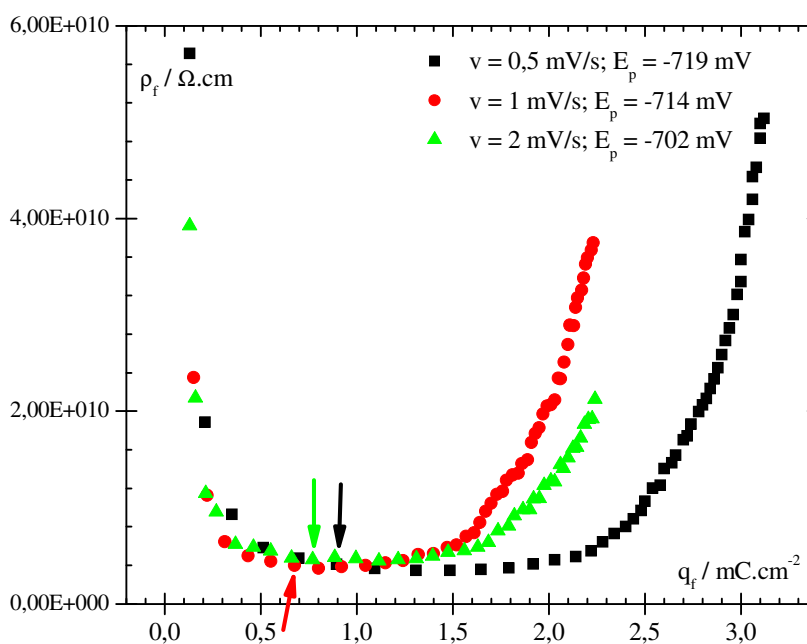


FIGURA 106. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) EM FUNÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO MESMO (q_f) PARA A SOLUÇÃO DE TRABALHO DE pH 10,5, PARA AS VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. AS SETAS INDICAM AS CONDIÇÕES DE PICO DA VOLTAMETRIA CORRESPONDENTE. E vs. Hg/HgO/NaOH 1MOL/L

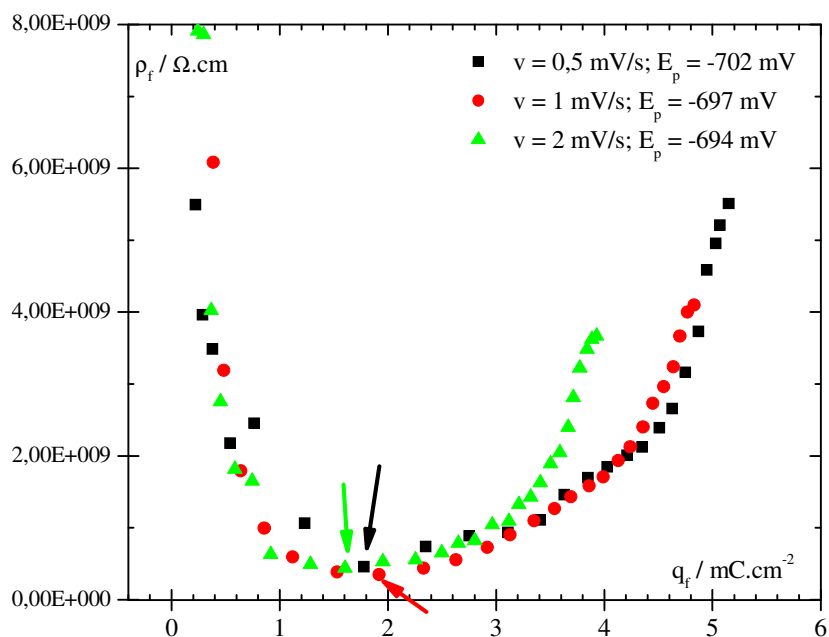


FIGURA 107. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) EM FUNÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO MESMO (q_f) PARA A SOLUÇÃO DE TRABALHO DE pH 8,4, PARA AS VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NA FIGURA. AS SETAS INDICAM AS CONDIÇÕES DE PICO DA VOLTAMETRIA CORRESPONDENTE. E vs. Hg/HgO/NaOH 1MOL/L

Observa-se em todos os casos que a resistividade do filme é inicialmente alta, diminuindo até as condições de pico da voltametria sobre a qual foi aplicado o sinal senoidal e voltando a aumentar após o pico, passando por um valor mínimo.

Conforme também observado na análise do comportamento da permissividade relativa do filme, a resistividade inicial alta deve-se à presença do filme prévio na superfície metálica no início do experimento eletroquímico. A injeção de defeitos provocada pela passagem de corrente diminui a resistividade do filme em crescimento. A passagem do tempo e o aumento na concentração de defeitos permitem a migração dos mesmos de ambas as interfaces (interface metal/filme e interface filme/solução) e sua recombinação, gerando o aumento na resistividade do filme após o pico. Portanto, o comportamento da resistividade do filme nessas condições de crescimento é resultado da combinação de dois processos: a injeção de defeitos nas interfaces e sua recombinação, durante o envelhecimento do filme formado.

De acordo com essa análise, é esperado que uma maior velocidade de

varredura, que gera densidades de correntes maiores e provoca a injeção de um maior número de defeitos, leve a uma menor resistividade do filme formado. Porém, comparando-se a Figura 105, Figura 106 e Figura 107, não é possível observar um mesmo comportamento de ρ_f em relação à velocidade de varredura para os três valores de pH, conforme esperado. Isso indica que os filmes formados nas diferentes condições de pH e velocidade de varredura são provavelmente mais complexos que o modelo de filme simples (único) proposto. Mostra também uma possível mudança na estrutura do filme formado quando é modificado o pH da solução de trabalho.

Deve-se lembrar aqui que, para o caso de filmes crescidos sobre o cádmio por voltametria cíclica nessas soluções de trabalho estudadas, foi demonstrado pela análise adimensional efetuada no item 6.2.2 que o modelo proposto descreve adequadamente os resultados apenas até pouco após o pico da voltametria. Portanto, resultados de resistividade do filme após essa condição de pico devem ser considerados com cautela.

A Figura 108 mostra uma comparação da variação da resistividade do filme em uma mesma velocidade de varredura para as três soluções de trabalho estudadas (pH 8,4, pH 10,5 e pH 12), onde pode ser observado que a resistividade do filme formado em solução de pH 8,4 é menor que nas outras duas soluções. Esse mesmo comportamento foi observado durante a análise das medidas galvanostáticas efetuadas neste trabalho (item 6.3.4) e em um trabalho anterior, por medidas de voltametria cíclica ^[15], indicando a presença de um filme mais defeituoso nessa condição.

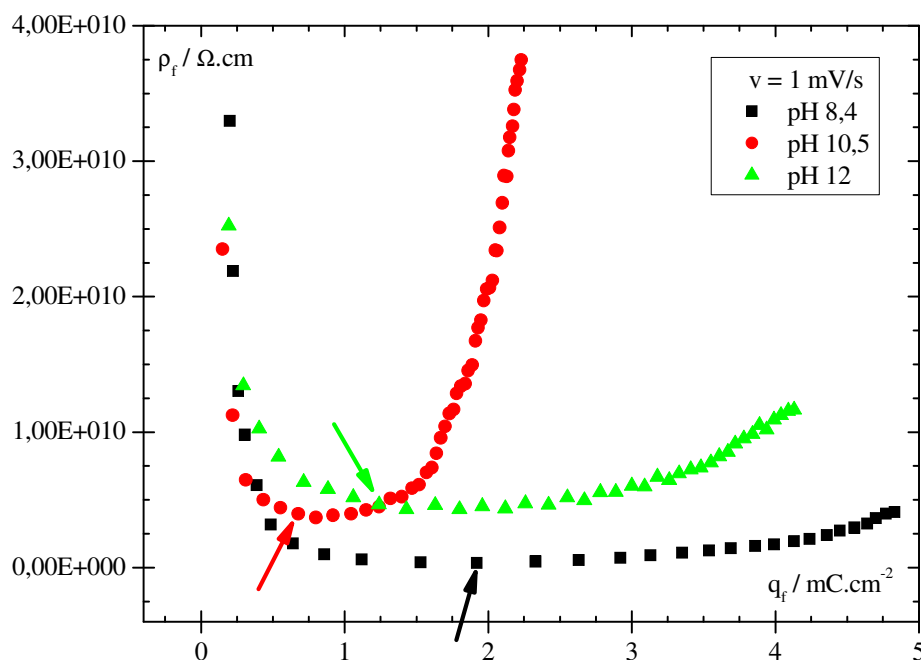


FIGURA 108. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) EM FUNÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO MESMO (q_f) PARA AS TRÊS SOLUÇÕES DE TRABALHO ESTUDADAS (pH 8,4, 10,5 E 12), PARA A VELOCIDADE DE VARREDURA DE 1 mV/s. AS SETAS INDICAM A CARGA DE PICO DA VOLTAMETRIA CORRESPONDENTE

Observa-se ainda que o aumento na resistividade do filme devido à recombinação dos defeitos injetados e eliminação de água acontece em cargas (ou seja, espessuras) de filme menores na solução de pH 10,5, indicando que esses processos são favorecidos nestas condições experimentais.

6.4.3 Considerações finais

Neste item 6.4, foram analisadas as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica potenciodinâmica efetuadas sobre o cádmio em soluções de trabalho de pH 8,4, 10,5 e 12. Foi estudado o comportamento da constante dielétrica e da resistividade do filme em função da carga de formação do mesmo, da velocidade de varredura de potenciais utilizada e do pH da solução de trabalho. A análise efetuada mostra que há diferenças entre os filmes gerados nas diferentes condições experimentais (pH e velocidade de varredura), havendo provavelmente variações

estruturais do filme formado em diferentes soluções de trabalho, sendo que estes filmes são provavelmente mais complexos que o proposto pelo modelo. Esta diferença de comportamento do filme formado para diferentes soluções de trabalho já foi observada durante a análise das medidas galvanostáticas efetuadas (item 6.3 deste trabalho).

6.5 A RESISTIVIDADE DO FILME AVALIADA PELAS TRÊS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

Foi analisado o comportamento da resistividade do filme formado sobre o cádmio em soluções alcalinas (pH 8,4, 10,5 e 12) de três formas diferentes:

- efetuando-se medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica potenciodinâmica com ajuste dos dados obtidos pelo método dos mínimos quadrados não linear;
- efetuando-se medidas de voltametria cíclica com aplicação do modelo Ôhmico para o crescimento do filme de passivação sobre o cádmio ao primeiro pico voltamétrico ^[15];
- efetuando-se medidas galvanostáticas com aplicação do modelo Ôhmico para o crescimento do filme de passivação sobre o cádmio ao primeiro patamar E vs. q_f obtido.

Há vários trabalhos que estudam o comportamento eletroquímico do cádmio em meio alcalino, porém não foi encontrado nenhum avaliando a faixa de pH utilizada neste trabalho, sendo encontrados apenas trabalhos em pH 12 ou superior.

O comportamento de ρ_f em função da densidade de carga de formação do filme q_f obtido pelas 3 técnicas diferentes, dentro da faixa de validade do modelo indicada pelas curvas adimensionais (itens 6.2.2 e 6.3.2), está apresentado na Figura 109, Figura 110 e Figura 111 para solução de trabalho de pH 12, 10,5 e 8,4, respectivamente.

Inicialmente, deve-se observar que esta comparação deve ser feita com ressalvas para os dados obtidos por medidas galvanostáticas, pois a forma de crescimento do filme é diferente e portanto o resultado obtido deve ser diferente. Na medida galvanostática, está sendo controlada a densidade de corrente para o crescimento do filme, enquanto que nas duas outras técnicas é controlado o potencial, por meio de uma velocidade de varredura constante. Porém, para que se pudesse ter uma idéia comparativa dos resultados obtidos pelas três técnicas utilizadas, selecionou-se para a análise uma densidade de corrente galvanostática pequena, para que se aproximasse mais das baixas velocidades de varredura de potenciais aqui analisadas.

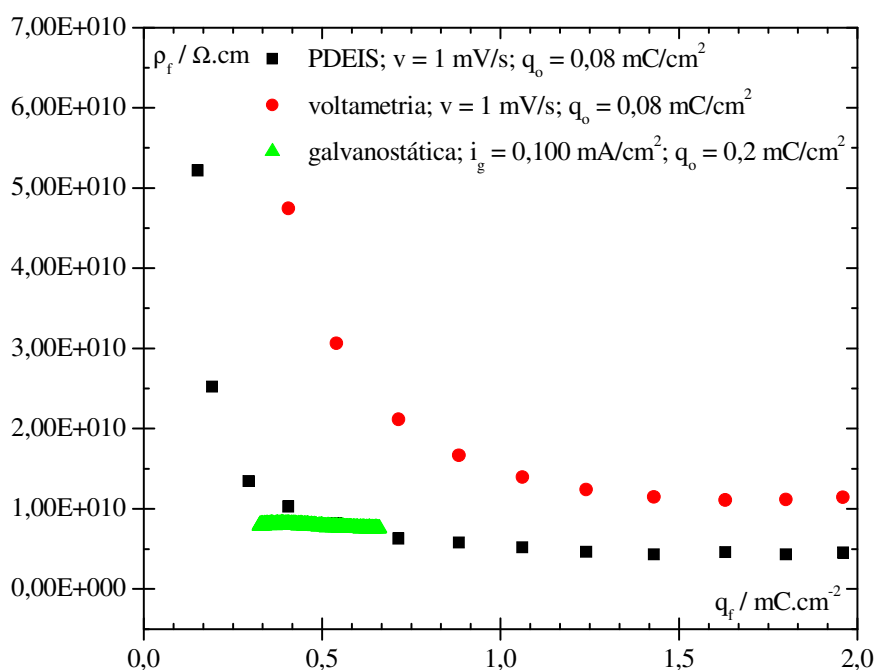


FIGURA 109. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) EM FUNÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO MESMO (q_f), OBTIDA PELAS TRÊS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DIFERENTES, INDICADAS NA FIGURA, PARA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE pH 12

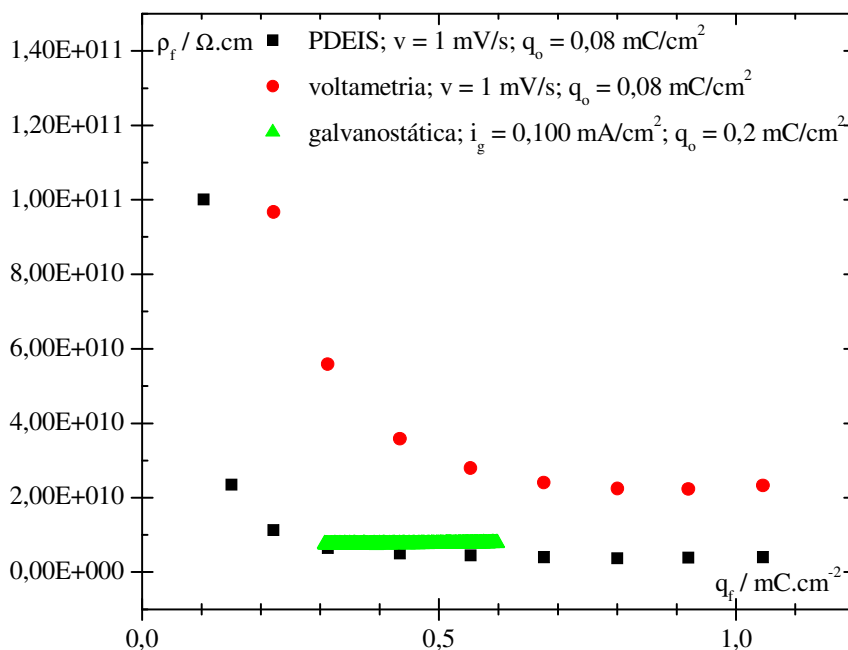


FIGURA 110. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) EM FUNÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO MESMO (q_f), OBTIDA PELAS TRÊS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DIFERENTES, INDICADAS NA FIGURA, PARA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE pH 10,5

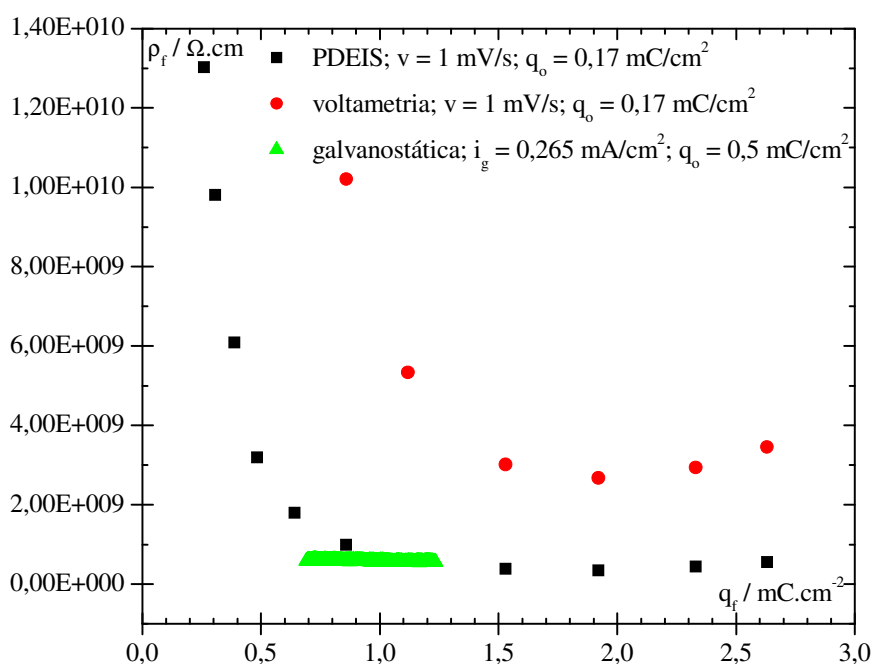


FIGURA 111. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO FILME (ρ_f) EM FUNÇÃO DA CARGA DE FORMAÇÃO DO MESMO (q_f), OBTIDA PELAS TRÊS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DIFERENTES, INDICADAS NA FIGURA, PARA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE pH 8,4

Observa-se uma faixa bastante pequena de validade da aplicação do modelo Ôhmico às medidas galvanostáticas em relação à faixa de aplicação para as medidas de voltametria cíclica e de PDEIS. Apesar disso, o resultado obtido mostra uma concordância muito boa no comportamento da variação de ρ_f em relação a q_f para medidas de voltametria cíclica e de PDEIS. Os valores de ρ_f estão dentro da mesma ordem de grandeza para as três técnicas diferentes (por volta de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$), sendo a faixa de valores típica de filmes de óxido.

Considerando que para cada técnica aplicada são efetuados cálculos diferentes a partir dos dados experimentais, o fato de serem obtidos valores dentro da mesma ordem de grandeza é bastante significativo. Isto mostra que tanto a aplicação do modelo Ôhmico para as condições voltamétricas e galvanostáticas quanto a interpretação aqui utilizada para as medidas de PDEIS não só são coerentes em suas formulações como geram resultados concordantes quanto ao parâmetro calculado. Não foi encontrado em literatura um trabalho que mostre essa comparação entre os três métodos utilizados.

7 CONCLUSÕES

A partir da análise das medidas de voltametria cíclica em NaOH 1 mol/L e KOH 1 mol/L (pH 14), pôde-se concluir que:

- não há diferenças significativas entre o comportamento voltamétrico anódico do cádmio em solução de NaOH 1 mol/L e de KOH 1 mol/L;
- a análise de Tafel para a interface metal/filme para o primeiro pico anódico do cádmio nessas soluções de trabalho mostra um comportamento incoerente quando considerado um filme único, não sendo possível identificar os valores para q_0 , $\alpha_{m/f}$, E_F e $i_{m/f}^0$;
- o comportamento da curva do tipo Tafel não pôde ser explicado pela dissolução do filme formado, tendo sido atribuído à existência de um filme de passivação composto na superfície do metal;
- não foi possível efetuar a deconvolução experimental dos picos na faixa de potenciais do primeiro pico anódico do voltamograma obtido nessas condições, provavelmente devido aos potenciais destes picos serem muito próximos;
- medidas de voltametria cíclica variando o potencial de retorno sugerem a presença de pelo menos 2 picos na faixa de potenciais do primeiro pico;
- a deconvolução experimental de picos efetuada na voltametria cíclica em solução de trabalho de pH 8,4 indica que, neste caso, o segundo pico não influencia consideravelmente a carga do primeiro, permitindo a interpretação dos resultados pelo modelo Ôhmico, considerando um único pico;
- as inconsistências encontradas indicam que a análise efetuada é coerente inclusive para indicar quando o filme formado é diferente do proposto.

A partir da análise das medidas galvanostáticas realizadas, pôde-se concluir que:

- a análise de Tafel para o primeiro patamar das medidas galvanostáticas obtidas para o cádmio em solução de NaOH 1 mol/L confirmou os resultados obtidos por medidas de voltametria cíclica; a análise de Tafel e a aplicação do modelo Ôhmico ao primeiro patamar das medidas galvanostáticas obtidas para o cádmio em soluções de pH 8,4, 10,5 e 12 descrevem satisfatoriamente os resultados obtidos;
- os dados de $\alpha_{m/f}$ e $i_{m/f}^0$ obtidos por medidas galvanostáticas para o cádmio em soluções de trabalho de pH 8,4, 10,5 e 12 são coerentes para a transferência de um cátion bivalente do metal para o filme; o comportamento da resistividade do filme formado sobre cádmio em pH 8,4, 10,5 e 12 por medidas galvanostáticas foi o mesmo para todas as soluções: a resistividade do filme foi menor para as maiores densidades de corrente galvanostáticas, tendendo a um valor limite nas altas i_g .

A partir da análise das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica potenciodinâmica realizadas em soluções de pH 8,4, 10,5 e 12, pôde-se concluir que:

- em todos os casos, a permissividade relativa do filme é pequena no início do crescimento, aumenta com a passagem de corrente e diminui a seguir, passando por um valor máximo nas proximidades da condição de pico da voltametria efetuada, sendo este comportamento explicado pela recombinação dos defeitos injetados e eliminação de água do filme em formação;
- também em todos os casos, a resistividade do filme é inicialmente alta, devido à presença do filme prévio na superfície metálica no início do transiente, diminuindo com a passagem de corrente e conseqüente injeção de defeitos e voltando a aumentar devido à recombinação dos

defeitos injetados, passando por um mínimo. Este comportamento está de acordo com o obtido em um trabalho anterior ^[15] para medidas de voltametria cíclica nessas condições de trabalho.

Comparando-se os resultados obtidos pelas diferentes técnicas utilizadas (voltametria cíclica, medidas galvanostáticas e espectroscopia de impedância eletroquímica potenciodinâmica), pôde-se concluir que:

- as curvas do tipo Tafel obtidas por medidas de voltametria cíclica e galvanostáticas para cada solução de trabalho estudada são bastante semelhantes, indicando que a análise efetuada é adequada para os dados experimentais obtidos;
- foram obtidos valores de resistividade do filme dentro da mesma ordem de grandeza para cada solução de trabalho pelas três técnicas diferentes utilizadas, indicando a coerência na formulação das mesmas;
- a resistividade do filme obtida pelas diferentes técnicas tem valores mais próximos para pH 10,5 e 12 e menores para pH 8,4, indicando a formação de um filme mais defeituoso em pH 8,4 em todos os casos;
- as dificuldades encontradas na aplicação do modelo ao filme formado sobre cádmio em pH 14 indicam que o mesmo não é um filme simples, sendo pelo menos um filme duplo, confirmando os dados da literatura.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao trabalho aqui desenvolvido e buscar elucidar melhor o comportamento eletroquímico do cádmio em meio alcalino, são sugeridos os seguintes trabalhos futuros:

- efetuar medidas potencioestáticas sobre o cádmio em todas as soluções de trabalho estudadas e analisá-las segundo o modelo Ôhmico;
- efetuar e analisar as medidas de PDEIS na solução de trabalho de pH 14 (NaOH 1 mol/L);
- efetuar e analisar medidas de voltametria cíclica, galvanostáticas, potencioestáticas e de PDEIS também em soluções de trabalho de pH igual a 13 (NaOH 0,1 mol/L), para diminuir o intervalo entre as medidas nesta faixa de pHs;
- efetuar e analisar medidas de voltametria cíclica, galvanostáticas, potencioestáticas e de PDEIS nessas soluções de trabalho variando-se a temperatura de execução do ensaio, para estudar o efeito desta variação nos resultados obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AMARAL, S.T.; MARTINI, E.M.A.; MÜLLER, I.L. An attempt of experimental separation of the potentiodynamic anodic peaks of iron in alkaline solutions and application of the ohmic model for passive film growth. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 43, p. 853-879, 2001.
- 2 SCHMUKI, P. From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys. **J. Solid State Electrochem**, [s.l.], v. 6, p. 145-164, 2002.
- 3 BATTAGLIA, V.; NEWMAN, J. Modeling of a growing oxide film : The iron / iron oxide system. **Journal of the Electrochemical Society**, [s.l.], v. 142, n. 5, p. 1423-1430, mai. 1995.
- 4 VETTER, K. J. **Electrochemical kinetics, theoretical and experimental aspects**. New York: Academic Press, 1967. Cap. 6.
- 5 SCHULTZE, J.W.; LOHRENGEL, M.M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 45, p. 2499-2513, 2000.
- 6 KISS, L. **Studies in physical and theoretical chemistry 47: Kinetics of electrochemical metal dissolution**. Budapest, Hungary: Elsevier, 1988. cap. 2.6.
- 7 SATO, N. Toward a more fundamental understanding of corrosion processes. **Corrosion**, New Orleans, v. 45, n. 5, p. 354-368, 1989.
- 8 SATO, N. An overview on the passivity of metals. **Corrosion Science**, Great Britain, v. 31, p. 1-19, 1990.
- 9 LOHRENGEL, M.M. Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: High – field regime. **Materials Science and Engineering**, [s.l.], R 11, n. 6, p. 243-294, dez. 1993.
- 10 LOHRENGEL, M.M. Pulse measurements for the investigation of fast electronic and ionic processes at the electrode / electrolyte interface. **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.**, [s.l.], v. 97, n. 3, p. 440-447, 1993.
- 11 MACDONALD, D.D. The point defect model for the passive state. **Journal of the Electrochemical Society**, [s.l.], v. 139, n. 12, p. 3434-3449, dez. 1992.
- 12 POURBAIX, M. **Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C**. Paris: Gauthier-Villars & C^{ie}, 1963. p. 414-420.
- 13 MACDONALD, D.D.; URQUIDI-MACDONALD, M. Theory of steady–state passive films. **Journal of the Electrochemical Society**, [s.l.], v. 137, n. 8, p. 2395-2403, ago. 1990.
- 14 D'ALKAINE, C.V. Passivity and dynamic systems. In: INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, 15., 2002, Granada – Espanha. **Anais...** Granada: [s.n.], 2002. 1CD-ROM.

15 MOTTA, H.N. **Crescimento de óxido de cádmio sobre cádmio em meio alcalino.** Curitiba, 2000. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

16 CARDOSO, R. **Estudo do crescimento do filme de passivação do nióbio em sulfato de sódio.** São Carlos, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.

17 TULIO, P.C. **Crescimentos galvanostáticos transientes nos filmes de passivação: análise quantitativa e interpretação.** São Carlos, 2001. 221 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.

18 D'ALKAINE, C.V.; NART, F.C. The passivity film theories. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 14., 1987, São Paulo. **Anais...** São Paulo: [s.n.], 1987. p. 693.

19 OGURA, K. A dissolution – precipitation model for metal passivation. **Electrochimica Acta**, Great Britain, v. 25, p. 335-339, 1980.

20 DUHIREL, Y. et al. Passivation du cadmium en milieu basique: étude mecanistique par voltammetrie cyclique. **Electrochimica Acta**, Great Britain, v. 37, n. 4, p. 665-671, 1992.

21 DEVANATHAN, M.A.V.; LAKSHMANAN, S. Mechanism and kinetics of passivation of cadmium and zinc in alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, Northern Ireland, v. 13, p. 667-677, 1968.

22 D'ALKAINE, C.V.; SOUZA, L.M.M. de; NART, F.C. The anodic behaviour of Niobium – III: Kinetics of anodic film growth by potentiodynamic and galvanostatic techniques - General models, equations and their applications. **Corrosion Science**, Great Britain, v. 34, n. 1, p. 129-149, 1993.

23 D'ALKAINE, C.V. Voltammetry at solid electrodes. Differential equation for one of the cases of a solid electrode given an insoluble cuasi non-conducting film. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 3., 1982, São Carlos. **Anais...** São Carlos: [s.n.], 1982. p. 349.

24 D'ALKAINE, C.V.; TULIO, P.C.; BERTON, M.A.C. Quantitative Ohmic model for transient growths of passivating films. The voltammetric case. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 49, p. 1989-1997, 2004.

25 D'ALKAINE, C.V.; SANTANNA, M.A. Passivating films on nickel in alkaline solutions II. Ni(II) anodic film growth: quantitative treatment and the influence of the OH⁻ concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 457, p. 13-21, 1998.

26 D'ALKAINE, C.V.; SOUZA, L.M.M. de; NART, F.C. The anodic behaviour of Niobium – II: General experimental electrochemical aspects. **Corrosion Science**, Great Britain, v. 34, n. 1, p. 117-127, 1993.

-
- 27 D'ALKAINE, C.V.; SANTANNA, M.A.; NART, F.C. The continuous film theories. Their application to potentiostatic, galvanostatic and potentiodynamic conditions. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 14., 1987, São Paulo. **Anais...** São Paulo: [s.n.], 1987. p. 491.
- 28 D'ALKAINE, C.V.; BERTON, M. A. C.; TULIO, P. C. Galvanostatic growth of passivating films under transient conditions. I. Model and quantitative analysis for the Zn/ZnO system. **Portugaliae Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 21, p. 15-32, 2003.
- 29 BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. New York, U.S.A.: John Wiley & Sons, 1980.
- 30 D'ALKAINE, C.V.; GARCIA, C.M. The growth of Al₂O₃ on Al through voltammetric and impedance transient measurements. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PASSIVITY. PASSIVATION OF METALS AND SEMICONDUCTORS, 17., 1994, Germany. **Anais...** Germany: Trans Tech, 1995.
- 31 D'ALKAINE, C.V.; OLIVEIRA, C.L.F. de. A method by EIS for the determination of the ionic specific resistivity and relative dielectric constant during the first transient growth of passivating films. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PASSIVITY. PASSIVATION OF METALS AND SEMICONDUCTORS, 17., 1994, Germany. **Anais...** Germany: Trans Tech, 1995.
- 32 D'ALKAINE, C.V.; GARCIA, C.M. Crescimento de Al₂O₃ sobre Al em NaHCO₃. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 18., 1995, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: [s.n.], 1995.
- 33 ABD EL AAL, E.E. Studies on the anodic and cathodic polarization of lead in sodium sulfate solution. **Journal of Power Sources**, [s.l.], v. 75, p. 36-43, 1998.
- 34 GABRIELLI, C. **Identification of electrochemical processes by frequency response analysis**. Farnborough: Solartron Instruments, 1984. Technical Report No. 004:84.
- 35 MACDONALD, D.D. **Transient techniques in electrochemistry**. [s.l.]: Plenum Press, 1977.
- 36 MACDONALD, J.R. **Impedance spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems**. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- 37 ASELTINE, J.A. **Transform methods in linear system analysis**. New York: Mc Graw Hill Book Company Inc., 1957.
- 38 DAROWICKI, K. Frequency dispersion of harmonic components of the current of an electrode process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 394, p. 81-86, 1995.
- 39 DAROWICKI, K. Corrosion rate measurements by non-linear electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 37, n. 6, p. 913-925, 1995.

-
- 40 DAROWICKI, K. The amplitude analysis of impedance spectra. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 40, n. 4, p. 439–445, 1995.
- 41 DAROWICKI, K. Linearization in impedance measurements. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 42, n. 12, p. 1781–1788, 1997.
- 42 DAROWICKI, K. Theoretical description of the measuring method of instantaneous impedance spectra. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 486, p. 101–105, 2000.
- 43 RAGOISHA, G.A.; BONDARENKO, A.S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 50, p. 1553–1563, 2005.
- 44 RAGOISHA, G.A.; BONDARENKO, A.S. **Solid State Phenomena**, v. 103, p. 90–91, 2003. Disponível em: <<http://www.preprint.chemweb.com/physchem/0301002>>.
- 45 D'ALKAINE, C.V.; ROCHA FILHO, R.C.; OLIVEIRA, C.L.F. de. The variation of the dielectric constant and resistivity during the anodic growth of Ni(OH)₂. In: INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, 12., 1993, Houston (Texas). **Anais...** USA: NACE, 1993. v. 3B. p. 2240.
- 46 GABRIELLI, C.; KEDDAN, M.; TAKENOUTI, H.J. **Treatise on material science**. [s.l.]: Academic Press, 1983. v. 23, p. 395.
- 47 ASM Handbook. 4. ed. ASM International: The Materials Information Society. v. 2: Properties and Selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials. Cap.: Preparation and characterization of pure metals, p. 1104-1105.
- 48 COTTON, F.A.; WILKINSON, G. **Advanced inorganic chemistry**: A comprehensive text. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. Cap. 19.
- 49 HANDBOOK of chemistry and physics. 64. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 1983-1984. p. B-8, B-77, B-78, E-56.
- 50 THE MERCK Index: An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. 10. ed. Rahway, N.J., U.S.A: Publ. Merck & Co., Inc., 1983. p. 223-224.
- 51 ARMSTRONG, R.D.; EDMONDSON, K.; WEST, G.D. The electrochemical behaviour of cadmium in alkaline solution. **Chem. Soc. Specialist Report, Electrochemistry**, [s.l.], v. 4, p. 18-32, 1974.
- 52 LARINI, L. **Toxicologia**. 3. ed. São Paulo: Manole Ltda., 1997. p. 135-137.
- 53 BARNARD, R. Cadmium in alkaline solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, Great Britain, v. 11, p. 217-237, 1981.
- 54 BARNARD, R. et al. Cyclic charge-discharge behaviour of sintered plate and planar cadmium electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, Great Britain, v. 6, p. 107-118, 1976.

55 SIMIC, N.; AHLBERG, E. Electrochemical, spectroscopic and structural investigations of the Cd/Cd(II) system in alkaline media 1: Cation effects. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v.451, p.237-247, 1998.

56 SAIDMAN, S.B.; VILCHE, J.R.; ARVIA, A.J. Non-stationary electrochemical response of polycrystalline cadmium in sodium hydroxide solutions. **Electrochimica Acta**, Great Britain, v. 32, n. 3, p. 395-409, 1987.

57 BURSTEIN, G.T. Reactivity of scratched cadmium electrodes in alkaline solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, [s.l.], v. 130, n. 11, p. 2133-2139, nov. 1983.

58 MUNSHI, M.Z.A.; TSEUNG, A.C.C. The effect of additives on the anodic behaviour of cadmium in KOH solutions. **Journal of Power Sources**, The Netherlands, v. 18, p. 33-42, 1986.

59 CASEY, E.J.; GARDNER, C.L. Anodic passivation by "CdO" studied by ESR. **Journal of the Electrochemical Society**, [s.l.], v. 122, n. 7, p. 851-854, jul. 1975.

60 SAIDMAN, S.B.; VILCHE, J.R.; ARVIA, A.J. Thin composite anodic layers formed on cadmium in sodium hydroxide – sodium sulfide solutions. **Thin Solid Films**, The Netherlands, v. 182, p.185-195, 1989.

61 SIMIC, N. et al. The origin of capacity loss in the pocket plate cadmium electrode. **Journal of Power Sources**, [s.l.], v.94, p.1-8, 2001.

62 SIMIC, N.; AHLBERG, E. Electrochemical, spectroscopic and structural investigations of the Cd/Cd(II) system in alkaline media 2: Concentration effects. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v.462, p.34-42, 1999.

63 ISMAIL, K. M. Electrochemical behaviour of cadmium in NaOH solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, The Netherlands, v. 31, p. 1333-1338, 2001.

64 ARMSTRONG, R.D.; EDMONDSON, K. The impedance of cadmium in alkaline solution. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, The Netherlands, v. 53, p. 371-387, 1974.

65 ZERBINO, J.O. et al. Ellipsometric changes produced by oxidation – reduction potential cycles applied to cadmium in sodium hydroxide solutions. **Electrochimica Acta**, Great Britain, v. 35, n. 3, p. 605-612, 1990.

66 URRAZA, J.I. de et al. Kinetics of the electroreduction of anodically formed cadmium oxide layers in alkaline solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, [s.l.], v. 23, p. 1207-1213, 1993.

67 WILL, F. G. Rotating ring-disk electrode studies of cadmium in alkaline solution: Nucleation and growth of cadmium hydroxide. **Journal of the Electrochemical Society**, [s.l.], v. 136, n. 8, p. 2194-2198, ago. 1989.

68 GRACHEV, D.K. Formation of adsorption layers and multilayer films during the anodic oxidation of cadmium in alkaline solutions: Kinetics of irreversible oxide adsorption. **Élektrokhimiya**, [s.l.], v. 14, n. 12, p. 1830-1835, dez. 1978.

69 ABD EL WANEES, S.; ABD EL AAL, A.; ABD EL AAL, E.E. Effect of polyethylene glycol on pitting corrosion of cadmium in alkaline solution. **British Corrosion Journal**, [s.l.], v. 28, n. 3, p. 222-226, 1993.

70 ARMSTRONG, R.D.; WEST, G.D. The anodic behaviour of cadmium in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 30, p. 385-393, 1971.

71 KAZARINOV, I.A.; KADNIKOVA, N.V.; L'VOVA, L.A. Effect of the physicochemical properties of cadmium hydroxide on its electrochemical behavior in alkaline solutions. **Élektrokhimiya**, [s.l.], v. 16, n. 6, p. 809-813, jun. 1980.

72 BREITER, M. W. Anodic films on cadmium in alkaline solution. **Electrochimica Acta**, Great Britain, v. 22, p. 1219-1221, 1977.

73 LECERF, A. et al. Etude physico-chimique et structurale de l'hydroxyde de cadmium γ -Cd(OH)₂. **Mater. Res. Bull.**, USA, v.23, p.1479-1490, 1988.

74 DE, U. et al. Electrical conductivity, thermo-electric power and structure of differently heat-treated CdO. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s.l.], v. 61, p. 1955-1958, 2000.

75 DIMITROV, V; KOMATSU, T. Classification of simple oxides: A polarizability approach. **Journal of Solid State Chemistry**, [s.l.], v. 163, p. 100-112, 2002.

76 GULINO, A. et al. Synthesis and characterization of thin films of cadmium oxide. **Chemistry of Materials**, [s.l.], v. 14, p. 704-709, 2002.

77 OKINAKA, Y. Cadmium. In: BARD, A.J.; PARSONS, R.; JORDAN, J. (Ed.) **Standard potentials in aqueous solution**. New York: Dekker, 1985. p. 257-265.

78 SAIDMAN, S.B.; VILCHE, J.R.; ARVIA, A.J. Thin composite anodic layers formed on cadmium in sodium hydroxide – sodium sulfide solutions. **Thin Solid Films**, The Netherlands, v. 182, p.185-195, 1989.

79 GULINO, A. et al. A liquid MOCVD precursor for thin films of CdO. **Chemistry of Materials**, [s.l.], v. 14, n.4, p. 1441-1444, 2002.

80 SUBRAMANYAM, T.K.; MOHAN RAO, G.; UTHANNA, S. Process parameter dependent property studies on CdO films prepared by DC reactive magnetron sputtering. **Materials Chemistry and Physics**, [s.l.], v. 69, p. 133-142, 2001.

81 FERRER, I.J. Characterization of CdO thin films by EER and photoelectrochemical measurements. **Electrochimica Acta**, Great Britain, v. 38, n. 15, p. 2199-2201, 1993.

-
- 82 RAMAKRISHNA REDDY, K.T. et al. Highly transparent and conducting CdO films grown by chemical spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 427, p. 397-400, 2003.
- 83 ORTEGA, M.; SANTANA, G.; MORALES-ACEVEDO, A. Optoelectronic properties of CdO/Si photodetectors. **Solid-State Electronics**, [s.l.], v. 44, p. 1765-1769, 2000.
- 84 TOMLINSON, W.J.; WARDLE, N. Electrochemical equilibria of cadmium and water and the dissolution of cadmium as a function of pH. **Corrosion Science**, Great Britain, v. 15, p. 663-665, 1975.
- 85 POULSEN, K.; Henslee, Dow Chemical Company, Freeport, Texas, USA, Private Communication.
- 86 BIRSS, V.I.; KEE, L.E. The electrochemical behavior of cadmium in sulfide solutions – I: The initial stages of CdS film growth. **Journal of the Electrochemical Society**, [s.l.], v. 133, n. 10, p. 2097-2103, out. 1986.
- 87 D'ALKAINE, C.V.; BERTON, M.A.C.; TULIO, P.C. Growth of ZnO on Zn: An adimensional representation of the results based on the Ohmic model. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PASSIVITY OF METALS AND SEMICONDUCTORS, 8., 1999, Jasper, Alberta, Canadá. **Anais...** Pennington: The Electrochemical Society, 1999. v. 99-42. p. 221-226.
- 88 BERTON, M.A.C. **Fotoeletroquímica de filmes de passivação. Os casos dos sistemas zinco/óxido de zinco e nióbio/óxido de nióbio.** São Carlos, 1999. 199 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- 89 D'ALKAINE, C.V.; PRATTA, P.M.P. Critical analysis of voltammetric results for passivation to be able to use in quantitative models. The case of aluminium in boric/borate solutions. In: INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, 15., 2002, Granada – Espanha. **Anais...** Granada: [s.n.], 2002. 1CD-ROM.
- 90 SILVA, J.M. **Formação e redução eletroquímica de óxidos sobre ferro em solução de bicarbonato de sódio.** São Carlos, 1994. 153 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- 91 GARCIA, C.M; MOTTA, H.N. The cadmium passivity in alkaline solution: application of the Ohmic model. In: INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, 15., 2002, Granada – Espanha. **Anais...** Granada: [s.n.], 2002. 1CD-ROM.
- 92 GARCIA, C.M; MOTTA, H.N. Application of the ohmic model to the first voltammetric peak growth of cadmium passivating film. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PASSIVITY OF METALS AND SEMICONDUCTORS, 8., 1999, Jasper, Alberta, Canadá. **Anais...** Pennington: The Electrochemical Society, 1999. v. 99-42. p. 227-232.
- 93 BOCKRIS, J. O'M. Spectroscopic observations on the nature of passivity. **Corrosion Science**, Great Britain, v. 29, n. 2/3, p. 291-312, 1989.

94 KU, C.C.C.; LIEPINS, R. **Electrical properties of polymers:** Chemical principles. Munique: Hanser Gardner Publications, 1987.