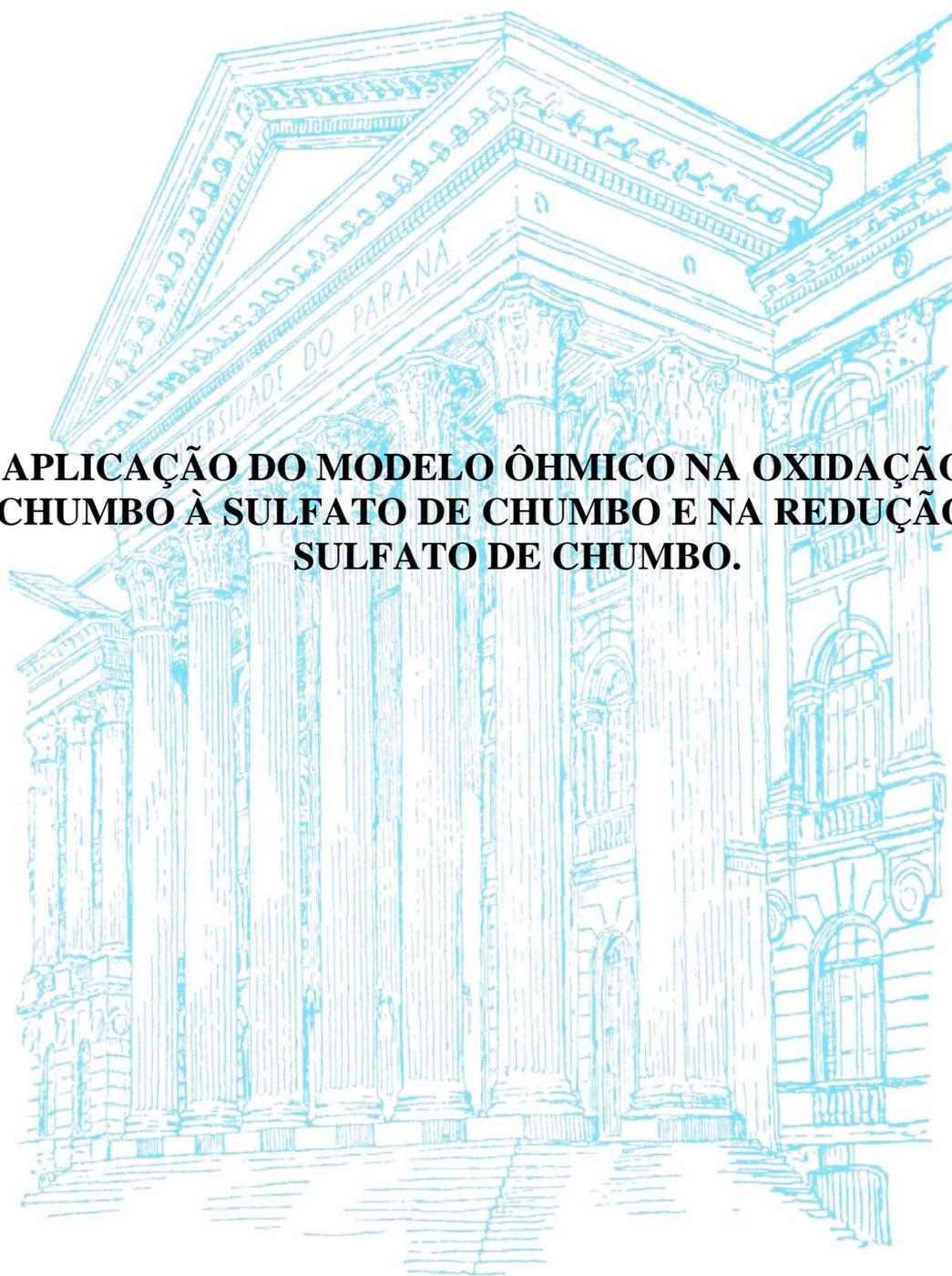


STANLEY ENDRIGO BILATTO RODRIGUES

**APLICAÇÃO DO MODELO ÔHMICO NA OXIDAÇÃO DE
CHUMBO À SULFATO DE CHUMBO E NA REDUÇÃO DO
SULFATO DE CHUMBO.**



Curitiba

2009

STANLEY ENDRIGO BILATTO RODRIGUES

**APLICAÇÃO DO MODELO ÔHMICO NA OXIDAÇÃO DO
CHUMBO À SULFATO DE CHUMBO E NA REDUÇÃO DO
SULFATO DE CHUMBO**

**Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre na Área de
concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná.**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Mario Garcia.

Curitiba

2009

Rodrigues, Stanley Endrigo Bilatto

Aplicação do modelo ôhmico na oxidação do chumbo à sulfato de chumbo e na redução do sulfato de chumbo / Stanley Endrigo Bilatto Rodrigues. – Curitiba, 2009.

87 f. : il..

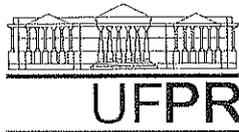
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE.

Orientador: Carlos Mario Garcia

Bibliografia: p.83-87

1. Chumbo. 2. Oxidação. I. Garcia, Carlos Mario. II. Título.

CDD 660.297

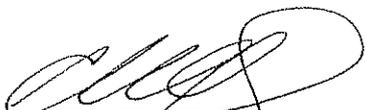


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos sete dias do mês de dezembro de 2009, no Auditório LAME-CESEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a centésima septuagésima sexta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos 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 e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Carlos Mário Garcia (UFPR), Marcos Antonio Coelho Berton (UFPR), Carlos Ventura D'Alkaine (UFSCar). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **STANLEY ENDRIGO BILATTO RODRIGUES** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“APLICAÇÃO DO MODELO ÔHMICO NA REDUÇÃO DO SULFATO DE CHUMBO”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 7 de dezembro de 2009.



Prof. Dr. Carlos Mário Garcia
Orientador



Prof. Dr. Marcos Antonio Coelho Berton
Examinador



Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine
Examinador

**A toda minha família,
não só de sangue, mas de coração.**

AGRADECIMENTOS

A minha família, pelo apoio, suporte e incentivo durante minha vida acadêmica e profissional.

Ao Prof. Dr. Carlos Mario Garcia pela orientação, amizade, confiança, pelos conhecimentos transmitidos e pelas oportunidades oferecidas.

Aos grandes colegas e ex-colegas, amigos e professores do Grupo de Eletroquímica e Polímeros – UFSCar, em especial ao Dr. Paulo Cezar Túlio e a Profa. Ivani Aparecida Carlos pelo incentivo do meu ingresso na pós-graduação.

Ao Prof. Dr. Carlos Ventura D´Alkaine, pelos conhecimentos transmitidos, conselhos pessoais e profissionais, por incentivar minha vinda à Curitiba e principalmente, por sua paixão pela ciência.

Ao Dr. Marcos A. C. Berton pelas discussões científicas e pela amizade.

A todos do Grupo de Materiais e Eletroquímica Aplicada e do Grupo de Pilhas e Baterias– LACTEC pela convivência, amizade, discussões científicas e não tão científicas e pelos tantos momentos de descontração, que para não cometer lapsos esquecendo alguém, não citarei nomes.

Ao PIPE, UFPR e em especial ao LACTEC, sem os quais este trabalho não seria possível.

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

A todos, que de uma maneira ou de outra, estiveram envolvidos e colaboraram com este trabalho.

CONTEÚDO

AGRADECIMENTOS	II
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	VIII
1.Introdução	1
1.1 - Histórico	2
2.Teorias de passivação	6
2.1 - Teoria de formação indireta de filmes.....	7
2.1.1 - Modelo de dissolução-precipitação.....	7
2.2 - Teoria de formação direta de filmes.....	7
2.2.1 - Modelo de filmes descontínuos.....	7
2.2.1.1 - Modelo do grau de recobrimento variável e Modelo de Nucleação e crescimento.....	7
2.2.2 - Modelo de filmes contínuos	8
2.2.2.1 - Modelo de defeitos Pontuais (MDP).....	8
2.2.2.2 - Modelo de migração iônica por saltos.....	9
2.2.2.3 - Modelo de migração iônica por troca coletiva de posições (ou Modelo de intercâmbio coletivo de posições – ICP).....	12
2.3 - Modelo Ôhmico	13
2.3.1 - Modelo Ôhmico: desenvolvimento das equações ^[2]	16
2.3.2 – Representação adimensional para Transientes Voltamétricos ^[5]	25
3.Estudo de filmes passivos.....	27
4.Materiais, métodos e procedimento experimental.....	29
4.1 - Célula Eletroquímica.....	29
4.2 - Eletrodo de trabalho (ET).....	29
4.3 - Eletrodo de Referência (ER)	29
4.4 - Contra Eletrodo (CE)	30
4.5 - Solução de Trabalho.....	30
4.6 - Equipamentos	31
4.7 - Técnica Experimental.....	31
5.Resultados e Discussão.....	39
5.1 – Oxidação do chumbo	39
5.2 – Redução do filme de sulfato de chumbo	56
6.Conclusões.....	73
7.Trabalhos Apresentados	75
8.Trabalhos Futuros	76
Apêndice.....	77
Referências bibliográficas	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Diagrama esquemático de uma curva de densidade de corrente-potencial, mostrando a transição do estado ativo para o passivo de um metal na condição de estado estacionário.....	4
Figura 2.1 - Diagrama ilustrativo das principais teorias de crescimento de filmes de passivação.....	6
Figura 2.2 - Retículo cristalino de um filme e sua correspondente energia potencial dos íons em função da posição para casos de campo elétrico nulo ($E=0$) e maior que zero ($E>0$).	10
Figura 2.3 - Representação esquemática do processo de intercâmbio coletivo de posições. M – íon metálico e O – íon oxigênio	12
Figura 2.4 - Representação esquemática do movimento dos defeitos pontuais (vacância, íon intersticial e O^{2-}) no sistema metal/filme/solução.....	15
Figura 2.5 - Potencial interno (φ) vs. Posição (d) na interface metal/filme/solução para o caso de filmes contínuos. (a) Para o caso do potencial de Flade ($i = 0$). (b) Para o caso do crescimento do filme sob uma dada i ($i \neq 0$).	17
Figura 2.6 - Curva de Tafel: $\ln i_p$ vs. $Ep - \eta f, p$ ($\eta f, p$ calculado pela eq. 2.25); E_F : potencial de Flade; i^0 e α : densidade de corrente de troca e coeficiente de transferência na interface metal/filme, respectivamente; $f = FRT$	22
Figura 2.7 - Representação esquemática dos resultados voltamétricos i/E juntamente com a representação esquemática da Eq. (2.17). O potencial de Flade (E_F) também está indicado. Para um dado E e sua correspondente i , cada $\eta m, f$ e ηf estão respectivamente indicados.....	23
Figura 4.1 - Representação esquemática do eletrodo de referência (ER) $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4,6 M.	30
Figura 4.2 - Programa de potenciais utilizado na etapa de reprodutibilidade, indicando o tempo de permanência em $E_{c,i}$ (5 minutos), etapa para obtenção de $i_{c,i}$ ($-0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$), varreduras anódica e catódica (va e vc) e o conjuntos de etapas que compõem o Pré-Tratamento.....	32
Figura 4.3 - Voltametria anódico/catódico de Pb em solução de H_2SO_4 4,6 M. $E_i = -1,20 \text{ V}$; $E_\lambda = -0,70 \text{ V}$; $E_{-\lambda} = -1,50 \text{ V}$; $E_f = -1,20 \text{ V}$. $\nu = 1 \text{ mV.s}^{-1}$. ER - $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4,6 M. (vinte transientes voltamétricos consecutivos com pré-tratamento somente antes do primeiro transiente).....	34
Figura 4.4 Voltametria anódico/catódica de Pb em solução de H_2SO_4 4,6 M. $E_i = -1,20 \text{ V}$; $E_\lambda = -0,70 \text{ V}$; $E_{-\lambda} = -1,60 \text{ V}$; $E_f = -1,20 \text{ V}$. $\nu = 1 \text{ mV.s}^{-1}$. ER - $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4,6 M. (treze ciclos intercalados com a etapa de reativação, sem a retirada do eletrodo da solução). 35	35
Figura 4.5 - Voltametria anódico/catódica de Pb em solução de H_2SO_4 4,6 M. $E_i = -1,20 \text{ V}$; $E_\lambda = -0,70 \text{ V}$; $E_{-\lambda} = -1,60 \text{ V}$; $E_f = -1,20 \text{ V}$. $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. ER - $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4,6	

M. (treze ciclos intercalados com a etapa de reativação, sem a retirada do eletrodo da solução). Ampliado a região de pico anódico..... 35

Figura 4.6 - Programa de potenciais utilizado na etapa de crescimento dos filmes. Indicado o tempo de permanência em $E_{c,i} = -1,4$ V (5 minutos), etapa para obtenção de $i_{c,i} = -0,025$ mA.cm⁻² no potencial -1,2 V, varredura de potencial (*va* e *vc*) entre os intervalos $E_i = -1,20$ V; $E_\lambda = -0,70$ V; $E_{-\lambda} = -1,60$ V; $E_f = -1,2$ V; retornando sempre a $E_{c,i}$ 36

Figura 4.7 - Programa de potenciais utilizado na etapa de redução dos filmes. Indicado o tempo de permanência em $E_{c,i} = -1,4$ V (5 minutos), etapa para obtenção de $i_{c,i} = -0,025$ mA.cm⁻² no potencial -1,2 V, varredura anódica (*va*) entre $E_i = -1,20$ V; $E_\lambda = -0,70$ V a 50 mV.s⁻¹; tempo de crescimento potenciostático do filme (5 minutos), varredura catódica (*vc*) entre $E_{-\lambda} = -1,60$ V; $E_f = -1,2$ V com velocidades variadas entre 0,1 e 500 mV.s⁻¹; retornando sempre a $E_{c,i}$ 37

Figura 5.1 - Transiente voltamétrico típico do chumbo em H₂SO₄ 4,6 M. Velocidade de varredura = 10 mV.s⁻¹. $E_i = -1,2$ V, $E_\lambda = -0,7$ V, $E_{-\lambda} = -1,6$ V. E vs ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $A_g = 0,28$ cm²..... 39

Figura 5.2 - Varredura anódica/catódica do eletrodo de Pb em solução de H₂SO₄ 4,6 M. $E_i = -1,2$ V, $E_\lambda = -0,7$ V, $E_{-\lambda} = -1,6$ V. Diferentes *v* indicadas na Figura. E vs ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. Em destaque, todas as medidas da variação da velocidade de varredura anódica entre 0,1 mV.s⁻¹ à 500 mV.s⁻¹..... 40

Figura 5.3 - Carga voltamétrica até o pico anódico em função da velocidade de varredura, referente à oxidação do chumbo em ácido sulfúrico 4,6 M, entre -1,2V e -0,7 V. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M..... 41

Figura 5.4 - Densidade de corrente anódica (*ia*) vs. densidade de carga voltamétrica anódica (*qvolt,a*) para crescimento voltamétrico de PbSO₄ em Pb nas *v* indicadas na Figura. Solução de ácido sulfúrico 4,6 M. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. As setas indicam a condição de pico voltamétrico..... 42

Figura 5.5 –Densidade de carga voltamétrica relacionada ao crescimento do filme vs. potencial do eletrodo. Eletrólito de H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. As setas indicam a condição de pico voltamétrico. 43

Figura 5.6 – Representação adimensional para os resultados voltamétricos obtidos segundo a eq. (2.39) utilizando os mesmos dados da Fig. 5.2 nas *v* indicadas..... 44

Figura 5.7 - Densidade de corrente de pico anódica (*ip,a*) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o sistema chumbo em ácido sulfúrico 4,6 M, no intervalo de potencial de -1,2 V a -0,7V. E vs. Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. Representada a tendência da curva a zero..... 45

Figura 5.8 - Representação da curva do tipo Tafel para a interface Pb/PbSO₄ para o sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6 M. Diferentes valores de q_0 indicados na Figura. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. 46

Figura 5.9 - Representação da curva do tipo Tafel para a interface Pb/PbSO₄ para o sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6 M, considerando $q_0 = 6,0$ mC.cm⁻². ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. Obtenção dos valores de $E_F = -0,98$ V, $\alpha m/f a = 0,90$ e $im/f_0 a = 2,61$ mA.cm⁻²..... 47

Figura 5.10 - Curvas voltamétricas experimentais do processo de crescimento de PbSO_4 em Pb nas ν indicadas. Também representada a relação na interface metal/filme ($i / E - \eta f$), o potencial de Flade (E_F) e os sobrepotenciais $\eta m / f$ e ηf . Solução de ácido sulfúrico 4,6 M. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. Demonstrado a variação da velocidade de varredura anódica entre 0,1 mV.s⁻¹ e 500 mV.s⁻¹.49

Figura 5.11 – Representação do sobrepotencial através do filme (ηf) vs. densidade de carga voltamétrica anódica ($qvolt, a$) para diferentes ν indicadas na figura. Sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $q_0 = 6,0 \text{ mC.cm}^{-2}$50

Figura 5.12 – Resistividade iônica específica vs. potencial para diferentes ν indicadas na figura. Sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $q_0 = 6,0 \text{ mC.cm}^{-2}$. As setas indicam a condição de pico voltamétrico. $V_f = 25,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{C}$51

Figura 5.13 – Resistividade iônica específica vs. densidade de carga voltamétrica do processo de crescimento do filme de PbSO_4 sobre o Pb para diferentes ν indicadas na figura. Sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $q_0 = 6,0 \text{ mC.cm}^{-2}$. $V_f = 25,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{C}$52

Figura 5.14 – Curva típica do campo elétrico através do filme vs. densidade de carga voltamétrica anódica a para diferentes ν indicadas na figura. Sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $q_0 = 6,0 \text{ mC.cm}^{-2}$. $V_f = 25,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{C}$54

Figura 5.15 - Curva típica do campo elétrico através do filme vs. sobrepotencial total para diferentes ν indicadas na figura. Sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $q_0 = 6,0 \text{ mC.cm}^{-2}$. As setas indicam a condição de pico voltamétrico. $V_f = 25,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{C}$55

Figura 5.16 - Voltametria catódica de Pb em solução de H₂SO₄ 4,6 M. $E_\lambda = -0,70 \text{ V}$; $E_\lambda = -1,60 \text{ V}$ com diferentes ν_c indicadas na figura. Demonstrado a voltametria anódica/catódica com $\nu_a = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ e intervalos de potencial $E_i = -1,20 \text{ V}$; $E_\lambda = -0,70 \text{ V}$ (permanência de 5 minutos); $E_{-\lambda} = -1,60 \text{ V}$; $E_f = -1,20 \text{ V}$. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $A_g = 0,28 \text{ cm}^2$. $q_a \pm 36 \text{ mC.cm}^{-2}$56

Figura 5.17 - Varreduras anódicas do eletrodo de Pb após suas respectivas reativações. Solução H₂SO₄ 4,6 M. Intervalos de potencial $E_i = -1,20 \text{ V}$ e $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$; velocidade de varredura sempre de 50 mV.s⁻¹. Gráfico com dezessete medidas. E vs ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. Indicada a dispersão na condição de pico. $A_g = 0,28 \text{ cm}^2$. $qvolt, a \pm 36 \text{ mC.cm}^{-2}$57

Figura 5.18 – Etapa de crescimento potencioestático do filme em $E_{+\lambda} = -0,70 \text{ Volts}$ sobre o eletrodo de Pb. Cada curva corresponde a um dos crescimentos potencioestáticos sucessivos durante as experiências de redução a distintas ν_c . Gráfico com dezessete medidas. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. Eletrólito H₂SO₄ 4,6 M. $A_g = 0,28 \text{ cm}^2$. $q \pm 8 \text{ mC.cm}^{-2}$58

Figura 5.19 - Varredura catódica no eletrodo de Pb em solução de H₂SO₄ 4,6 M. Intervalos de potencial representados $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$ e $E_{-\lambda} = -1,6 \text{ V}$, variando a velocidade de varredura de 0,1 mV.s⁻¹ à 500 mV.s⁻¹. E vs ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $A_g = 0,28 \text{ cm}^2$...59

Figura 5.20 - Carga total de formação – carga anódica (q_f) - e carga de redução – carga catódica (q_c) - em função da velocidade de varredura para o sistema chumbo em ácido sulfúrico 4,6 M, obtido com $\nu_a = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ e diferentes ν_c . ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M..60

Figura 5.21 - Representação de i_p em função de $v^{1/2}$ para as condições de pico das varreduras catódicas do Pb em solução de H_2SO_4 4,6 M. $E_\lambda = -0,7$ V e $E_{-\lambda} = -1,6$ V. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $A_g = 0,28$ cm². Ampliada a região próxima a zero. 61

Figura 5.22 – Carga remanescente nas condições de pico voltamétrico ($q_{rem,p}$) em função da velocidade de varredura referente ao chumbo em ácido sulfúrico 4,6 M, obtido em diferentes velocidades de varredura. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. 63

Figura 5.23 - Densidade de corrente (i) vs. densidade de carga remanescente (q_{rem}) para a redução voltamétrica de PbSO₄ em Pb nas v indicadas na figura. Solução de ácido sulfúrico 4,6 M. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. As setas indicam a condição de pico voltamétrico. Demonstrado o resultado obtido para todas as v 's. 64

Figura 5.24 - Representação adimensional para os resultados voltamétricos catódicos obtidos segundo a eq. (2.39) utilizando os mesmos dados da Fig. 5.19 nas v indicadas. Eletrólito H₂SO₄ 4,6 M, E vs. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. Eletrodo de trabalho (ET) – Pb. $A_g = 0,28$ cm². 65

Figura 5.25 - Representação da curva de Tafel: $\ln i_p$ vs. ($E_p - n_{f,p}$) para o caso da redução dos filmes remanescentes de sulfato de chumbo sobre o chumbo. Eletrólito de H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. Obtenção dos valores de $E_F = -1,00$ V, $\alpha m/fc = 0,17$ e $i_{mf}^0 = 1,10$ mA.cm⁻². 66

Figura 5.26 - Curvas voltamétricas experimentais do processo de redução de PbSO₄ em Pb nas v indicadas. Também está representada a relação na interface metal/filme ($i / E - \eta f$). Estão indicados o E_F , o $\eta m/f$ e ηf . Solução de ácido sulfúrico 4,6 M. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. 67

Figura 5.27 - Resistividade iônica específica vs. potencial para diferentes v indicadas na figura. Pb/PbSO₄. Eletrólito de H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $V_f = 25,2$ x 10⁻⁵ cm³.C. 68

Figura 5.28 – Resistividade iônica específica vs. densidade de carga remanescente do processo de redução do filme de PbSO₄ sobre o Pb para diferentes v . Eletrólito de H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $V_f = 25,2$ x 10⁻⁵ cm³.C. 69

Figura 5.29 - Curva típica do campo elétrico através do filme vs. potencial a diferentes v indicadas na figura. Eletrólito de H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. ET – Pb. $V_f = 25,2$ x 10⁻⁵ cm³.C. 70

Figura 5.30 - Curva típica do campo elétrico através do filme vs. densidade de carga remanescente do processo de redução do PbSO₄ sobre o Pb para diferentes v indicadas na figura. Eletrólito de H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. ET – Pb. $V_f = 25,2$ x 10⁻⁵ cm³.C. 71

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- a - distância de salto do íon
- A_g - área geométrica
- B - parâmetro adimensional
- CE - contra eletrodo
- D - parâmetro adimensional
- e^- - elétron
- E - potencial
- \vec{E} - campo elétrico
- E_λ - primeira inversão do potencial na varredura cíclica
- $E_{-\lambda}$ - segunda inversão do potencial na varredura cíclica
- $E_{c,i}$ - potencial catódico inicial
- E_{ENH} - eletrodo padrão de hidrogênio
- E_F - potencial de Flade
- E_f - potencial final
- E_i - potencial inicial
- E_p - potencial de pico
- E_x - potencial determinado para cálculo da carga
- ER - eletrodo de referência
- ET - eletrodo de trabalho
- (f) - fase filme
- F - constante de Faraday (96485,3399 C.mol⁻¹)
- $f = \frac{F}{RT}$ com $R = 8,314472 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- f/s - interface filme/solução
- i - densidade de corrente
- i_a - densidade de corrente anódica
- i_c - densidade de corrente catódica
- $i_{c,i}$ - densidade de corrente catódica inicial
- i_{cor} - densidade de corrente de corrosão

i_d – densidade de corrente de dissolução
 i_p – densidade de corrente de pico
 $i_{p,a}$ - densidade de corrente de pico anódica
 $i_{p,c}$ - densidade de corrente de pico catódica
 i_f^0 - densidade de corrente de troca dentro do filme
 $i_{m/f}^0$ - densidade de corrente de troca na interface metal/filme
 $i_{m/f}^{0a}$ - densidade de corrente de troca na interface metal/filme (processo anódico)
 $i_{m/f}^{0c}$ - densidade de corrente de troca na interface metal/filme (processo catódico)
 ICP – Intercâmbio Coletivo de Posições
 l - espessura do filme ($l = V_f q_f = l_f$)
 (m) – fase metal
 M – metal
 $M_{f,pass}$ - massa molecular do filme passivo
 M^{z+} - metal no estado de oxidação $z+$ (cátion)
 $M_{(m)}^{z+}$ - cátion na rede metálica
 $M^{z+} \cdot nH_2O_{(sol)}$ o cátion hidratado em solução;
 M_i^{z+} – cátion intersticial
 m/f – interface metal/filme
 MDP – modelo de defeitos pontuais
 n – valor estequiométrico
 η - sobrepotencial
 η_f – sobrepotencial através do filme
 $\eta_{f,p}$ - sobrepotencial através do filme nas condições de pico
 $\eta_{m/f}$ - sobrepotencial na interface metal/filme
 $\eta_{m/f,p}$ - sobrepotencial na interface metal/filme na condição de pico
 $O^{2-}(f)$ - ânion no sitio da rede aniônica do filme;
 q – densidade de carga
 q_c – densidade de carga catódica total
 q_f - densidade de carga de formação do filme, C/cm^2

$q_{f,p}$ - densidade de carga de formação do filme até a condição de pico voltamétrico

q_{rem} - carga do filme remanescente

$q_{rem,p}$ - carga do filme remanescente na condição de pico voltamétrico

q_v - densidade de carga do filme durante o crescimento/redução voltamétrica

$q_{volt,a}$ - densidade de carga voltamétrica anódica

q_0 - densidade de carga de formação do filme previamente existente na superfície do metal

(*sol*) - fase solução

t - tempo decorrido.

U_a - energia de ativação

v - velocidade de varredura voltamétrica

v_a - velocidade de varredura anódica

v_c - velocidade de varredura catódica

V_a - vacância aniônica

V_c - vacância catiônica

V_f - volume do filme por unidade de carga (cm^3/C)

V_m - vacância metálica na rede metálica

W_f - energia de ativação para o intercâmbio de um mol de partículas

$z = z + -$ número de oxidação (carga do íon)

α_f - coeficiente de transferência de carga no filme

$\alpha_{m/f}$ - coeficiente de transferência de carga na interface metal/filme

$\alpha_{m/f}^a$ - coeficiente de transferência de carga na interface metal/filme (anódico)

$\alpha_{m/f}^c$ - coeficiente de transferência de carga na interface metal/filme (catódico)

ρ_f - resistividade iônica do filme

$\rho_{f,p}$ - resistividade iônica do filme na condição de pico

φ - potencial interno

$\Delta\varphi$ - diferença de potencial interno

$\Delta\varphi_f$ - diferença de potencial interno através do filme

$\Delta\varphi_{f/s}$ - diferença de potencial interno na interface filme/solução

$\Delta\varphi_{m/f}$ - diferença de potencial interno na interface metal/filme

$\Delta\varphi_{m/f}^e$ - diferença de potencial interno na interface metal/filme na condição de equilíbrio

$\delta_{f,pass}$ - densidade do filme passivo

ΔU - diferença de energia potencial

Resumo

Neste trabalho, estudou-se a cinética dos estágios iniciais dos transientes voltamétricos anódico e catódico, no metal chumbo em solução de H_2SO_4 4,6 M, na região do potencial de sulfato de chumbo. Os dados experimentais foram analisados em função do Modelo Ôhmico. No caso da oxidação, variou-se a velocidade de varredura voltamétrica de 0,1 a 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. No caso da redução, cresceu-se o filme sempre nas mesmas condições voltamétricas e potenciostáticas e utilizou-se uma velocidade de varredura catódica variando entre 0,1 e 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A correção da queda ôhmica dentro do filme possibilitou, pela equação de Tafel na interface metal/filme, o cálculo dos parâmetros anódicos e catódicos do coeficiente de transferência de carga ($\alpha_{m/f}^a = 0,90$, $\alpha_{m/f}^c = 0,17$), densidade de corrente de troca ($i_{m/f}^{0a} = 2,61 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $i_{m/f}^{0c} = 1,10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e potencial de Flade ($E_F = -0,98 \text{ V}$ para o caso anódico e $E_F = -1,0 \text{ V}$ para o caso catódico vs. ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M). Os valores do potencial de Flade estão de acordo com o valor termodinamicamente esperado. Durante o estudo da redução dos filmes passivos de sulfato de chumbo, observou-se o fenômeno de dirupção quando comparadas a carga de formação e a carga de redução do filme. O filme foi caracterizado utilizando os parâmetros sobrepotencial, resistividade e campo elétrico.

A reprodutibilidade foi obtida por intermédio de um mecanismo de pré-tratamento antes e de reativação entre cada medida, onde obteve-se uma dispersão de aproximadamente 5% nas condições de pico, sem haver a necessidade da retirada do eletrodo da solução.

Abstract

In this work, we studied the kinetics of the initial stages of anodic and cathodic voltammetric transients in the lead metal in a solution of 4.6M H₂SO₄, the lead sulfate region's potential. The experimental data were analyzed according to Ohmic Model. In the oxidation, the voltammetric scan rate was varied from 0.1 to 500 mV.s⁻¹. In the reduction, the film was grown under the same voltammetric and potentiostatic conditions, and a cathodic voltammetric scan rate was used ranging from 0.1 to 500 mV.s⁻¹. The ohmic drop correction inside the film, utilizing the Tafel equation in the metal/film interface, enables calculation of the anodic and cathodic charge transfer coefficient parameters ($\alpha_{m/f}^a=0.90$, $\alpha_{m/f}^c=0.17$), exchange current density ($i_{m/f}^{0a} = 2.61 \text{ mA.cm}^{-2}$ and $i_{m/f}^{0c} = 1.10 \text{ mA.cm}^{-2}$) and the Flade potential ($E_F = -0.98\text{V}$ for the anodic case and $E_F = -1.0\text{V}$ for the cathodic case versus RE – 4.6M Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄). The Flade potential values are in agreement with the thermodynamically expected. During the study of passive film reduction of lead sulfate, was observed the disruption phenomenon when the formation and reduction film charges were compared. The film was characterized using overpotential parameters, resistivity and electric field.

The reproducibility was obtained through the pre-treatment before and reactivation between each measure, where it was obtained approximately 5% of dispersion in the peak condition, without the necessity to remove the electrode solution.

1. Introdução

Este trabalho teve como objetivo validar a aplicação do Modelo Ôhmico ^[1-8] na redução de filmes passivos de sulfato de chumbo sobre o chumbo metálico em solução de ácido sulfúrico 4,6 M, utilizando a técnica de voltametria cíclica.

Vários trabalhos na literatura comprovam a aplicação deste modelo no processo de oxidação sobre alguns metais (níquel ^[1,2], nióbio ^[3], zinco ^[1,4,5,6], chumbo ^[1,7], cádmio^[8]) utilizando de técnicas como voltametria cíclica, transientes galvanostáticos e espectroscopia de impedância eletroquímica. Por sua vez, o estudo e a aplicação deste modelo na redução foram apenas iniciados (chumbo ^[7] e zinco ^[4]).

Dado isto, o presente trabalho buscou compreender os fenômenos envolvidos na redução dos filmes passivos de sulfato de chumbo sobre o chumbo em condições transientes iniciais, tanto na abordagem teórica como experimental, variando o processo de redução de um filme crescido e envelhecido sempre nas mesmas condições, com posterior aplicação do Modelo Ôhmico.

Todavia, refez-se parte do estudo de Souza ^[7], envolvendo apenas a oxidação e posterior aplicação do Modelo Ôhmico sobre os filmes de sulfato de chumbo, a fim de se obter uma comparação direta sobre os processos de oxidação e redução e ainda propor uma nova metodologia experimental, na qual se obtivesse uma melhor reprodutibilidade nos dados experimentais.

No Capítulo 1, o presente trabalho é iniciado apresentando-se um breve histórico do fenômeno de passivação, sua importância e aplicações.

No Capítulo 2, é apresentada uma revisão sobre as principais Teorias de Passivação, sendo dada uma maior ênfase no desenvolvimento das equações utilizadas no Modelo Ôhmico.

No Capítulo 3 serão apresentados estudos de filmes passivos diretamente relacionados com o escopo deste trabalho.

No Capítulo 4 serão apresentados os materiais e a metodologia desenvolvida para o estudo da oxidação e da redução dos filmes de sulfato de chumbo sobre o

chumbo. Neste mesmo capítulo, serão apresentados os resultados referentes à reprodutibilidade da metodologia desenvolvida.

Em seguida, os resultados e discussões do crescimento e da redução dos filmes passivos, com a aplicação do Modelo Ôhmico são abordados no Capítulo 5.

As conclusões resultantes do trabalho estão presentes no Capítulo 6 e o Capítulo 7, refere-se aos trabalhos que resultaram desta dissertação.

No Capítulo 8, estão relacionadas as sugestões para trabalhos futuros.

1.1 - Histórico

Em meados do século XVIII, Keir observou que ao imergir um pedaço de ferro em uma solução de ácido nítrico concentrado este se tornava rapidamente “alterado” (o que posteriormente foi chamado de estado passivo), após ocorrer uma violenta dissolução do metal no estado ativo ^[9]. Esta mesma reatividade não era observada em solução diluída do mesmo ácido. Hisinger e Berzelius, em 1807, constataram que o mesmo “estado alterado” do metal podia ser obtido por polarização anódica ^[10]. Segundo Sazou *et al.* ^[11], em 1836 foi Schönbein quem utilizou pela primeira vez o termo “estado passivo”. O trabalho de Schönbein incentivou Faraday a realizar uma série de experimentos sobre a passividade do ferro, dos quais foi desenvolvida a Teoria do Filme de Óxido ^[12], a qual é utilizada até hoje.

De acordo com a Teoria do Filme de Óxido, um metal no estado ativo, com potencial suficientemente positivo, se dissolve segundo a reação geral:



Onde:

M – metal

M^{z+} - metal no estado de oxidação $z+$ (cátion)

$z = z+$ – estado de oxidação (carga do íon)

e^{-} - elétron

Se o eletrólito for um forte agente oxidante, ou se a densidade de corrente anódica (i_a) for alta o suficiente para ultrapassar a barreira de potencial do estado ativo/passivo, o metal pode passar para o estado passivo, no qual a transferência imediata do íon M^{Z+} do metal para o eletrólito é inibida por um filme superficial sem poros, isolando o metal do eletrólito. Este fato diminui a velocidade de corrosão ^[12], que pode chegar a valores imensuráveis e pode determinar o tempo de vida dos materiais ^[13], juntamente com suas propriedades de transporte iônico, eletrônico, estrutura e composição química. Estas características tornam o estudo deste efeito muito importante, tanto para aplicação industrial como para a obtenção, uso e manuseio da maioria dos materiais utilizados hoje em dia. Devido a esta notável característica da passividade, juntamente com a possibilidade de sua utilização com finalidade industrial, justifica-se porque tem sido objeto de intenso estudo desde sua primeira observação a 150 anos atrás.

Em áreas onde há uso intensivo de materiais de construção, eletrônicos, transporte, ou seja, qualquer material que possa sofrer corrosão, a utilização do estado passivo tem uma resposta muito considerável economicamente ^[13].

Um exemplo clássico da aplicação deste fenômeno está presente nas baterias, onde há o crescimento de um filme e posteriormente sua redução, caracterizando os ciclos de carga e descarga. É importante conhecer os mecanismos envolvidos neste processo, pois é a partir daí que se pode obter um melhor aproveitamento, uma redução no tamanho, uma maior armazenagem, etc.

O estudo da natureza do filme passivo, os fatores que influenciam suas propriedades e seu comportamento, tem sido motivo de discussão em grande número de artigos, o que é refletido em uma série contínua de “Passivity Meetings” (congressos, encontros e simpósios nacionais e internacionais relacionados com o tema da Passivação) ^[13].

A transição entre os estados ativo/passivo apresenta uma curva de densidade de corrente (i) – potencial (E) característica ^[12], conforme mostra a Figura 1.1, na

condição de estado estacionário e cuja forma dependerá da variação do E e do tipo de metal estudado.

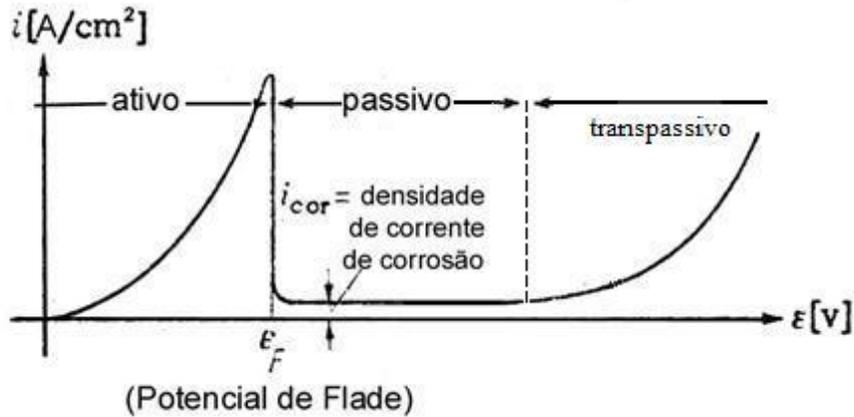


Figura 1.1 – Diagrama esquemático de uma curva de densidade de corrente-potencial, mostrando a transição do estado ativo para o passivo de um metal na condição de estado estacionário.

A corrente de dissolução anódica atinge um máximo e decresce abruptamente com o aumento da polarização anódica ^[9]. Este ponto onde ocorre a transição dos estados ativo/passivo é chamado de potencial de Flade (E_F) ^[12].

A região ativa corresponde à dissolução do metal, ocorrendo a transferência do cátion da rede metálica para a solução em um estado hidratado. Esse processo pode ser usualmente descrito por:



Onde:

$M_{(m)}^{z+}$ é o cátion na rede metálica;

$M_{(sol)}^{z+} \cdot nH_2O_{(sol)}$ o cátion hidratado em solução;

$V_{(m)}$ uma vacância metálica na rede metálica

n é valor estequiométrico

No estado passivo, a velocidade de dissolução do filme superficial é extremamente pequena (próxima a zero). As propriedades significativas de um metal

passivo são: *i*) a densidade de corrente de corrosão (i_{cor} na Figura 1.1), interpretada como a velocidade de dissolução (no estado estacionário) do filme passivo no eletrólito; *ii*) e as condutividades iônica e eletrônica do filme passivo.

2. Teorias de passivação

Diversas teorias e modelos apresentados na literatura [3] visam explicar a cinética de formação de filmes passivos, e muitas vezes, conseguem explicar um mesmo sistema em distintas condições experimentais.

Durante o crescimento de filmes, podem ocorrer fenômenos físicos como formação e consumo de defeitos, fluxo de corrente e variação do potencial, podendo cada um deles ser expresso com um termo específico nas equações matemáticas.

É importante ressaltar que diferentes condições experimentais podem resultar em distintos mecanismos de crescimento. Devido a esta influência, a aplicação de modelos a resultados experimentais deve ser realizada com cautela, a fim de evitar interpretações equivocadas [14]. Esses modelos, inevitavelmente, envolvem simplificações e considerações que limitam sua validade.

As principais teorias de passivação existentes na literatura podem ser observadas no diagrama abaixo (Fig. 2.1).

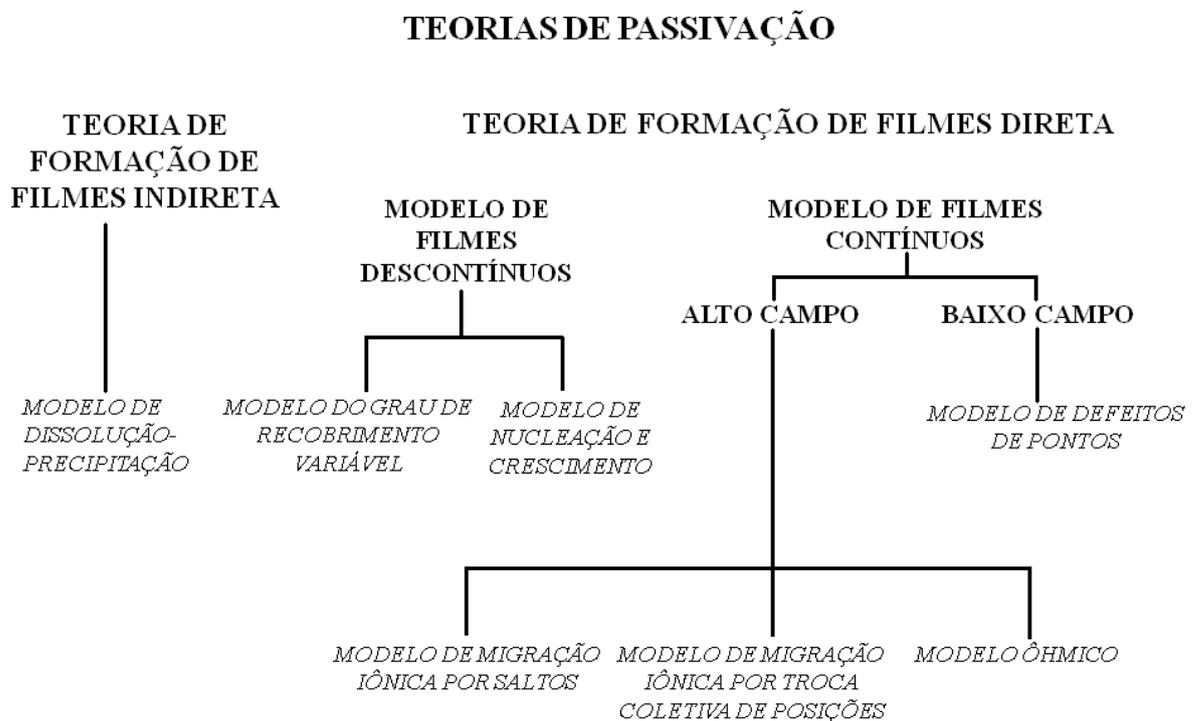


Figura 2.1 - Diagrama ilustrativo das principais teorias de crescimento de filmes de passivação.

Os principais aspectos de cada teoria são apresentados a seguir, sendo enfatizada a Teoria de Formação de Filmes Direta com o Modelo Ôhmico, o qual será utilizado neste trabalho.

2.1 - Teoria de formação indireta de filmes

2.1.1 - Modelo de dissolução-precipitação

O modelo de dissolução-precipitação, também chamado de mecanismo de formação indireta de filmes de passivação, assume que o filme de óxido passivante é produto de uma reação de precipitação entre o cátion metálico e algum ânion, geralmente o OH⁻, ambos presentes na interface filme/solução. Devido ao aumento da polarização anódica ou o tempo de polarização, atingi-se a concentração de saturação, onde ocorre a precipitação de uma nova fase sobre a superfície do eletrodo ^[15, 16].

2.2 - Teoria de formação direta de filmes

2.2.1 - Modelo de filmes descontínuos

Neste modelo, o filme poroso não recobre todo o eletrodo, possui baixa resistência e pode atingir espessuras de até 1 milímetro ^[17].

2.2.1.1 - Modelo do grau de recobrimento variável e Modelo de Nucleação e crescimento

No caso do modelo do grau de recobrimento variável, a formação e o crescimento dos filmes ocorrem a partir de espécies adsorvidas sobre a superfície metálica, não envolvendo nucleação. Considera-se que o filme possui uma espessura constante. A interação espécie adsorvida/substrato é maior que aquela entre as espécies adsorvidas, e por essa razão não se formam núcleos.

Esses dois mecanismos também têm a característica de proporcionar recobrimento variável. Apesar disto, rigorosamente, não se enquadram nesta categoria,

pois a etapa determinante destes envolve a formação e crescimento de núcleos, que podem ocasionar variações na espessura do filme, como também possuem como etapa determinante a incorporação de espécies à borda do núcleo que está crescendo [1].

O primeiro estudo que propôs um modelo baseado nas idéias de recobrimento variável para condições potencioestáticas foi realizado por Müller [18]. Calandra *et al.* [19] contribuíram com as equações para o caso voltamétrico aplicáveis à região transiente de fechamento dos poros em filmes anódicos insolúveis.

Outra contribuição relevante para o modelo de recobrimento variável foi a desenvolvida por Srinivasan e Gileadi [20], com a adsorção de oxigênio e hidrogênio sobre Pt, considerando uma variação no recobrimento do eletrodo por essa adsorção.

2.2.2 - Modelo de filmes contínuos

Neste modelo, um filme não poroso recobre toda a superfície metálica, possui alta resistividade ($\geq 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) e é formado antes da polarização anódica.

Para a aplicação dos modelos desta teoria, devem-se considerar as condições em que eles são aplicáveis, como condições transientes, condições estacionárias e condições quase-estacionárias.

Em condições estacionárias ou quase-estacionárias, as propriedades dos filmes não variam. As quedas de potencial nas interfaces metal/filme (m/f) e filme/solução (f/s) podem ser desprezadas, pois é possível obter-se filmes com espessuras razoáveis. Muitos trabalhos da literatura foram realizados neste sentido [1]. Entretanto diferentes condições de transiente inicial podem determinar diferentes estados estacionários.

2.2.2.1 - Modelo de defeitos Pontuais (MDP)

Macdonald *et al.* [21] propuseram um modelo para descrição do crescimento de filmes de óxido em condições quase-estacionárias, e com a contribuição de outros trabalhos [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27], enfatizaram o papel dos defeitos pontuais móveis carregados na condução de corrente através do filme.

O MDP assume as seguintes suposições [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]:

- i) o filme de óxido possui concentrações elevadas de defeitos pontuais não-recombinantes ($> 10^{20}$ defeitos por cm^3). Os defeitos considerados são vacâncias catiônicas (V_c) e vacâncias aniônicas (V_a);
- ii) as vacâncias aniônicas são injetadas na interface m/f e consumidas na interface f/s ; as vacâncias catiônicas são injetadas na interface f/s e consumidas na interface m/f , resultando em um estado de equilíbrio;
- iii) considera-se que o transporte iônico no filme ocorre por difusão e migração;
- iv) o filme mantém um alto campo elétrico, considerado constante e independente do potencial aplicado e da espessura;
- v) a diferença de potencial interno ($\Delta\varphi$) na interface f/s é função linear do potencial aplicado e do pH superficial [25].

Pelo equilíbrio nas interfaces não haveria acúmulo de defeitos dentro do óxido, ou seja, defeitos gerados em uma interface são consumidos na interface oposta. Em função disto, seu modelo não se aplicaria às condições transientes iniciais de crescimento, nos quais é improvável que exista este equilíbrio interfacial.

O MDP é aplicável em condições estacionárias ou quase-estacionárias.

2.2.2.2 - Modelo de migração iônica por saltos

Em 1935, Verwey [28] propôs um modelo simplificado para explicar o comportamento não-ohmico na relação entre a corrente de formação do filme e o campo elétrico (\vec{E}) aplicado. Este mecanismo foi um dos primeiros apresentados para descrever o crescimento do filme, baseando-se na dependência exponencial do potencial dentro do filme e o mecanismo de transporte dos cátions intersticiais por migração. Verwey ignora os fenômenos nas interfaces m/f e f/s , desconsiderando as respectivas quedas de potencial.

A força motriz para o transporte de cargas no filme é considerada sendo um alto campo elétrico e, por isso, este modelo é conhecido também como Modelo de Alto Campo.

De um modo geral, este modelo aplica-se em condições estacionárias, onde altas espessuras do filme estariam presentes. A corrente iônica ocorre principalmente através do movimento de defeitos no retículo, dependendo do gradiente de concentração destes e da magnitude do campo elétrico. A Figura 2.2 mostra a posição de um defeito intersticial no retículo, a distribuição de energia potencial do mesmo, a influência do campo elétrico na diferença entre as energias de máximo e mínimo, correspondentes à barreira de energia de ativação (U_a) que um íon necessita ultrapassar para efetuar um *gap*.

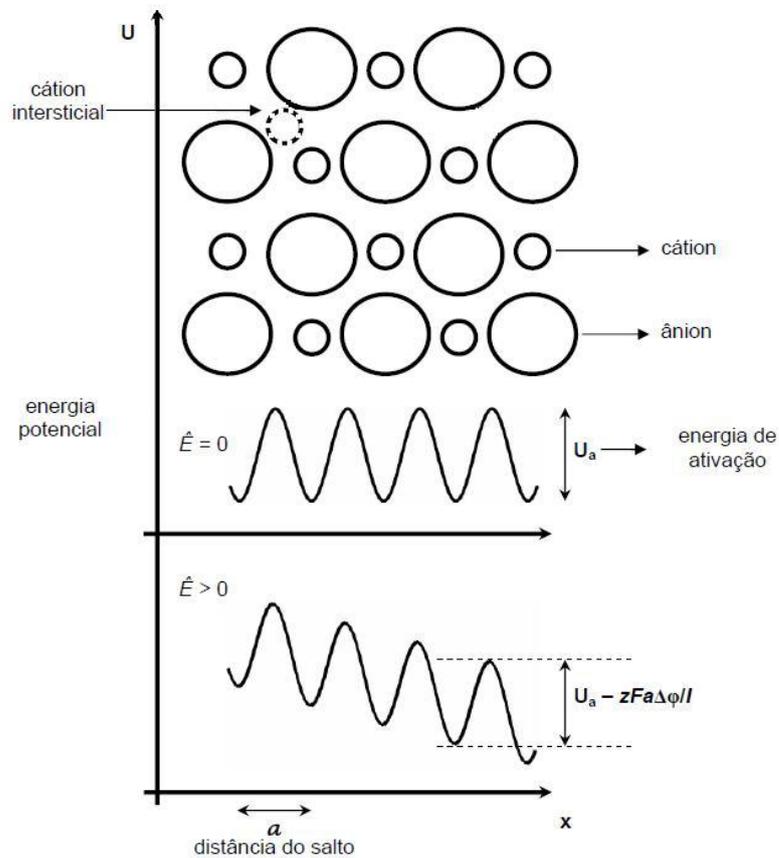


Figura 2.2 - Retículo cristalino de um filme e sua correspondente energia potencial dos íons em função da posição para casos de campo elétrico nulo ($\vec{E}=0$) e maior que zero ($\vec{E}>0$).

Aplicando-se um campo elétrico no filme:

$$\vec{E} = \Delta\phi_f/l \quad (2.1)$$

Onde:

$\Delta\varphi_f$ é a diferença de potencial interno através do filme

l é a espessura do filme

Uma diferença de energia potencial é formada entre dois íons vizinhos:

$$\Delta U = zFa\Delta\varphi_f/l \quad (2.2)$$

Onde:

ΔU é a diferença de energia potencial

F é a constante de Faraday

a é a distância de salto do íon

Segundo Verwey, a etapa determinante para o crescimento do filme é a migração iônica no interior do mesmo. Esta pode ser considerada para casos de filmes espessos e baixas densidades de corrente, que, quando comparados a queda de potencial dentro do filme e os sobrepotenciais interfaciais, tornam-se estes, pequenos. Já no caso de filmes finos e altas densidades de corrente, isto não é aplicável, pois o sobrepotencial dentro do filme (η_f) não é grande o suficiente para se desconsiderar a contribuição dos sobrepotenciais interfaciais.

A relação entre η_f , i , e l pode ser expressa por ^[14]:

$$\eta_f = \frac{l}{af\alpha_f} \ln\left(\frac{i}{i_f^0}\right) \quad (2.3)$$

Onde:

i_f^0 é a densidade de corrente de troca dentro do filme

$$f = \frac{F}{RT}$$

α_f é o coeficiente de transferência de carga no filme

Quando o filme é homogêneo com espessura uniforme, esta pode ser relacionada com a densidade de carga (q) pelo volume do filme por unidade de carga (V_f):

$$l = V_f q \quad (2.4)$$

2.2.2.3 - Modelo de migração iônica por troca coletiva de posições (ou Modelo de intercâmbio coletivo de posições – ICP)

O modelo ICP, proposto por Sato e Cohen ^[29], foi originalmente deduzido para condições potencioestáticas na passivação eletroquímica do Fe em solução tampão bórico/borato. Este modelo assume que o transporte iônico para 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 – íons oxigênio), conforme ilustrado na Figura 2.3. Este mecanismo explica a relação logarítmica direta do crescimento do óxido obtido, com a energia de ativação aumentando com a espessura. Deve-se esperar, assim, que ele seja válido apenas para as primeiras monocamadas ^[3].

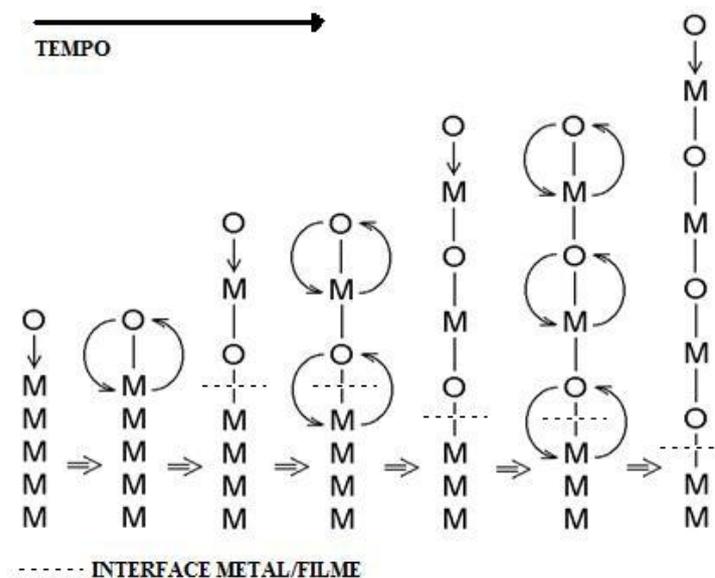


Figura 2.3 - Representação esquemática do processo de intercâmbio coletivo de posições. M – íon metálico e O – íon oxigênio

Considerando-se a probabilidade do movimento iônico de uma posição a outra no retículo, D'Alkaine *et. al.* ^[3] obtiveram a seguinte expressão para a velocidade do processo de intercâmbio coletivo no estado estacionário em função da densidade de corrente:

$$n_f = \frac{V_f W_f}{a.F.\alpha_f} q_f + \frac{1}{f\alpha_f} \ln \left(\frac{i}{i_f^0} \right) \quad (2.5)$$

Onde:

W_f é a energia de ativação para o intercambio de um mol de partículas;

q_f é a densidade de carga de formação do filme (C.cm⁻²).

Como é inviável medir-se a espessura do filme durante o crescimento, utiliza-se a relação volume do filme por unidade de carga, a qual relaciona a espessura do filme formado à densidade de carga necessária para sua formação ^[3]:

$$V_f = \frac{l_f}{q_f} \quad (2.6)$$

Esse modelo, na forma colocada por D'Alkaine *et al.* ^[3, 30], pode ser utilizado para a descrição dos estágios iniciais do crescimento sob condições transientes, dentro da consideração da teoria de filmes contínuos. Ele também é quantitativo, pois permite o cálculo de W_f , i_f^0 e do parâmetro “ a ” durante o crescimento.

2.3 - Modelo Ôhmico

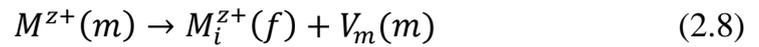
Desenvolvido por D'Alkaine *et. al.*, assume que algumas estruturas de filmes anódicos podem ser consideradas como sendo do tipo gel devido ao seu alto grau de hidratação ^[31, 32]. O modelo Ôhmico propõe que os transportadores de carga são defeitos pontuais recombinantes que se movem através do filme pela ação do campo

elétrico ^[33], resultando em uma relação linear entre o campo elétrico e a densidade de corrente no filme ^[34, 35]:

$$\vec{E} = \rho_f \cdot i \quad (2.7)$$

onde ρ_f é a resistividade iônica do filme.

No início da formação do filme, a passagem de corrente anódica será acompanhada pela injeção de cátions intersticiais (M_i^{z+}) na interface metal/filme e pela formação de (V_c) na interface filme/solução, devido à baixa quantidade de defeitos pontuais no filme pré-existente. Na interface metal/filme, o processo pode ser descrito como:

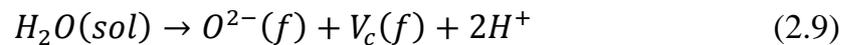


onde:

(m) corresponde a fase metal

(f) é a fase filme

Por outro lado, na interface filme/solução, a passagem de corrente pode ser descrita por:



Onde:

$O^{2-}(f)$ é um ânion no sítio da rede aniônica do filme;

(sol) é a fase solução

A migração desses defeitos (intersticiais e vacâncias) devido ao campo elétrico existente (visto que eles podem ser considerados como carregados) pode gerar uma reação de recombinação de defeitos. A mudança na concentração destes defeitos faz com que ρ_f varie.

Após algum tempo (dependendo da escolha do sistema e das condições experimentais), as vacâncias metálicas irão migrar para a interface metal/filme vindas da interface filme/solução. Entretanto, as vacâncias aniônicas geradas na interface metal/filme irão migrar para a interface filme/solução, conforme ilustrado na Figura 2.4 [35].

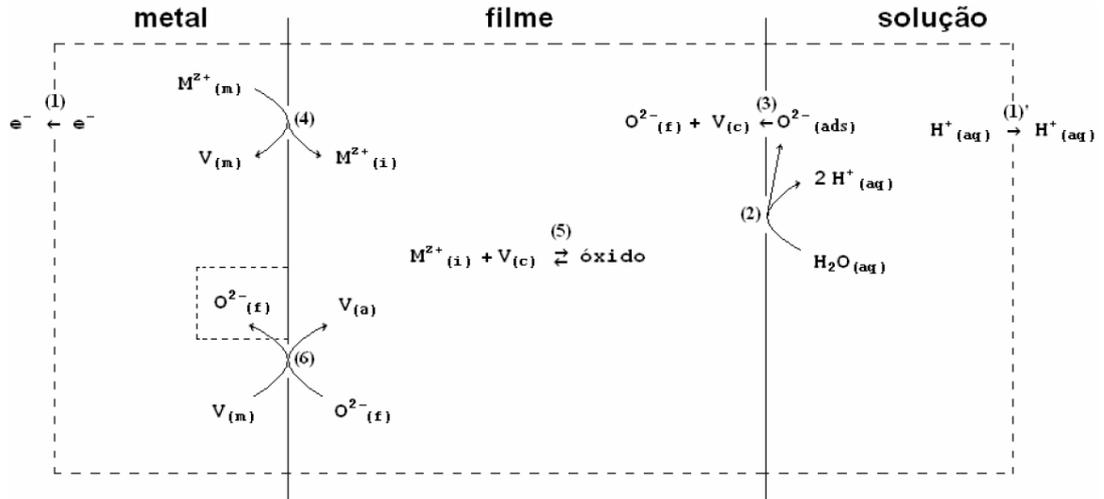


Figura 2.4 - Representação esquemática do movimento dos defeitos pontuais (vacância, íon intersticial e O^{2-}) no sistema metal/filme/solução.

Para o crescimento dos filmes, têm-se uma relação ôhmica de i vs. η_f para qualquer valor de campo elétrico, dadas as características dos filmes durante o transiente:

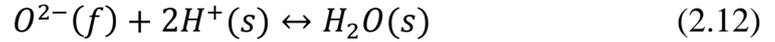
$$\eta_f = \rho_f \cdot l \cdot i = \rho_f V_f q_f \cdot i \quad (2.10)$$

onde $V_f = M_{f,pass} / zF \delta_{f,pass}$; (com $M_{f,pass}$ e $\delta_{f,pass}$ massa molecular e densidade do filme passivo). Considera-se o valor de V_f constante, pois este varia pouco para diferentes óxidos de diferentes metais [14].

No caso da passagem de corrente catódica (redução), ocorre a inversão do campo elétrico através do filme e como consequência, a migração de $M^{z+}(f)$ e do $O^{2-}(f)$ através de $V_c(f)$ e $V_a(f)$ produzidas pela dissolução do filme e pelas reações das interfaces metal/filme:



e na interface filme/solução (ambas em equilíbrio):



Supõe-se que não há recombinação devido aos efeitos:

- i) o aumento na densidade de corrente catódica (i_c) devido ao aumento do potencial negativo;
- ii) a redução na espessura do filme deixa-o em uma situação de filme ultra-fino com o colapso dos defeitos de vacância nas interfaces, gerando um aumento na resistividade iônica do filme.

O modelo Ôhmico não deve ser visto como uma aproximação do modelo de Migração Iônica por saltos, que apresenta uma relação ôhmica no limite de baixos campos ^[28], pois ele estende sua validade também a altos campos.

2.3.1 - Modelo Ôhmico: desenvolvimento das equações ^[2]

Considerando que o filme anódico recobre totalmente a superfície do metal, têm-se duas possíveis situações que descrevem o potencial interno (φ) na interface metal/filme/solução: *i*) a condição do potencial de Flade (onde, na transição ativo/passivo, a densidade de corrente torna-se zero); *ii*) qualquer condição de potencial de crescimento do filme (onde $i \neq 0$). Estas situações estão representadas na Figura 2.5, que apresenta as diferenças de potencial interno ($\Delta\varphi_f$ e nas interfaces metal/filme, $\Delta\varphi_{m/f}$, filme/solução, $\Delta\varphi_{f/s}$) dando origem a E_F ou E . Sobre estas duas condições, é possível definir seus respectivos sobrepotenciais (η).

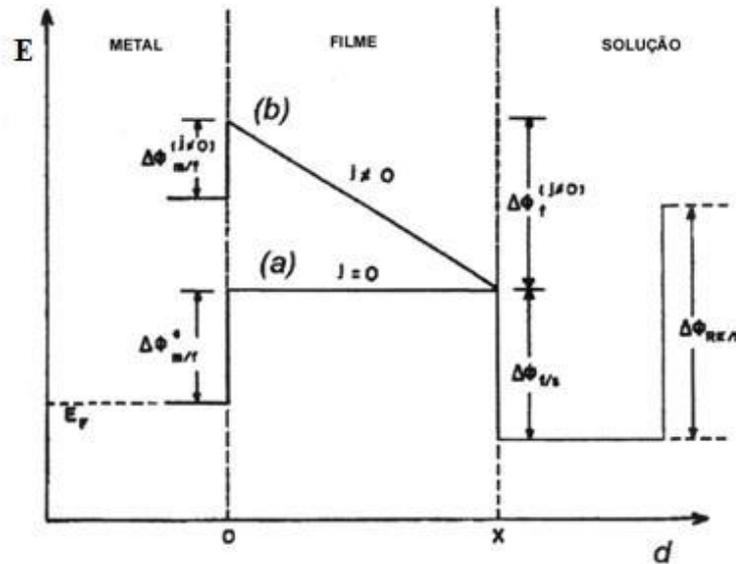


Figura 2.5 - Potencial interno (φ) vs. Posição (d) na interface metal/filme/solução para o caso de filmes contínuos. (a) Para o caso do potencial de Flade ($i = 0$). (b) Para o caso do crescimento do filme sob uma dada i ($i \neq 0$).

Para o sobrepotencial na interface metal/filme ($\eta_{m/f}$), têm-se:

$$\eta_{m/f} = \Delta\varphi_{m/f}(i \neq 0) - \Delta\varphi_{m/f}^e(i = 0) \quad (2.13)$$

Onde $\Delta\varphi_{m/f}^e(i = 0)$ é a diferença de potencial interno na interface metal/filme na condição de equilíbrio (E_F) sem a passagem de corrente.

Na interface metal/filme, a densidade de corrente é proporcional à probabilidade de um íon da estrutura metálica passar para uma posição adjacente no filme, segundo a estatística de Boltzmann ^[3]. Quando a reação reversa pode ser desconsiderada, isto leva à relação de Tafel entre a densidade de corrente e o sobrepotencial ^[3]:

$$\eta_{m/f} = \frac{1}{f\alpha_{m/f}} \ln \frac{i}{i_{m/f}^0} \quad (2.14)$$

onde: $\alpha_{m/f}$ e $i_{m/f}^0$ são respectivamente, o coeficiente de transferência e a densidade de corrente de troca na interface metal filme.

Para o caso do sobrepotencial através do filme:

$$\eta_f = \Delta\varphi_f \quad (2.15)$$

Na Figura 2.5, $\Delta\varphi_{f/s}$ pode ser considerado como sendo constante e independente de i , desde que sejam feitas as suposições: *i*) o sistema analisado corresponda a um óxido; *ii*) as condições experimentais proporcionem uma situação de pH constante na superfície do eletrodo durante o crescimento; *iii*) o filme possua uma baixa solubilidade, sendo possível assim, aplicar-se as equações ^[2].

Sob estas circunstâncias, a expressão geral para a relação entre os sobrepotenciais (η_f e $\eta_{m/f}$), E e E_F é dada por:

$$E = \eta_{m/f} + \eta_f + E_F \quad (2.16)$$

Considerando a relação de Tafel para $i/\eta_{m/f}$ e o comportamento ôhmico para i/η_f , pode-se escrever a seguinte expressão:

$$E = \frac{1}{\alpha_{m/f} \cdot f} \ln \frac{i}{i_{m/f}^0} + \rho_f \cdot V_f \cdot q_f \cdot i + E_F \quad (2.17)$$

O produto $V_f \cdot q_f$ corresponde à espessura do filme (l). Esta espessura é determinada experimentalmente por i e pela velocidade de varredura voltamétrica (v):

$$l = V_f \int_{E_i}^E i \cdot dt + V_f q_0 = \frac{V_f}{v} \int_{E_i}^E i \cdot dE + V_f q_0 \quad (2.18)$$

Onde:

E_i é o potencial inicial da voltametria cíclica com o eletrodo sob uma densidade de corrente catódica inicial ($i_{c,i}$);

i é a densidade de corrente experimental considerada, neste caso, apenas em seu componente anódico

t é o tempo decorrido.

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 ^[36]:

$$q_f = q_v + q_o \quad (2.19)$$

onde q_v é a densidade de carga do filme durante o crescimento/redução voltamétrica, podendo ser calculada por:

$$q_v = \frac{1}{v} \int_{E_i}^E i. dt \quad (2.20)$$

Ainda, q_o é a densidade de carga do filme de óxido previamente existente na superfície do metal, presente no início do crescimento anódico, formado pela exposição do metal ao ar ^[37-40].

Considerando que a carga espacial dentro do filme pode ser descartada quando comparada com as cargas nas interfaces metal/filme e filme/solução (durante o crescimento em alto campo), ϕ irá variar linearmente com a posição dentro do filme. Isto pode ser observado na Fig. 2.5, dando origem a um campo elétrico dentro do filme Sob estas condições:

$$\vec{E} = \frac{\eta_f}{l} = \frac{\eta_f}{v_f q_f} \quad (2.21)$$

Pela equação 2.13 e 2.14:

$$\left(\frac{\partial \eta_{m/f}}{\partial t} \right) = \frac{1}{\alpha_{m/f.f.i}} \left(\frac{\partial i}{\partial t} \right) \quad (2.22)$$

Que se torna zero nas condições de pico de corrente (condição de máximo), porque $\left(\frac{\partial i}{\partial t}\right)$ é zero. Então, da equação 2.16, nas condições de pico:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_p = v = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial t}\right)_p \quad (2.23)$$

Considerando as equações (2.18), (2.21) e (2.23), para condição de pico, segue:

$$\vec{E}_p = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial l}\right)_p = \frac{\left(\frac{\partial \eta_f}{\partial t}\right)_p}{\left(\frac{\partial l}{\partial t}\right)_p} = \frac{v}{v_f i_p} \quad (2.24)$$

Finalmente, das equações (2.21) e (2.24), obtém-se uma expressão geral para as condições de pico, que deve ser cumprida para todos os modelos, descrevendo a relação η_f/i sob esta situação. Essa expressão é:

$$\eta_{f,p} = \frac{v}{i_p} q_{f,p} \quad (2.25)$$

Onde $\eta_{f,p}$ é o sobrepotencial do filme nas condições de pico; i_p é a densidade de corrente de pico e $q_{f,p}$ é a densidade de carga de formação até o pico.

Com esta expressão, é possível calcular a relação entre i_p e o potencial de pico (E_p), corrigida pela queda de sobrepotencial através do filme ($E_p - \eta_{f,p}$). Esta será a expressão geral para a relação $i/(E - \eta_f)$ se a reação na interface metal/filme depender apenas de i .

Da eq. (2.16), verifica-se que:

$$E - \eta_f = \eta_{m/f} + E_F \quad (2.26)$$

Ou, nas condições de pico:

$$E_p - \eta_{f,p} = \eta_{m/f,p} + E_F \quad (2.27)$$

Porém, $\eta_{f,p}$ pode ser calculado a partir da eq. (2.25).

Substituindo a eq. (2.14) na eq. (2.27), obtém-se:

$$E_p - \eta_{f,p} = \frac{1}{f \cdot \alpha_{m/f}} \ln \frac{i_p}{i_{m/f}^0} + E_F \quad (2.28)$$

Rearranjando:

$$E_p - \eta_{f,p} = \frac{1}{f \cdot \alpha_{m/f}} \ln i_p - \frac{1}{f \cdot \alpha_{m/f}} \ln i_{m/f}^0 + E_F \quad (2.29)$$

$$\ln i_p = \alpha_{m/f} \cdot f \cdot (E_p - \eta_{f,p}) + \ln i_{m/f}^0 - \alpha_{m/f} \cdot f \cdot E_F \quad (2.30)$$

Se esta hipótese estiver correta, ao plotar $\ln i_p$ vs. $E_p - \eta_{f,p}$, obtém-se uma representação tipo Tafel, demonstrada na Fig. 2.6^[41]. A partir da inclinação obtida no gráfico, pode-se determinar $\alpha_{m/f}$ e por extrapolação, E_F ^[42] (que também pode ser obtido pelos diagramas de Pourbaix^[43]), e por fim, estabelecer $i_{m/f}^0$.

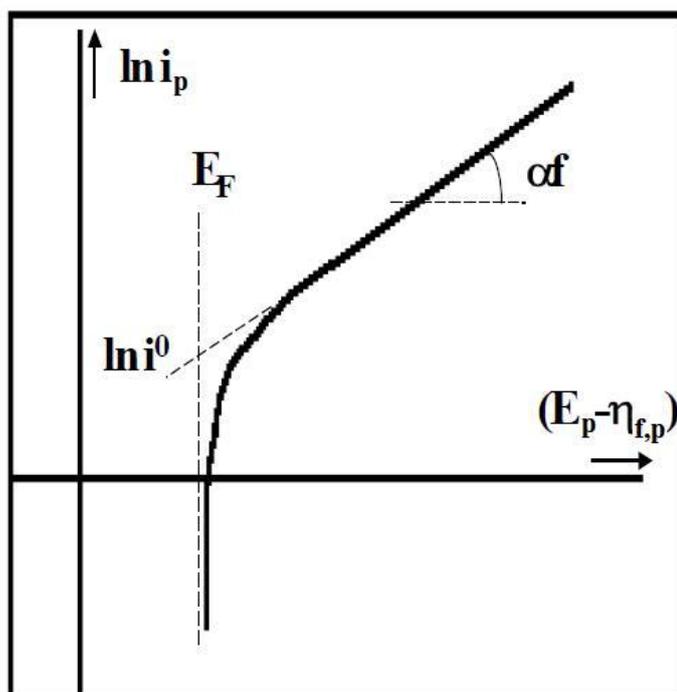


Figura 2.6 - Curva de Tafel: $\ln i_p$ vs. $E_p - \eta_{f,p}$ ($\eta_{f,p}$ calculado pela eq. 2.25); E_F : potencial de Flade; i^0 e α : densidade de corrente de troca e coeficiente de transferência na interface metal/filme, respectivamente; $f = \frac{F}{RT}$.

Derivando-se a Eq. (2.17) em função de E nas condições de pico, onde $(\partial i / \partial E)_p = 0$; e considerando $(\partial \rho_f / \partial E)_p = 0$, obtém-se a relação:

$$i_p = \frac{1}{\rho_f} \frac{v}{V_f i_p} \quad (2.31)$$

A relação $(\partial \rho_f / \partial E)_p = 0$, vem do fato que a densidade de corrente passa por um máximo enquanto a resistividade iônica passa por um mínimo (nas condições de pico $\rho_{f,p}$).

Ao iniciar o crescimento, devido a passagem de corrente, a injeção de defeitos (cátions intersticiais na interface metal/filme e vacâncias catiônicas na interface filme/solução) diminui a resistividade iônica, e conseqüentemente a queda ôhmica no filme, proporcionando um maior aumento da densidade de corrente ^[35]. A concentração dos defeitos cresce até um determinado valor de potencial, no qual a

velocidade da reação de recombinação destes defeitos supera a velocidade de injeção dos mesmos, atingindo um máximo e começando a diminuir ^[35].

Considerando a diferença de potencial entre a relação i/E experimental durante a voltametria cíclica e da relação $i/(E - \eta_f)$ na interface metal/filme, calculada pela Eq. (2.25) para cada i , o sobrepotencial do filme é determinado para cada potencial durante o experimento voltamétrico (ilustrado na Fig. 2.7). Como consequência, a partir deste último dado, é possível calcular ρ_f para cada potencial durante a voltametria cíclica, usando a expressão do sobrepotencial através do filme (Eq. 2.10). Isto demonstra que a resistividade passa por um mínimo, como proposto anteriormente.

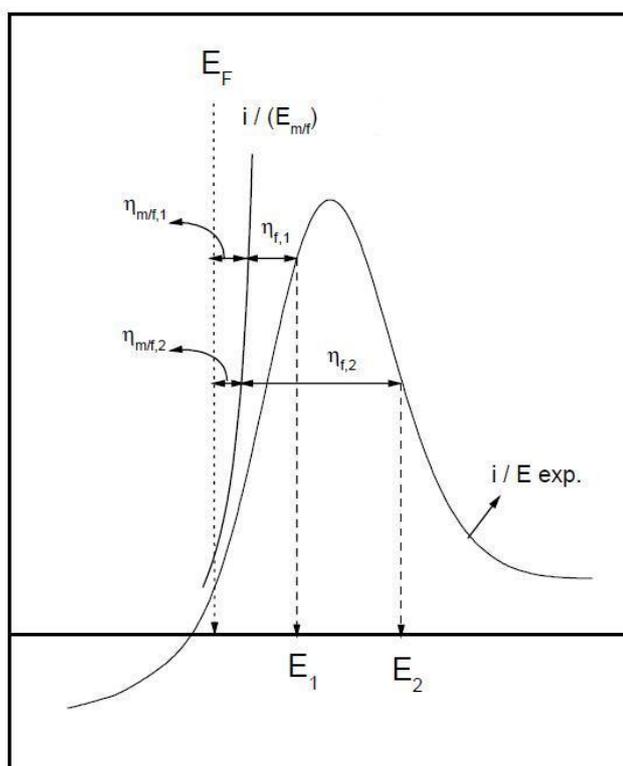


Figura 2.7 - Representação esquemática dos resultados voltamétricos i/E juntamente com a representação esquemática da Eq. (2.17). O potencial de Flade (E_F) também está indicado. Para um dado E e sua correspondente i , cada $\eta_{m,f}$ e η_f estão respectivamente indicados.

Para o cálculo da carga catódica, deve-se realizar a varredura de potencial até valores onde haja apenas a reação de hidrogênio, podendo-se considerar que a reação de redução do filme anódico tenha terminado completamente.

Após obter a curva da reação de redução do hidrogênio, deve-se buscar uma relação logarítmica empírica desta curva e realizar-se a extrapolação desta na zona onde está se reduzindo o filme. Com isto, pode-se separar a contribuição da corrente de redução do hidrogênio com a corrente de redução do filme em estudo.

A densidade de carga catódica total (q_c) é obtida por:

$$q_c = \frac{1}{v} \int_{E_{i=0}}^{-\infty} i_c dE \quad (2.32)$$

Onde:

i_c é a densidade de corrente catódica do processo de redução, já tendo descontado a contribuição da reação de evolução de hidrogênio.

$E_{i=0}$ é o potencial onde a densidade de corrente é zero.

O cálculo da q_c deve começar no início do processo catódico, desconsiderando-se qualquer intervalo de corrente anódica no início do transiente.

Para o processo de redução, é importante ressaltar que o modelo aplica-se sobre o filme que permanece sobre o eletrodo - densidade de carga remanescente (q_{rem}) - e não sobre o que foi reduzido. A q_{rem} deve ser calculada pela diferença entre q_c e a carga reduzida até determinado potencial do transiente voltamétrico (definido pelo limite superior da integral abaixo):

$$q_{rem} = q_c - \frac{1}{v} \int_{E_{i=0}}^{E_x} i_c dE \quad (2.33)$$

Onde E_x é o potencial até o qual se quer calcular a carga.

Quando se estuda a cinética de passivação de um sistema, aplicam-se os modelos sobre as interfaces m/f , f/s e através do filme. Na redução, deve-se utilizar a carga remanescente, pois ela representa realmente o filme que restou sobre o metal, já tendo descontado o filme que se rompeu durante a inversão da polarização e o filme que foi reduzido.

2.3.2 – Representação adimensional para Transientes Voltamétricos ^[5].

Uma das formas de se verificar a validade e aplicação das equações do modelo Ôhmico no sistema em estudo é através da adimensionalização das equações.

As equações adimensionais são obtidas das equações diferenciais gerais do modelo. Elas permitem reduzir os resultados dos transientes galvanostáticos e voltamétricos à uma única curva geral. Isto é realizado para diferentes velocidades de varredura (no caso voltamétrico) e para diferentes densidades de corrente (no caso galvanostático) através do desenvolvimento de suas equações adimensionais correspondentes.

As equações diferenciais são baseadas na relação corrente/sobrepotencial dada pelo modelo Ôhmico para o transporte iônico através do filme e pela relação de Tafel para a interface metal/filme.

Fazendo a derivada da eq. (2.17) com respeito a q_f têm-se:

$$\frac{1}{\alpha_{m/f} \cdot f \cdot v} \cdot \frac{di}{dq_f} = \frac{B(q_f)}{D(q_f)} \quad (2.34)$$

Onde B e D são parâmetros adimensionais, dependem apenas de q_f e são definidos como:

$$D(q_f) = 1 + \alpha_{m/f} \cdot f \cdot \rho_f \cdot V_f \cdot q_f \quad (2.35)$$

$$B(q_f) = 1 - \frac{\rho_f \cdot V_f \cdot i^2}{v} - \frac{V_f q_f i^2}{v} \cdot \frac{\partial \rho_f}{\partial q_f} \quad (2.36)$$

Estes parâmetros podem ser calculados para qualquer q_f .

Pela integração da eq. (2.34), iniciando no pico da curva potenciodinâmica i/E , obtém-se:

$$\frac{i-i_p}{q_{f,p} \cdot \alpha_{m/f} \cdot f \cdot \nu} = \Gamma \left[\frac{q_f - q_{f,p}}{q_{f,p}} \right] \quad (2.37)$$

Onde $\Gamma \left[\frac{q_f - q_{f,p}}{q_{f,p}} \right]$ é uma função adimensional que depende apenas do valor de $(q_f - q_{f,p})/q_{f,p}$, e é dada por:

$$\Gamma \left[\frac{q_f - q_{f,p}}{q_{f,p}} \right] = \int_0^{\frac{q_f - q_{f,p}}{q_{f,p}}} \frac{B(q_f)}{D(q_f)} d \left[\frac{q_f - q_{f,p}}{q_{f,p}} \right] \quad (2.38)$$

Uma expressão adimensional geral pode ser derivada da eq. (2.37):

$$\frac{i}{i_p} = 1 + \left\{ \left(\frac{q_{f,p} \cdot \alpha_{m/f} \cdot f \cdot \nu}{i_p} \right) \cdot \Gamma \left[\frac{q_f - q_{f,p}}{q_{f,p}} \right] \right\} \quad (2.39)$$

que, se o sistema estudado puder ser representado pelo modelo Ôhmico, ao se plotar i/i_p vs. $(q_f - q_{f,p})/q_{f,p}$, se obtém apenas uma curva para todos os crescimentos voltamétricos, independente de ν .

3. Estudo de filmes passivos

Segundo D'Alkaine ^[41], a formação de óxidos sobre metais não vai acompanhada de nucleação. A própria preparação do eletrodo, passando pelo estágio em que ele se encontra em contato com o ar e a umidade da atmosfera, pode promover a formação de núcleos de óxido capazes de tornar desnecessário o fenômeno de nucleação durante o crescimento eletroquímico. Já no caso de metais não nobres, ocorre o crescimento de um filme parcial ou totalmente insolúvel, formado pelo cátion metálico e um ânion da solução de imersão (PbSO_4 sobre Pb, CuSCN sobre Cu, etc), ocorrendo nos transientes o fenômeno de nucleação.

D'Alkaine *et al.* ^[44, 45] estudaram a influência do pré-tratamento superficial nos processos de nucleação de filmes de passivação de chumbo ^[44] e de uma liga de chumbo ^[45] em meio de ácido sulfúrico pelo método voltamétrico baseado na proposta de Fletcher ^[46]. Os autores realizaram polimento mecânico para tratamento do eletrodo e compararam com posterior imersão em acetato de amônio saturado. Eles observaram que em ambos os sistemas, os diferentes pré-tratamentos não afetam o processo de nucleação e crescimento do filme. Outro fato importante observado nestes trabalhos foi de que, durante a redução do filme formado se produz previamente sua dirupção parcial, a carga de oxidação não é totalmente recuperada e nas voltametrias subseqüentes, sem pré-tratamento, não se detecta o fenômeno de nucleação do PbSO_4 . É demonstrado que ao introduzir uma etapa intermediária entre as voltametrias, com um potencial que promova desprendimento de bolhas de hidrogênio, o fenômeno de nucleação é detectado novamente na voltametria subseqüente.

Durante o crescimento do filme, poderá ocorrer a ruptura deste ^[47-49]. Tal ruptura é ocasionada pela ausência de uma força denominada de eletrostrição, produzida pela ação do campo elétrico dentro do filme ^[49-52], sendo responsável por manter a estrutura deste unida, devido à uma restrição do volume do filme. Quando a espessura do filme aumenta, o campo elétrico diminui e junto com ele diminui também a densidade de corrente através deste. O filme cresce até um estágio em que se rompe, pois o valor do campo elétrico cai abaixo de um valor crítico ^[47], ou simplesmente, a

densidade de corrente torna-se baixa o suficiente para que a eletrostrição não mantenha mais a estrutura do filme, ocasionando o rompimento ^[49-51].

Quando o alto campo é reduzido, invertido ou interrompido, as forças de dirupção, que são produzidas devido ao fato de que o volume molar parcial do filme é, geralmente, maior do que do metal, se tornam maiores que as forças eletrostrictivas ^[41]. Com a ruptura da parte mais externa do filme, a espessura deste diminui, aumentando novamente o campo elétrico e conseqüentemente a densidade de corrente e o efeito da eletrostrição ^[49, 50, 52, 53].

Albani *et al.* ^[54] demonstraram o processo de dirupção combinando voltametrias cíclicas e medidas elipsométricas do Fe em meio alcalino.

D'Alkaine *et al.*, em seus trabalhos ^[44, 45, 47, 52, 55-57], mostraram que o processo de dirupção é observado em casos voltamétricos de crescimento e redução de filmes sobre chumbo, zinco e cádmio. Observaram, no caso do chumbo e do cádmio, que a carga de formação nem sempre é totalmente recuperada, levando a um processo irreversível para o caso de altas velocidades de varredura catódica (v_c) e um processo reversível (recuperação total da carga anódica) para baixas v_c . Já no caso do zinco, foi observado que nunca se recupera totalmente a carga aplicada durante o crescimento do filme, mesmo a baixas v_c .

4. . Materiais, métodos e procedimento experimental

4.1 - Célula Eletroquímica

A cela de vidro utilizada em todos os experimentos foi do tipo EG&G PARC, com capacidade de 150 ml de solução.

Esta cela, antes de cada medida, foi lavada com solução sulfonítrica, seguida de várias lavagens com água destilada, secagem e posterior lavagem com a solução de trabalho.

4.2 - Eletrodo de trabalho (ET)

O eletrodo de trabalho utilizado foi um cilindro de chumbo (Aldrich 99,9999%) embutido em resina epóxi (Araldite[®] cura lenta), deixando-se uma área geométrica circular basal exposta (A_g) de 0,28 cm². O diâmetro do cilindro de Pb era de 0,60 cm.

O tratamento ao qual o ET foi submetido, previamente, consistiu de um polimento em lixa d'água granulação 1200 (papel abrasivo da 3M do Brasil). O polimento foi realizado com movimentos circular e com auxílio de água destilada e secado com papel absorvente.

4.3 - Eletrodo de Referência (ER)

O eletrodo de referência utilizado foi o Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M cujo potencial reversível, com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (E_{ENH}), é de 0,612 V ^[58].

A Figura 4.1 mostra esquematicamente o eletrodo de referência.

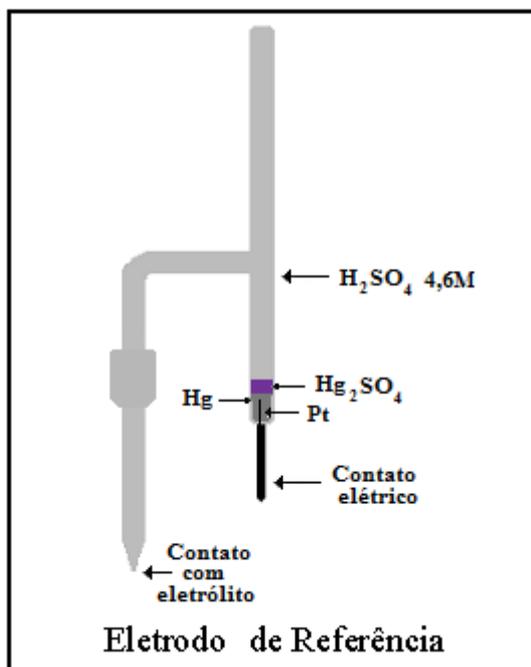


Figura 4.1 - Representação esquemática do eletrodo de referência (ER) Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M.

4.4 - Contra Eletrodo (CE)

Utilizou-se, como contra eletrodo, uma chapa de Pb, da qual foram imersos 25 cm² na solução de trabalho.

Para cada medida, o ET foi introduzido polarizado catodicamente com o auxílio de um eletrodo auxiliar (quarto eletrodo), o qual consistiu de uma haste de Pb.

Tanto o CE e o eletrodo auxiliar foram lixados e lavados entre cada série de medidas, para a retirada dos possíveis óxidos e sulfatos que se formaram na superfície do metal.

4.5 - Solução de Trabalho

A solução de trabalho utilizada foi H₂SO₄ 4,6 M, preparada com H₂SO₄ Merck e água deionizada/destilada.

A escolha desta solução de trabalho se deve ao fato de ela possibilitar pouca variação de pH (solução com alta concentração de íons H⁺), principalmente na

interface filme/solução. Visto que este é um requisito básico para que esta interface não se polarize durante o crescimento do filme ^[3, 12] e não devendo ocorrer mudanças no potencial da interface filme/solução.

4.6 - Equipamentos

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas à temperatura ambiente utilizando um potenciostato/galvanostato PAR EG&G Modelo 283 e como interface para aquisição de dados, os *software's* Power Suite 2.58 e CORRWARE.

O tratamento dos dados foi realizado utilizando o *software* OriginPro 7.0.

4.7 - Técnica Experimental

A célula eletroquímica foi composta pela solução de trabalho, eletrodo de referência, contra eletrodo e eletrodo auxiliar. O ET e o eletrodo auxiliar foram ligados em série, sendo o primeiro permanecendo, inicialmente, fora do sistema.

A utilização do eletrodo auxiliar teve a finalidade de não se deixar o eletrodo de trabalho na situação de potencial livre de corrosão, onde pode-se crescer algum filme. Logo após a imersão do ET no sistema, o eletrodo auxiliar é desconectado.

Para garantir a estabilidade do ER utilizado, foi verificado o potencial do mesmo em relação a outro ER, no início e ao final de cada ciclo de medidas.

O polimento do ET (como descrito em 4.2) foi realizado de forma uniforme, visando manter as mesmas condições iniciais do sistema, visto que a rugosidade do eletrodo depende, em parte, destas condições de polimento ^[8].

Após o polimento e a lavagem com água, o contato da superfície ativa do eletrodo com o ar, antes da imersão na solução eletrolítica, é o suficiente para a formação de uma camada inicial de óxido na superfície do mesmo, a qual não é reduzida no potencial inicial das medidas ^[36, 38-40], justificando a aplicação dos modelos de crescimento de filmes contínuos.

Como já demonstrado em vários trabalhos [1, 7, 8, 36, 37, 44, 45, 56, 57], além da imersão do eletrodo de trabalho já polarizado catodicamente, buscou-se implementar novas etapas de pré-tratamentos e reativação para a obtenção de maior reprodutibilidade nas medidas, sem a retirada do ET da solução, o que será demonstrado a seguir.

A metodologia para este trabalho foi dividida em três etapas:

1) Reprodutibilidade na varredura anódico/catódico:

Polimento; lavagem com água destilada; secagem com papel absorvente; imersão na solução de trabalho com o eletrodo polarizado (com o auxílio do eletrodo auxiliar) a um potencial catódico inicial ($E_{c,i}$) de -1,4 V durante 5 minutos; elevação para o potencial de -1,2 V (igual ao potencial inicial E_i da varredura anódica) até alcançar a densidade de corrente catódica inicial ($i_{c,i}$) de $-0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$, na qual se inicia, então, a varredura voltamétrica entre os intervalos de potencial: potencial inicial $E_i = -1,20 \text{ V}$; primeira inversão do potencial voltamétrico $E_\lambda = -0,70 \text{ V}$; segunda inversão do potencial voltamétrico $E_{-\lambda} = -1,60 \text{ V}$; potencial final $E_f = -1,20 \text{ V}$ em determinada velocidade de varredura de potencial.

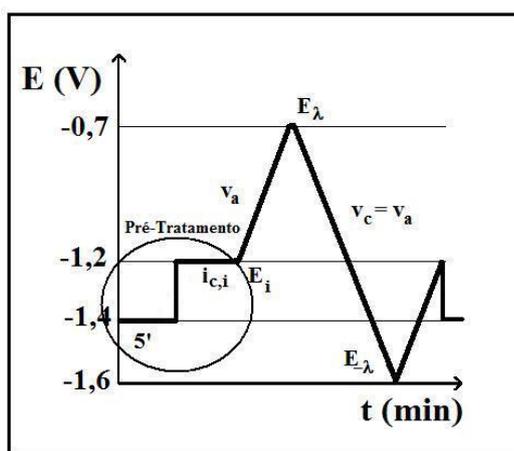


Figura 4.2 - Programa de potenciais utilizado na etapa de reprodutibilidade, indicando o tempo de permanência em $E_{c,i}$ (5 minutos), etapa para obtenção de $i_{c,i}$ ($-0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$), varreduras anódica e catódica (v_a e v_c) e o conjuntos de etapas que compõem o Pré-Tratamento.

A partir deste ponto, o conjunto das etapas iniciais de 5 minutos do $E_{c,i}$ e do potencial de -1,2 V (até o alcance da $i_{c,i}$) serão chamadas de uma única etapa, o pré-tratamento.

Nos três casos, ao término da varredura de potencial, realizou-se novamente o pré-tratamento já definido, retomando-se as medidas a partir do ponto do qual se inicia a varredura anódica, sem retirar o eletrodo da solução (em nenhum momento, despolarizando a cela). A fim de evitar confusão na nomenclatura das etapas, o pré-tratamento entre as medidas será chamado de etapa de reativação do eletrodo, ou simplesmente reativação.

A obtenção de uma $i_{c,i}$ uniforme é de fundamental importância, pois obtém-se, supostamente, sempre a mesma condição superficial inicial. Visto que o fluxo de corrente, através do eletrodo, para altas densidades de corrente é devido ao gradiente de potencial, considera-se que, com a uniformidade de $i_{c,i}$ e um E_i , está sendo fixada sempre uma mesma situação inicial ^[8].

A Figura 4.3 mostra um conjunto de vinte transientes voltamétricos consecutivos do sistema em estudo, com o pré-tratamento antes do primeiro transiente e sem a etapa de reativação. Estas medidas foram realizadas sem a retirada do eletrodo de trabalho da solução. Todos os transientes possuíram os mesmos parâmetros:

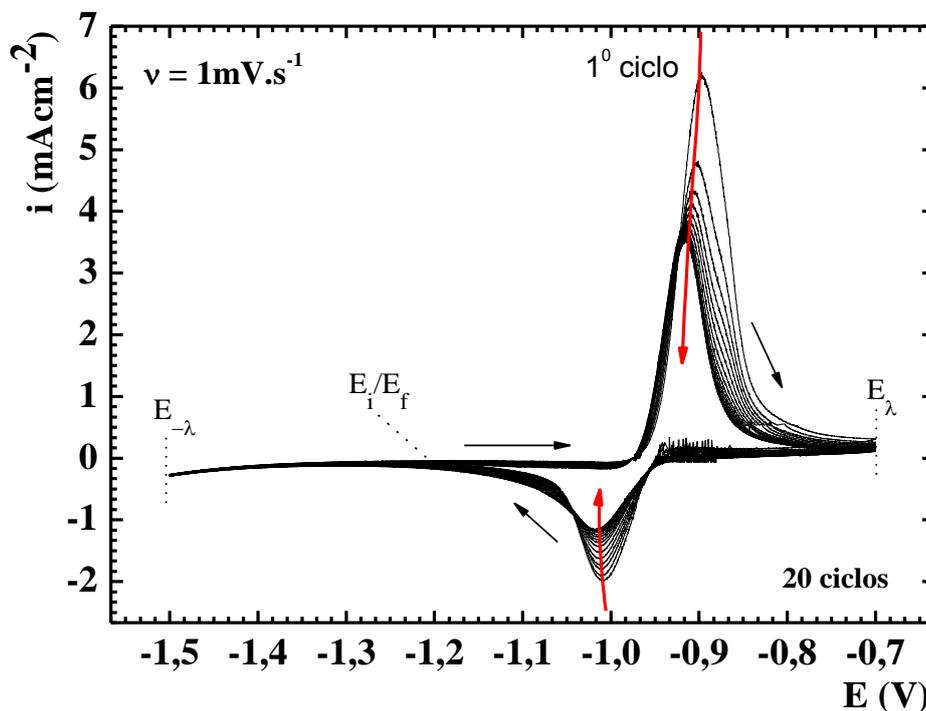


Figura 4.3 - Voltametria anódico/catódico de Pb em solução de H_2SO_4 4,6 M. $E_i = -1,20$ V; $E_\lambda = -0,70$ V; $E_{-\lambda} = -1,50$ V; $E_f = -1,20$ V. $\nu = 1$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. (vinte transientes voltamétricos consecutivos com pré-tratamento somente antes do primeiro transiente).

Na figura anterior, observa-se o decréscimo na amplitude das densidades de corrente de pico anódica ($i_{p,a}$) e catódica ($i_{p,c}$). Esta queda pode ser relacionada com a não redução de todo o filme formado (q_{rem}) durante o ciclo voltamétrico, o que implica que após cada ciclo obtém-se uma nova superfície com diferente morfologia e diferente área superficial, conseqüentemente, uma diferente densidade de corrente.

Após uma série de medidas, observou-se que realizando a reativação entre cada transiente voltamétrico (anódico + catódico) e desconsiderando o conjunto das cinco primeiras medidas (que foram consideradas como parte do pré-tratamento) ^[4], obteve-se uma reprodutibilidade nos valores de corrente pico com dispersão de aproximadamente 5%. Isto pode ser observado nas Figuras 4.4 e 4.5, que representam treze ciclos reprodutíveis, em duas velocidades de varredura, $\nu = 1$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $\nu = 50$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

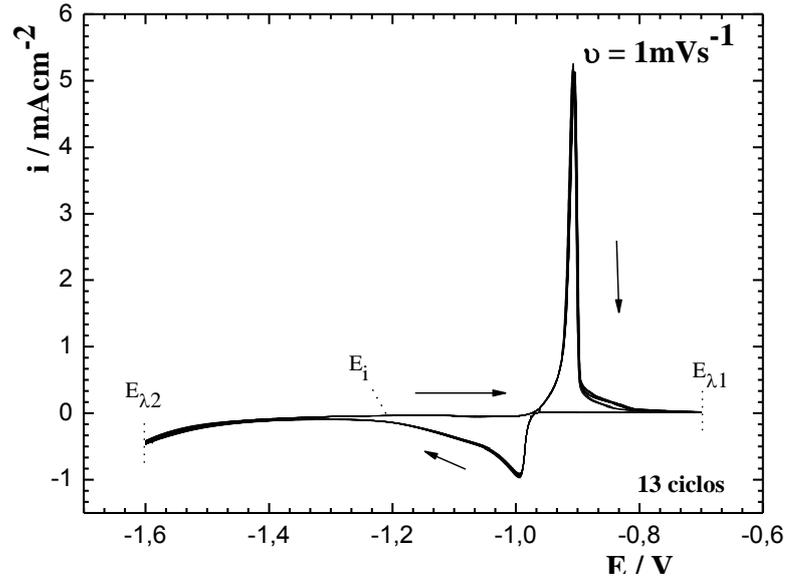


Figura 4.4 Voltametria anódico/catódica de Pb em solução de H_2SO_4 4,6 M. $E_i = -1,20$ V; $E_\lambda = -0,70$ V; $E_{\lambda} = -1,60$ V; $E_f = -1,20$ V. $\nu = 1$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. (treze ciclos intercalados com a etapa de reativação, sem a retirada do eletrodo da solução).

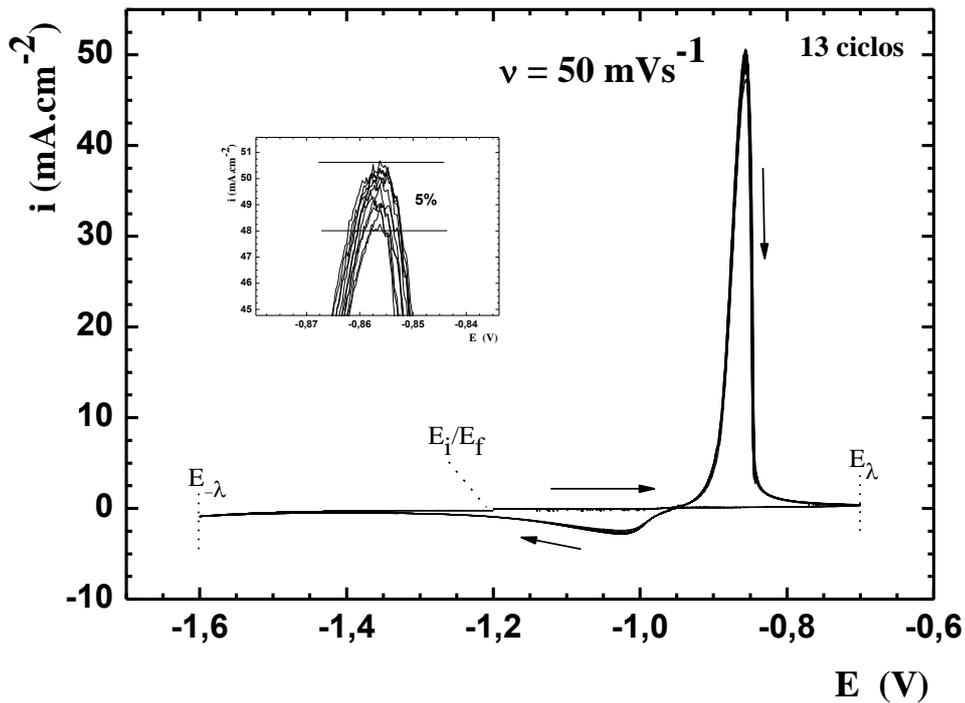


Figura 4.5 - Voltametria anódico/catódica de Pb em solução de H_2SO_4 4,6 M. $E_i = -1,20$ V; $E_\lambda = -0,70$ V; $E_{\lambda} = -1,60$ V; $E_f = -1,20$ V. $\nu = 50$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. (treze ciclos intercalados com a etapa de reativação, sem a retirada do eletrodo da solução). Ampliado a região de pico anódico.

2) Estudo do crescimento do filme passivo

Polimento; lavagem com água destilada; secagem com papel absorvente; imersão na solução de trabalho com o eletrodo polarizado; realização do pré-tratamento; varredura de potencial entre os intervalos $E_i = -1,20$ V; $E_\lambda = -0,70$ V; $E_{-\lambda} = -1,60$ V; $E_f = -1,2$ V com ν variando aleatoriamente entre $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ e 500 mV.s^{-1} (com reativação entre cada ciclo).

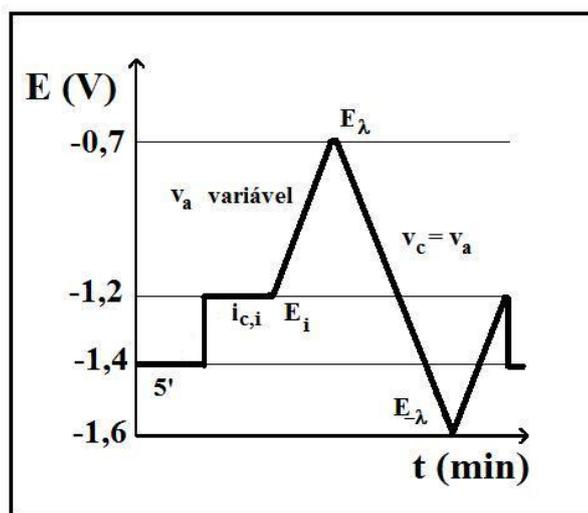


Figura 4.6 - Programa de potenciais utilizado na etapa de crescimento dos filmes. Indicado o tempo de permanência em $E_{c,i} = -1,4$ V (5 minutos), etapa para obtenção de $i_{c,i} = -0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$ no potencial $-1,2$ V, varredura de potencial (ν_a e ν_c) entre os intervalos $E_i = -1,20$ V; $E_\lambda = -0,70$ V; $E_{-\lambda} = -1,60$ V; $E_f = -1,2$ V; retornando sempre a $E_{c,i}$.

Foi realizado um conjunto de 17 velocidades de varredura, no intervalo entre $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ e 500 mV.s^{-1} , conforme indicado na Tabela 4.1:

Tabela 4.1: Velocidades de varredura utilizadas nas medidas de oxidação e redução do filmes passivos.

Vel varr /	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0	25,0	50,0	75,0	100,0
mV/s	150,0	200,00	250,0	300,0	350,0	400,0	450,0	500,0	

As velocidades de varredura foram executadas de maneira aleatória, não induzindo a nenhuma seqüência lógica entre elas, para não influenciar nos resultados obtidos.

3) Estudo da redução do filme passivo

Polimento; lavagem com água destilada; secagem com papel absorvente; imersão na solução de trabalho com o eletrodo polarizado; realização do pré-tratamento; varredura anódica entre os intervalos de potencial $E_i = -1,20$ V e $E_\lambda = -0,70$ V sempre com $\nu = 50$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; crescimento potencioestático do filme, em $-0,70$ V por 5 minutos; varredura catódica entre os intervalos de potencial $E_\lambda = -0,70$ V e $E_{-\lambda} = -1,60$ V e retornando até $E_i = -1,20$ V, ambos com ν variando aleatoriamente entre $0,1$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

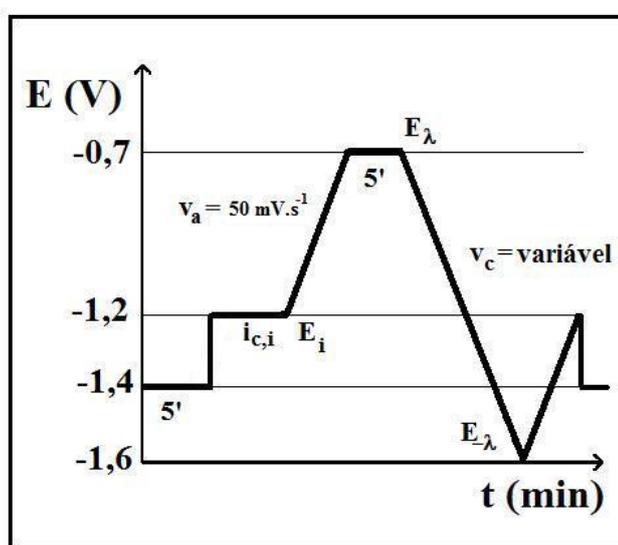


Figura 4.7 - Programa de potenciais utilizado na etapa de redução dos filmes. Indicado o tempo de permanência em $E_{c,i} = -1,4$ V (5 minutos), etapa para obtenção de $i_{c,i} = -0,025$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ no potencial $-1,2$ V, varredura anódica (ν_a) entre $E_i = -1,20$ V; $E_\lambda = -0,70$ V a 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; tempo de crescimento potencioestático do filme (5 minutos), varredura catódica (ν_c) entre $E_\lambda = -1,60$ V; $E_f = -1,2$ V com velocidades variadas entre $0,1$ e 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; retornando sempre a $E_{c,i}$.

Os estudos do processo de redução de filmes passivantes sobre o chumbo, além de exigirem reprodutibilidade nas curvas i vs. E , requerem ainda, que estes filmes sejam sempre formados nas mesmas condições de velocidade de varredura anódica e crescimento potencioestático.

Com relação às varreduras anódicas, estas foram iniciadas sempre dos mesmos potenciais iniciais adotados nos estudos do processo de oxidação (item 2, capítulo 4.7) e foram sempre realizadas a uma velocidade relativamente baixa (50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), com o objetivo de obter filmes passivantes bem formados e com uma boa reprodutibilidade.

Com relação ao tempo de crescimento potencioestático, adotou-se 5 minutos no potencial de inversão da varredura (-0,7 V) como indicado em outros trabalhos [4, 44, 45, 55, 56, 57]. Este tempo foi o suficiente para a obtenção de uma baixa densidade de corrente ($15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), o que indica que a formação do filme está praticamente completa.

Os filmes formados praticamente nas mesmas condições foram então estudados variando-se a velocidade de varredura de potencial no sentido catódico entre 0,1 e 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, como citados anteriormente.

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das medidas realizadas no sistema do metal chumbo (Pb) em solução de H_2SO_4 4,6 M.

No primeiro item (5.1) será abordada a oxidação do chumbo com a formação do filme de sulfato de chumbo. Em seguida, no item 5.2, será abordada a redução do filme passivo de sulfato de chumbo formado sobre o eletrodo de chumbo.

5.1 – Oxidação do chumbo

Na Figura 5.1 está apresentado um transiente voltamétrico típico do chumbo em H_2SO_4 4,6 M, onde estão indicados os parâmetros de pico: densidade de corrente (i_p), densidade de carga voltamétrica anódica ($q_{\text{volt,a,p}}$) e potencial (E_p) e os potenciais inicial e de inversão do transiente voltamétrico (E_i , E_λ e $E_{-\lambda}$ respectivamente).

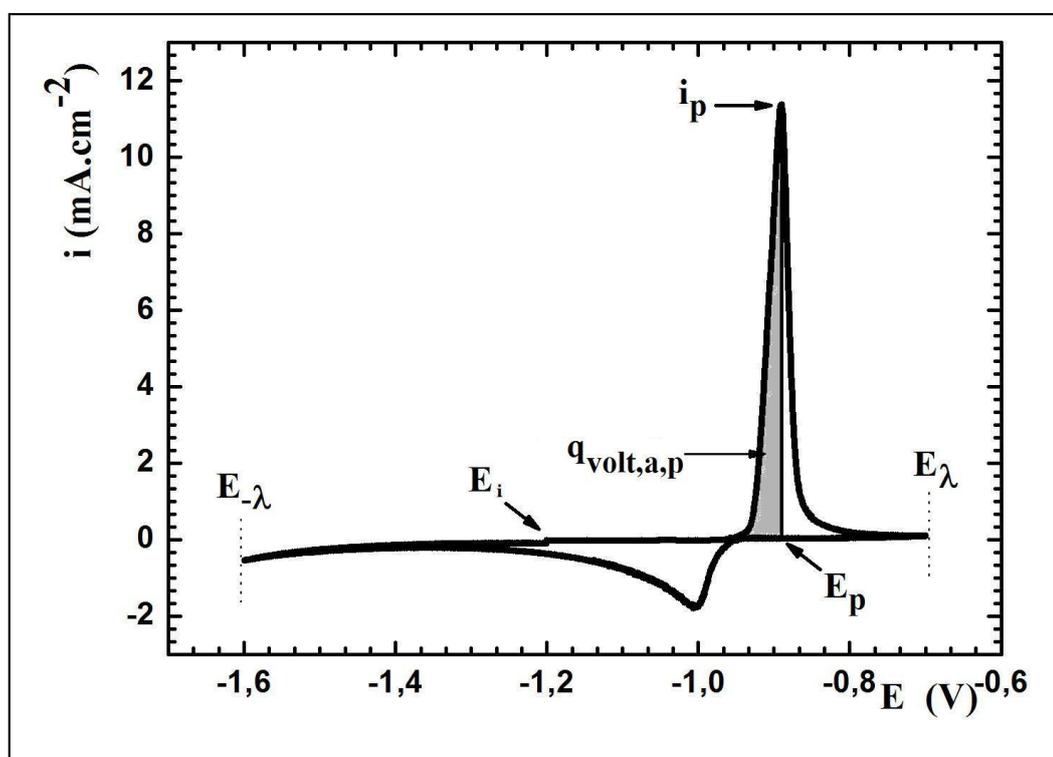


Figura 5.1 - Transiente voltamétrico típico do chumbo em H_2SO_4 4,6 M. Velocidade de varredura = $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. $E_i = -1,2 \text{ V}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$, $E_{-\lambda} = -1,6 \text{ V}$. E vs ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. $A_g = 0,28 \text{ cm}^2$.

A Figura 5.2 apresenta um transiente voltamétrico na região do PbSO_4 sobre o Pb, para diferentes ν .

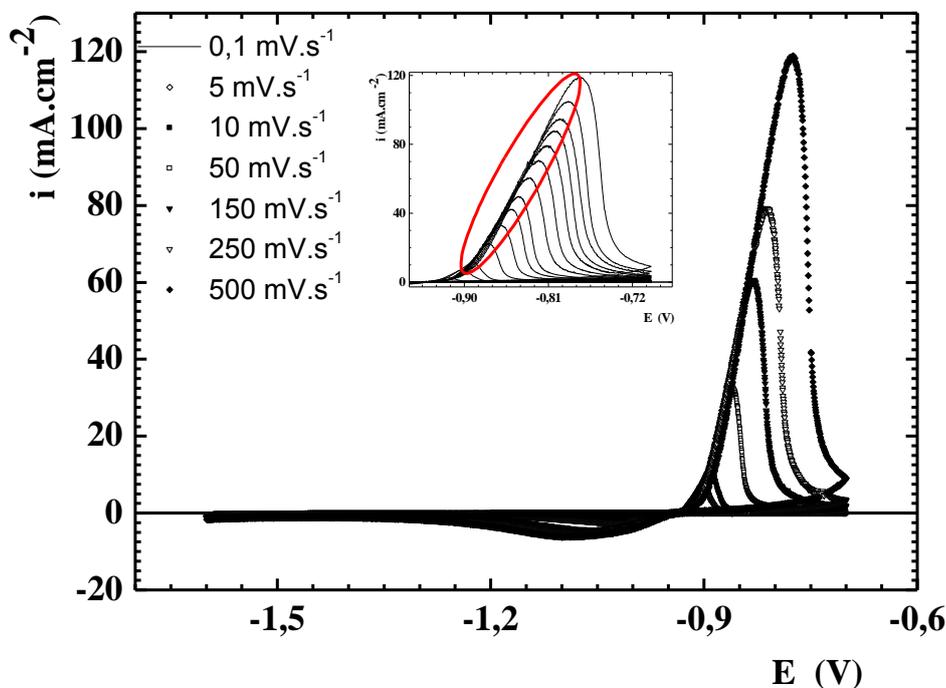


Figura 5.2 - Varredura anódica/catódica do eletrodo de Pb em solução de H_2SO_4 4,6 M. $E_i = -1,2$ V, $E_\lambda = -0,7$ V, $E_{-\lambda} = -1,6$ V. Diferentes ν indicadas na Figura. E vs ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. Em destaque, todas as medidas da variação da velocidade de varredura anódica entre $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ à 500 mV.s^{-1} .

Pode-se observar uma superposição anódica, com deslocamento uniforme e linear dos parâmetros de pico anódico (densidade de corrente e potencial) para valores mais positivos com o aumento da velocidade de varredura (indicados pelo círculo vermelho).

Quando se cresce o filme a uma velocidade de varredura bem lenta, há tempo de ocorrerem as recombinações dos defeitos injetados durante o transiente, resultando em um filme com uma resistividade específica maior, dificultando a passagem de corrente. Já com o aumento da velocidade de varredura, o filme tem menos tempo para recombinação dos defeitos, resultando em um filme com uma baixa resistividade específica, possibilitando maior passagem de corrente.

Integrando a parte anódica da voltametria (desde o início do transiente com densidade de corrente anódica) até o pico de potencial, obtemos a densidade de carga voltamétrica anódica até o pico. A Figura 5.3 apresenta o comportamento desta carga, envolvida na formação do filme superficial, para as diferentes velocidades de varredura.

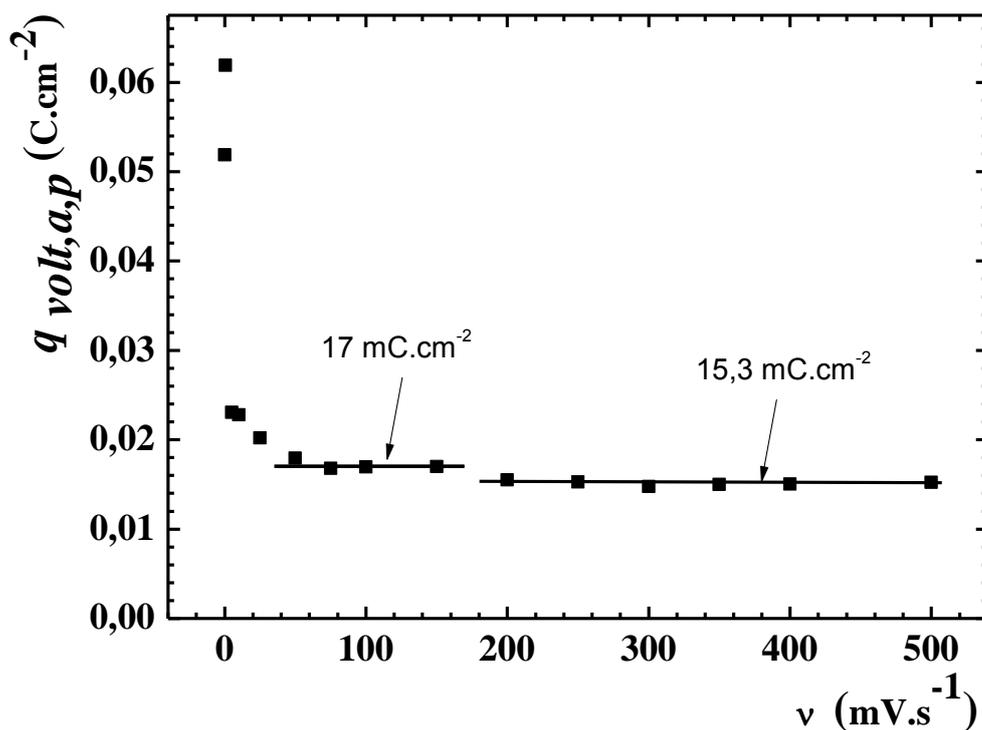


Figura 5.3 - Carga voltamétrica até o pico anódico em função da velocidade de varredura, referente à oxidação do chumbo em ácido sulfúrico 4,6 M, entre $-1,2\text{ V}$ e $-0,7\text{ V}$. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M.

Observa-se que $q_{volt,a,p}$ diminui abruptamente com o aumento de v até atingir um patamar de $17,0\text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ em torno de $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, onde há uma queda e a formação de um novo patamar em $15,3\text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ a partir de $v = 200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. O sistema atinge um estado estacionário nas condições de pico, em relação aos parâmetros que descrevem as características do filme, verificado por este valor de carga constante. Isto indica que, em altas velocidades, o envelhecimento do filme, ou seja, sua espessura, não depende expressivamente de v .

Na Figura 5.4, os valores da densidade de corrente anódica (i_a) são plotados contra suas respectivas densidades de carga ($q_{volt,a}$), calculadas por integração durante o transiente voltamétrico.

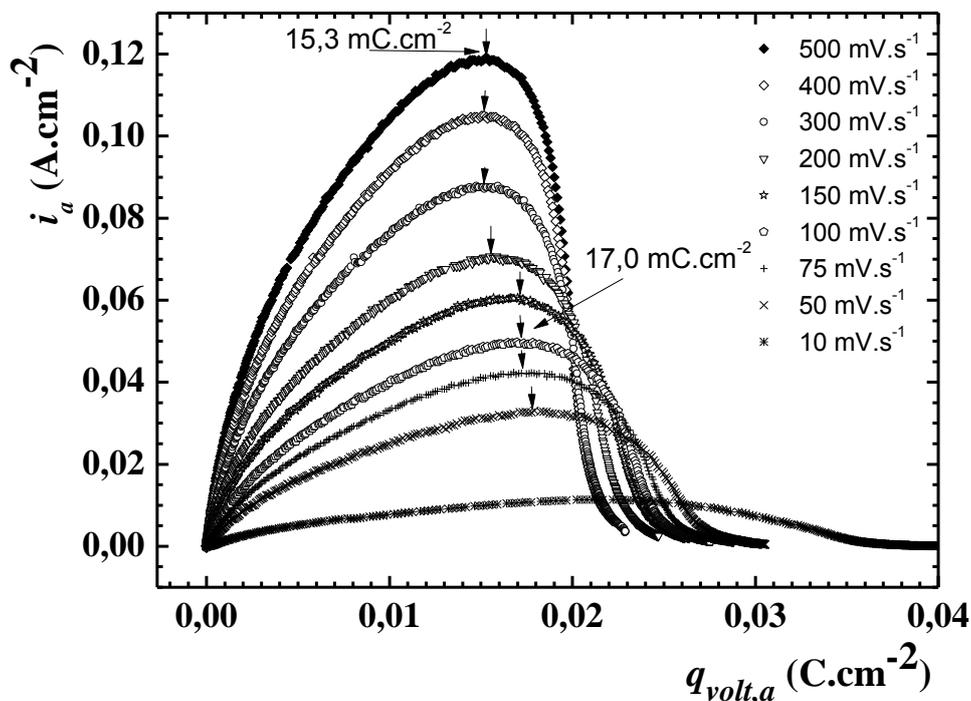


Figura 5.4 - Densidade de corrente anódica (i_a) vs. densidade de carga voltamétrica anódica ($q_{volt,a}$) para crescimento voltamétrico de $PbSO_4$ em Pb nas ν indicadas na Figura. Solução de ácido sulfúrico 4,6 M. ER - $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4,6 M. As setas indicam a condição de pico voltamétrico.

A partir da Figura 5.4, é possível ver claramente que para altas ν (a partir de 200 mV.s^{-1}), a forma da curva de i praticamente não varia com ν , exceto na altura, indicando que o sistema atingiu um estado estacionário (ocorre a formação de um mesmo filme, visto pela sobreposição das curvas no início e no fim do transiente com mesmos valores de $q_{volt,a}$). Já para baixas ν (abaixo de 100 mV.s^{-1}), há uma mudança no formato (com variação de $q_{volt,a}$), o que mostra que o sistema ainda não atingiu o estado estacionário. Isto evidencia a existência do fenômeno de envelhecimento para baixos valores de ν , que aparecem em transientes que possuem tempos mais longos [6]. Por outro lado, em altas ν este fenômeno aparenta ser muito menos importante, visto os valores menores na densidade de carga de formação do filme.

A espessura do filme pode ser observada pela densidade de carga utilizada em sua formação. Na Figura 5.5 são representadas as densidades de carga de formação do filme vs. o potencial na região de pico anódico $q_{volt,a}$ (calculada pela integração dos dados da Figura 5.2 nas respectivas v).

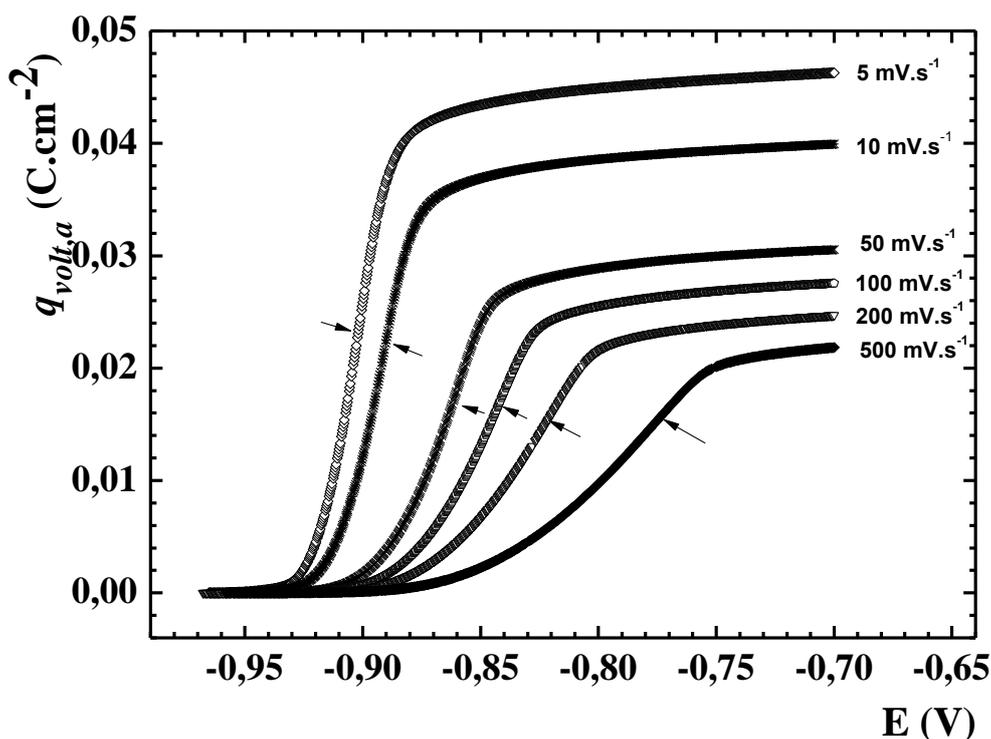


Figura 5.5 –Densidade de carga voltamétrica relacionada ao crescimento do filme vs. potencial do eletrodo. Eletrólito de H_2SO_4 4,6 M, ER - $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4,6 M. As setas indicam a condição de pico voltamétrico.

Estas curvas sempre apresentam um comportamento senoidal ^[59]. À medida que o potencial é varrido no sentido anódico, observa-se o aumento no valor da densidade de carga, devido ao crescimento do filme sobre a superfície do eletrodo. Após atingir um máximo, $q_{volt,a}$ permanece praticamente constante, o que equivale ao final do transiente anódico, onde as densidades de corrente são baixas. Os valores de $q_{volt,a}$ diminuem com o aumento de v conforme já discutido anteriormente.

A representação das curvas adimensionais $(i / i_p) vs (q_{volt,a} - q_{volt,a,p}) / q_{volt,a,p}$ para os mesmos resultados experimentais é dada na Figura 5.6, a fim de se determinar o intervalo onde a aplicação do modelo Ôhmico descreve o crescimento do filme passivo nas diferentes velocidades de varredura:

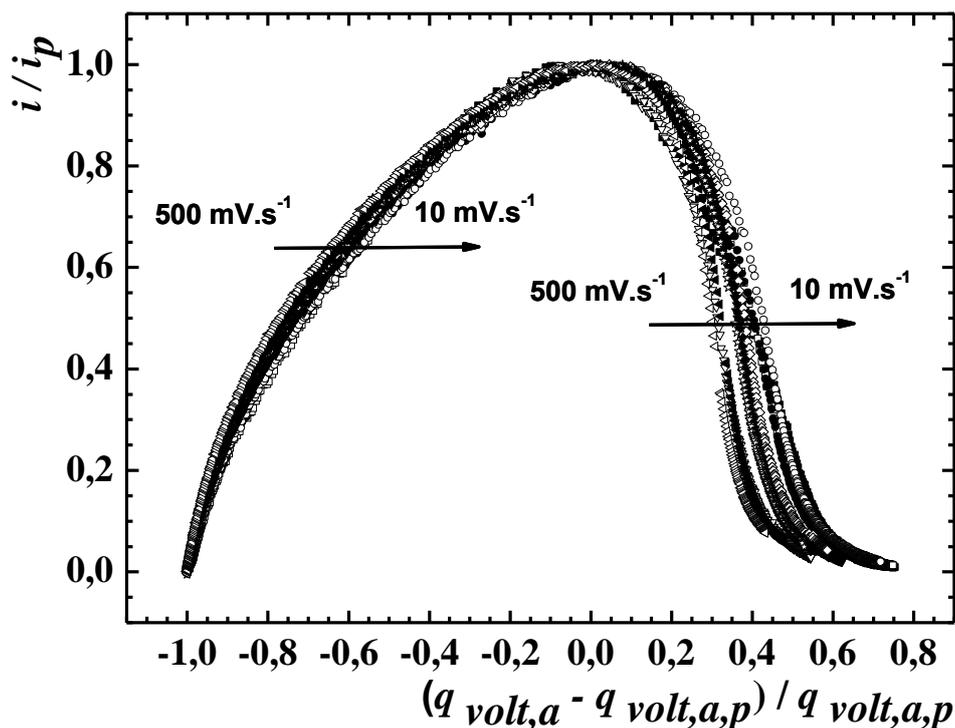


Figura 5.6 – Representação adimensional para os resultados voltamétricos obtidos segundo a eq. (2.39) utilizando os mesmos dados da Fig. 5.2 nas ν indicadas.

Observa-se a reprodutibilidade das curvas até a região posterior ao pico, que corresponde ao pico anódico dos transientes voltamétricos. Isto confirma a aplicação do Modelo Ôhmico para a descrição do crescimento do filme nesta região do sistema em estudo ^[5].

A Figura 5.7 apresenta a densidade de corrente de pico anódico, que representa a velocidade em que o processo ocorre neste ponto ^[59], em função de $\nu^{1/2}$ (variável dependente i_p em função da variável independente ν). Como se pode observar, i_p tende

a um valor nulo com a diminuição de ν , indicando que neste caso não há dissolução do filme, ou esta pode ser considerada desprezível.

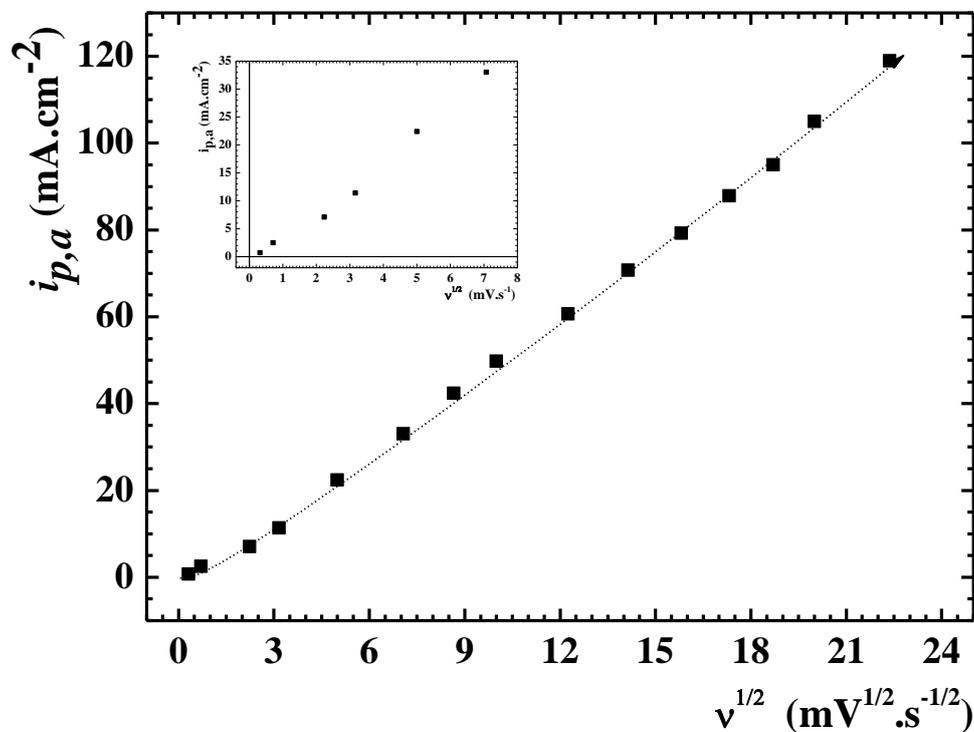


Figura 5.7 - Densidade de corrente de pico anódica ($i_{p,a}$) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o sistema chumbo em ácido sulfúrico 4,6 M, no intervalo de potencial de $-1,2$ V a $-0,7$ V. E vs. Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. Representada a tendência da curva a zero.

Analisando a Figura 5.7, pode-se determinar claramente que o sistema em estudo atinge o estado estacionário para maiores ν , observado pela relação linear de i_p com ν .

O comportamento contínuo nesta curva é uma demonstração de que, pelo menos nas condições de pico, ocorre o mesmo fenômeno para as diferentes ν empregadas [7]. Este fato corrobora com o estado estacionário apresentado na Figura 5.3.

Estabelecidos os valores de i_p e $q_{volt,a,p}$, calcularam-se os valores do sobrepotencial através do filme nas condições de pico (eq. 2.25) e a relação densidade de corrente/potencial corrigidos pela queda Ôhmica através do filme ($i / E - \eta_f$) na interface metal/filme (descrito no item 2.3.1). A Figura 5.8 apresenta a curva de Tafel com diferentes valores de q_0 :

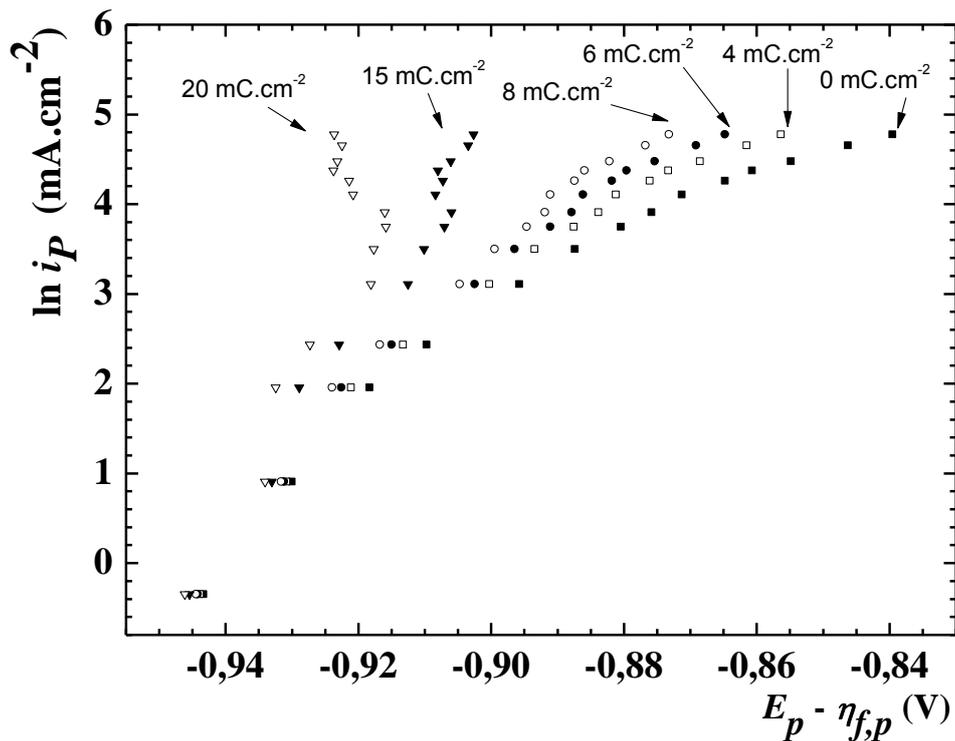


Figura 5.8 - Representação da curva do tipo Tafel para a interface Pb/PbSO₄ para o sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6 M. Diferentes valores de q_0 indicados na Figura. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M.

Nas altas velocidades de varredura (parte superior da curva), observa-se uma região aproximadamente linear. Sem considerar a carga do filme prévio ($q_0 = 0$ mC.cm⁻²), obtém-se, pela tangente, um valor do coeficiente de transferência ($\alpha_{m/f}$) relativamente baixo ($\alpha_{m/f}^a = 0,84$). Diferentes valores de q_0 afetam o valor de η_f calculado a partir da eq. (2.25), mudando a representação de Tafel. Para valores muito altos de q_0 , perde-se a linearidade dos pontos a altas v e o sentido da inclinação de

Tafel passa a ser invertido. Para uma barreira simétrica, $\alpha_{m/f}$ deveria ter um valor próximo a 1,00 [42], considerando que o processo anódico desta interface deve envolver a transferência de carga +2 (passagem do íon Pb^{2+} do metal para o interior do filme de sulfato de chumbo), sendo assim $\alpha_{m/f} / n = 0,5$ [42]. O valor mais adequado para atender estes parâmetros foi o de $q_0 = 6,0 \text{ mC.cm}^{-2}$, que corresponderia a aproximadamente 10 monocamadas de PbSO_4 sobre o eletrodo.

Na Figura 5.9 está apresentado o resultado obtido considerando $q_0 = 6,0 \text{ mC.cm}^{-2}$:

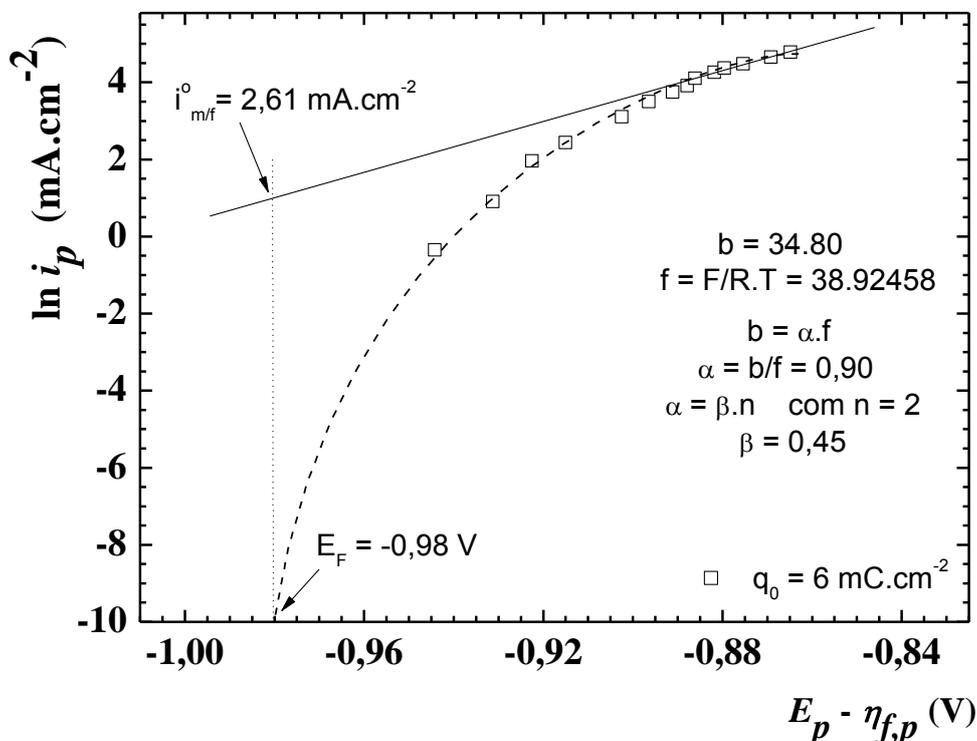


Figura 5.9 - Representação da curva do tipo Tafel para a interface Pb/PbSO_4 para o sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M, considerando $q_0 = 6,0 \text{ mC.cm}^{-2}$. ER - $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. Obtenção dos valores de $E_F = -0,98 \text{ V}$, $\alpha_{m/f}^a = 0,90$ e $i_{m/f}^0 = 2,61 \text{ mA.cm}^{-2}$.

A partir da análise da Figura 5.9, na região linear a altas velocidades de varredura (maiores que 200 mV.s^{-1}) obtém-se $\alpha_{m/f}^a = 0,90$, indicando uma barreira de energia próxima a simetria.

Extrapolando a tendência da curva a baixas velocidades de varredura para $-\infty$, obtém-se $E_F = -0,98 \text{ V}$ (vs. ER - $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M), o que está de acordo com a

literatura ^[60] e com o esperado termodinamicamente para o eletrodo de Pb/PbSO₄ em H₂SO₄ 4,6 M.

O alto valor da densidade de corrente de troca encontrado ($i_{m/f}^0 = 2,61 \text{ mA.cm}^{-2}$) indica que a passivação do chumbo não é muito eficiente, uma vez que em baixos valores de densidade de corrente de troca, a interface *m/f* necessita de um alto sobrepotencial para passar densidades de corrente significativas através do sistema metal/filme/solução. Para um dado sobrepotencial total, isso será obtido da polarização do filme ^[2]. Neste caso, com o alto valor de $i_{m/f}^0$, a passagem de corrente pelo sistema não necessita de altos sobrepotenciais.

Estes valores podem ser comparados com os obtidos no trabalho de Souza ^[7], onde obteve $(\alpha_{m/f} / n) = 0,51$, $i_{m/f}^0 = 16,9 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $E_F = -0,94 \text{ V}$ (vs. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M). Os valores não são exatamente iguais, pois eles dependem minuciosamente das características superficiais do filme, as quais são influenciadas diretamente pelo pré-tratamento do eletrodo de trabalho, uma vez que diferentes condições de transiente inicial podem determinar diferentes estados estacionários. Lembrando que entre cada medida realizada por Souza ^[7], o eletrodo de trabalho era retirado da solução e lixado, já no presente trabalho não retirou-se nenhuma vez o eletrodo de trabalho do sistema.

A Figura 5.10 representa o transiente anódico do sistema em estudo, juntamente com a curva de i / E corrigida por queda ôhmica:

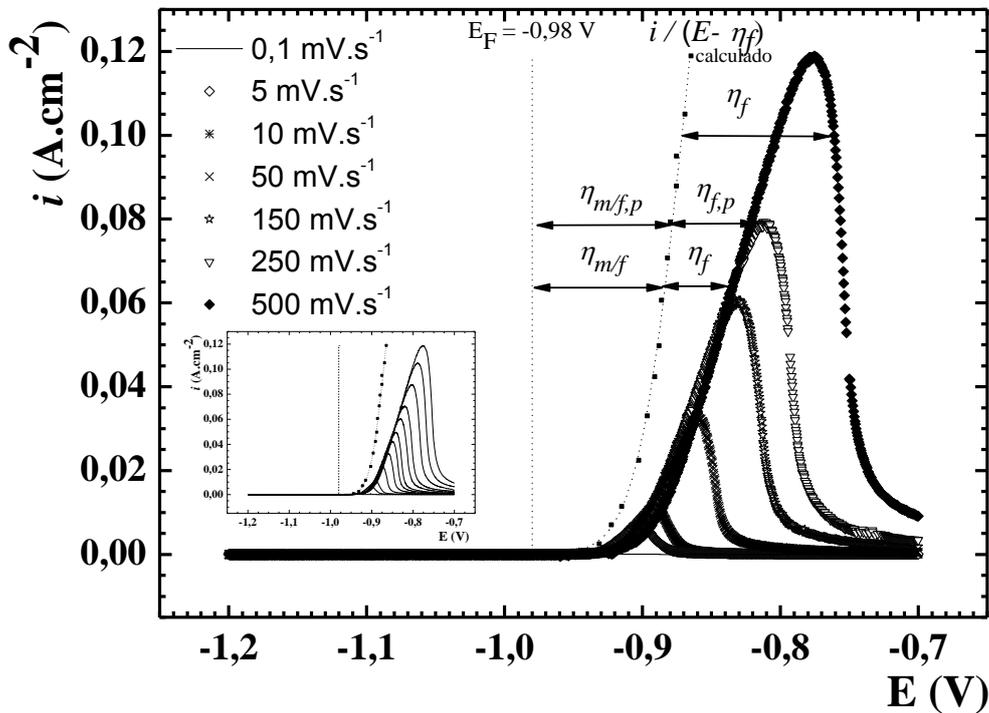


Figura 5.10 - Curvas voltamétricas experimentais do processo de crescimento de PbSO_4 em Pb nas v indicadas. Também representada a relação na interface metal/filme ($i / E - \eta_f$), o potencial de Flade (E_F) e os sobrepotenciais $\eta_{m/f}$ e η_f . Solução de ácido sulfúrico 4,6 M. ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. Demonstrado a variação da velocidade de varredura anódica entre $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Esta figura, que tem representado E_F , permite obter graficamente os diferentes sobrepotenciais $\eta_{m/f}$ e η_f e indicar seus correspondentes potenciais durante o transiente voltamétrico.

Pode-se observar o aumento do sobrepotencial com o aumento da densidade de corrente, uma vez que, quanto mais polarizado estiver o sistema, maior será a passagem de corrente e maior será seu sobrepotencial ^[42].

Na Figura 5.11, os resultados do η_f são plotados em função da carga de formação do filme ($q_{volt,a}$), para diferentes v , indicadas na figura.

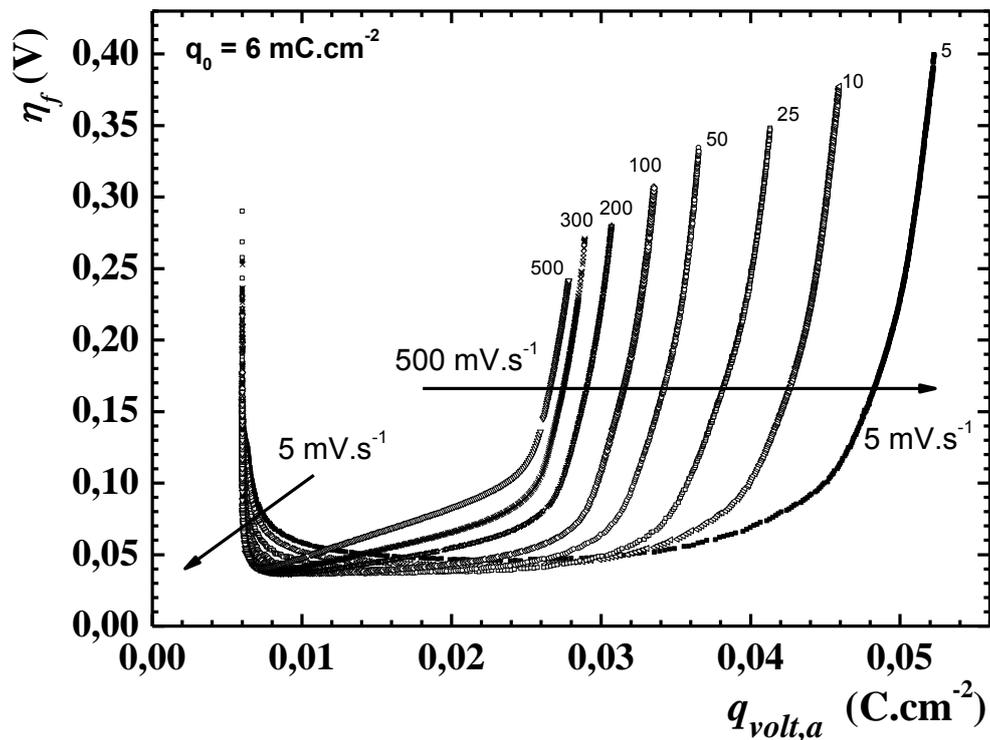


Figura 5.11 – Representação do sobrepotencial através do filme (η_f) vs. densidade de carga voltamétrica anódica ($q_{volt,a}$) para diferentes v indicadas na figura. Sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $q_0 = 6,0 \text{ mC.cm}^{-2}$.

Observa-se uma relação direta entre η_f vs. $q_{volt,a}$ com o aumento de v . Quanto maior a velocidade de varredura, maior será a polarização do sistema, resultando em um maior sobrepotencial com uma menor carga, conforme observado no caso da densidade de corrente.

A partir dos valores de η_f obtidos graficamente na Figura 5.10 ou pela relação de η_f vs. $q_{volt,a}$ (Figura 5.11), é possível calcular a resistividade iônica específica do filme (ρ_f) para diferentes potenciais, usando a eq. (2.10), representados na Figura 5.12:

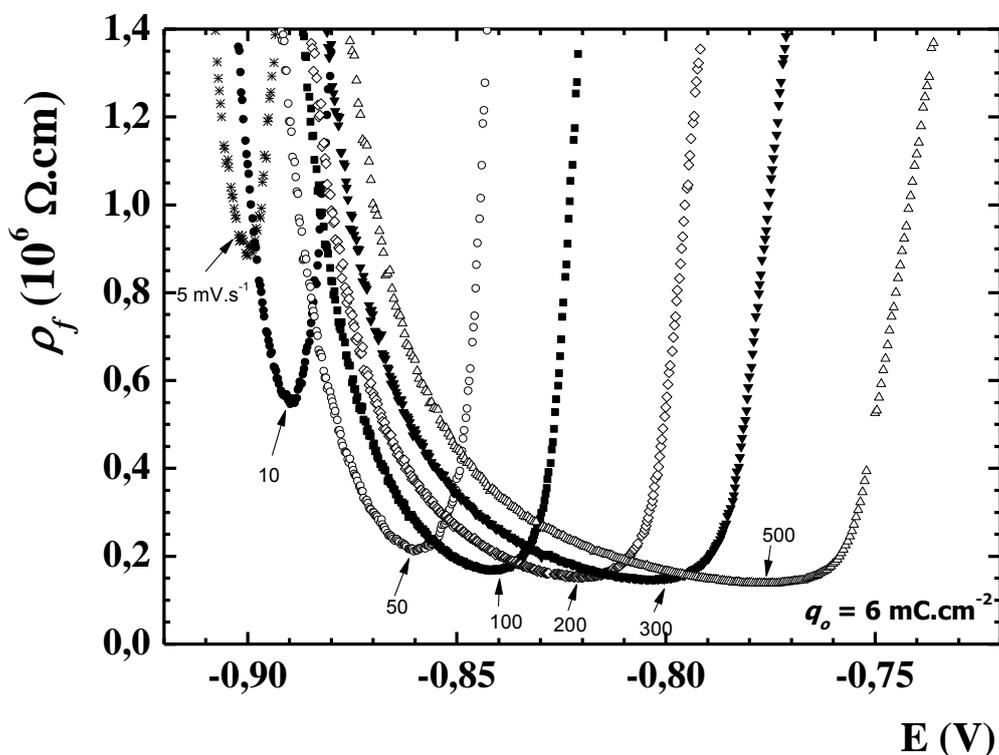


Figura 5.12 – Resistividade iônica específica vs. potencial para diferentes ν indicadas na figura. Sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $q_0 = 6,0 \text{ mC.cm}^{-2}$. As setas indicam a condição de pico voltamétrico. $V_f = 25,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{C}$.

Analisando a Figura 5.12, observa-se que a resistividade iônica diminui até alcançar um valor mínimo, próximo ao respectivo potencial de pico do transiente voltamétrico, tornando a aumentar posteriormente. A alta resistividade inicial se deve à presença do filme prévio na superfície metálica, no início do experimento eletroquímico [8].

A diminuição no valor da resistividade iônica é causada pela injeção de defeitos nas interfaces metal/filme e filme/solução (devido à passagem de corrente). Como consequência geral, haverá introdução de cátions intersticiais na interface m/f e vacâncias catiônicas na interface f/s que, sob o efeito do campo elétrico, migrarão uns na direção dos outros [35], se recombinado no interior do filme. Enquanto a velocidade de injeção de defeitos for maior do que a velocidade de recombinação, a resistividade continuará diminuindo, até alcançar um valor mínimo.

Estudos realizados por simulação de crescimento de filmes sobre metais [35], mostram que o intervalo de mínimo valor de resistividade corresponde a região de máxima concentração de defeitos. A resistividade começa a aumentar quando a relação das velocidades de injeção e recombinação dos defeitos é mais favorável a recombinação, resultando em um filme mais uniforme e menos condutor.

As curvas de ρ_f vs. E se deslocam com a variação da velocidade de varredura devido ao deslocamento do E_p (como observado na Figura 5.2). Isto indica que o potencial onde ocorre a maior concentração dos defeitos é dependente da velocidade de varredura do transiente.

Uma melhor representação de ρ_f é realizada em função de $q_{volt,a}$ em diferentes ν , pois permite comparar os filmes com uma mesma espessura (mesma $q_{volt,a}$), mas crescidos em diferentes velocidades. Os resultados são dados na Figura 5.13:

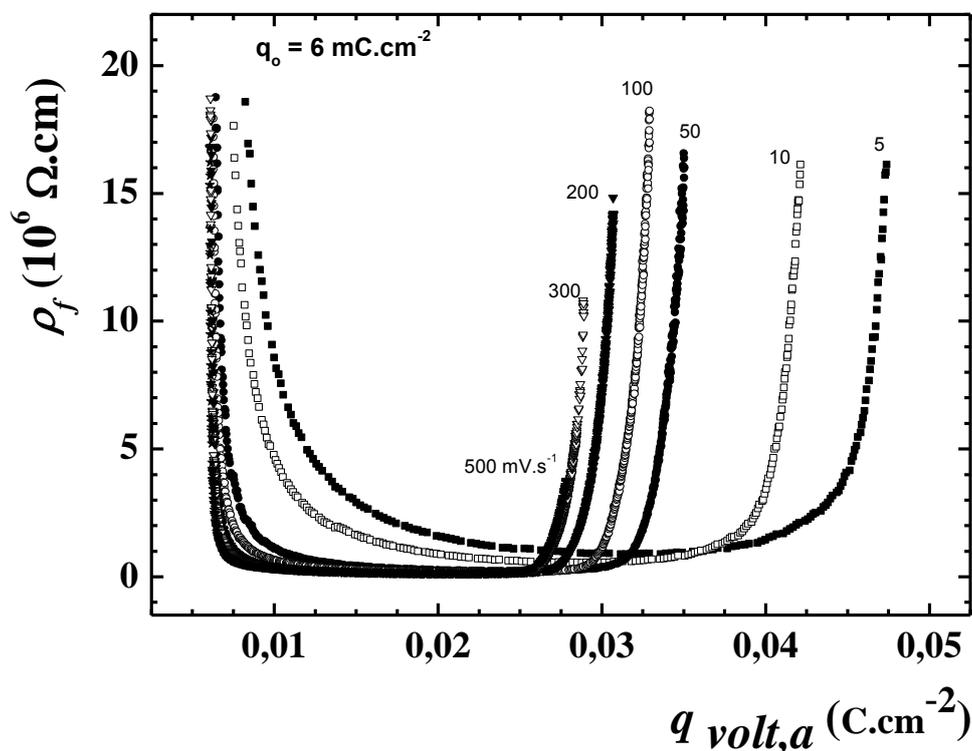


Figura 5.13 – Resistividade iônica específica vs. densidade de carga voltamétrica do processo de crescimento do filme de PbSO_4 sobre o Pb para diferentes ν indicadas na figura. Sistema $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M, ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. $q_0 = 6,0 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. $V_f = 25,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{C}$.

Nesta figura (5.13), as altas ν (maiores que $150 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), correspondem à região na Figura 5.3 onde o fenômeno de envelhecimento não é detectado (confirmado pelos baixos valores de ρ_f). O aumento em ν (aumento de i) é traduzido na redução de ρ_f até alcançar um estado estacionário (conforme demonstrado nas Figuras 5.3 e 5.7), estado este demonstrado claramente pela superposição das curvas a altas ν .

Os resultados para altas ν podem ser interpretados com base no modelo Ôhmico e em termos da dependência de ρ_f com a concentração dos defeitos, levando em consideração suas mobilidades iônicas ^[6], já comprovado por simulação ^[35].

O aumento de ρ_f com o decréscimo de ν , em uma dada densidade de carga, evidencia que em transientes mais lentos, a formação do filme é realizada do modo mais eficaz, havendo tempo necessário para que ocorram mais recombinações dos defeitos.

Na Figura 5.13, a queda inicial da magnitude de ρ_f e seu aumento no final do transiente estão relacionados à variação na relação injeção/recombinação dos defeitos, conforme discutido na Figura 5.12.

A região próxima de um patamar se deve que a concentração dos defeitos no interior do filme chega a uma dada quantidade em que as velocidades de injeção e recombinação são semelhantes. Outro fato a ser considerado, é que a relação injeção/recombinação de defeitos pode ser compensada pelo aumento de espessura do filme ^[1].

A partir da eq. (2.21), pôde-se obter os valores do campo elétrico (\vec{E}) através do filme e representá-los em função de $q_{volt,a}$ (Figura 5.14) e (E) (Figura 5.15).

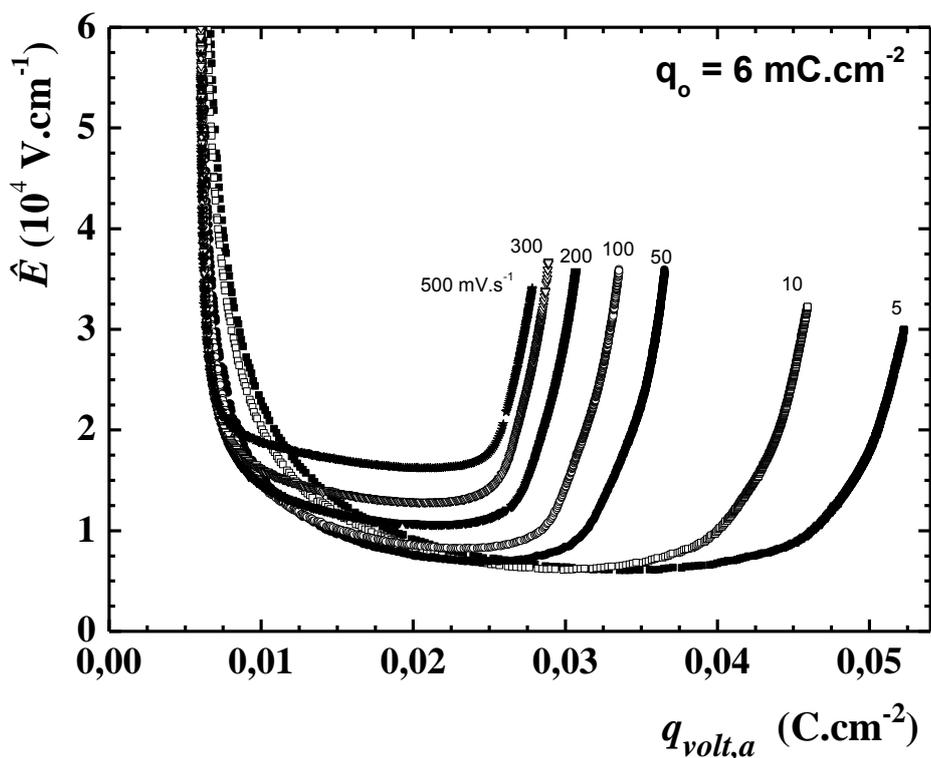


Figura 5.14 – Curva típica do campo elétrico através do filme vs. densidade de carga voltamétrica anódica a diferentes ν indicadas na figura. Sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $q_0 = 6,0 \text{ mC.cm}^{-2}$. $V_f = 25,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{C}$.

A partir da Figura 5.14, pode-se observar o alto valor inicial do campo elétrico, devido a presença do filme pré-existente na superfície metálica no início do transiente. Este filme é muito fino (da ordem de monocamadas), possui um potencial interno constante (início do transiente) e, segundo a relação do campo elétrico: $\vec{E} = \Delta\varphi_f/l$, justifica o fato de o sistema apresentar um elevado valor de campo elétrico.

Com o início do transiente voltamétrico e o crescimento do filme, a variação da espessura é muito maior quando comparada a variação do potencial do filme, fazendo com que o valor de \vec{E} diminua.

Em baixas velocidades de varredura observa-se uma maior queda na magnitude do campo elétrico, devido ao maior crescimento do filme.

Após $\nu = 150 \text{ mV.s}^{-1}$, observa-se que o sistema alcança um estado estacionário, mantendo a forma da curva e variando apenas o valor do campo elétrico.

A Figura 5.15 demonstra este mesmo campo elétrico, mas vs. o potencial:

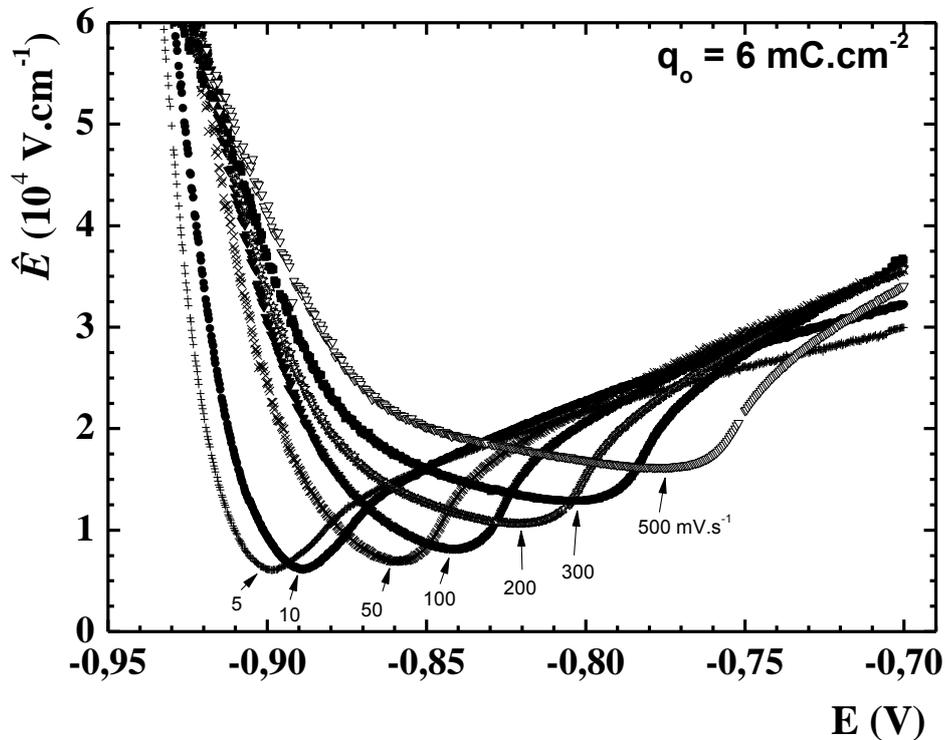


Figura 5.15 - Curva típica do campo elétrico através do filme vs. sobrepotencial total a diferentes ν indicadas na figura. Sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $q_0 = 6,0 \text{ mC.cm}^{-2}$. As setas indicam a condição de pico voltamétrico. $V_f = 25,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{C}$.

Como já exposto, $\vec{E} = \eta_f/l$ e $l = V_f q_f$. Considerando o volume molar do filme constante, pode-se avaliar o comportamento do campo elétrico a partir da análise da Figura 5.5 e da Figura I do Apêndice (onde estão relacionadas as variações da carga e do sobrepotencial do filme anódico em função da variação de potencial do transiente anódico).

Inicialmente, há uma queda na magnitude do campo devido ao crescimento do filme, observado pela elevação do valor da densidade de carga muito maior do que a queda do sobrepotencial. Após o pico, o campo volta a crescer pois a carga atinge um valor constante mas o sobrepotencial começa a aumentar.

As Figuras 5.14 e 5.15 indicam, de uma forma precisa, que o sistema estudado corresponde a uma situação de alto campo.

5.2 – Redução do filme de sulfato de chumbo

A Figura 5.16 apresenta os transientes voltamétricos da redução de filmes de PbSO_4 , crescidos sempre nas mesmas condições.

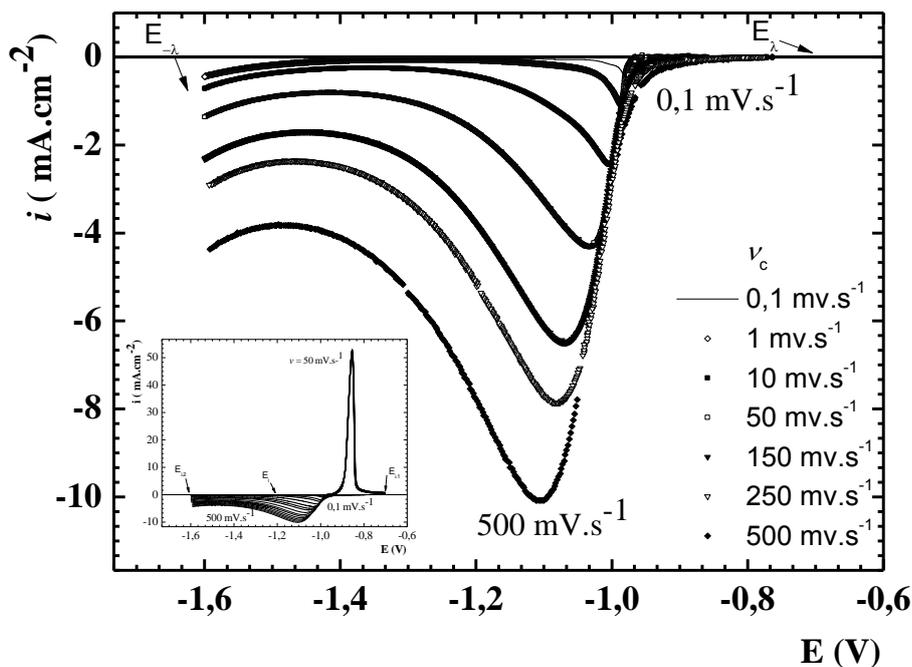


Figura 5.16 - Voltametria catódica de Pb em solução de H_2SO_4 4,6 M. $E_{\lambda} = -0,70$ V; $E_{-\lambda} = -1,60$ V com diferentes v_c indicadas na figura. Demonstrado a voltametria anódico/catódica com $v_a = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ e intervalos de potencial $E_i = -1,20$ V; $E_{\lambda} = -0,70$ V (permanência de 5 minutos); $E_{-\lambda} = -1,60$ V; $E_f = -1,20$ V. ER - Hg/ $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. $A_g = 0,28 \text{ cm}^2$. $q_a \pm 36 \text{ mC.cm}^{-2}$.

A Figura 5.16 demonstra, de um modo geral, como foi realizado o estudo da redução, sendo que cada etapa (varredura anódica, crescimento potenciostático e varredura catódica) será analisada separadamente.

A Figura 5.17 apresenta as dezessete curvas anódicas referentes a cada uma das diferentes velocidades de varredura catódica. Todas as medidas demonstradas possuem a mesma velocidade varredura (50 mV.s^{-1}).

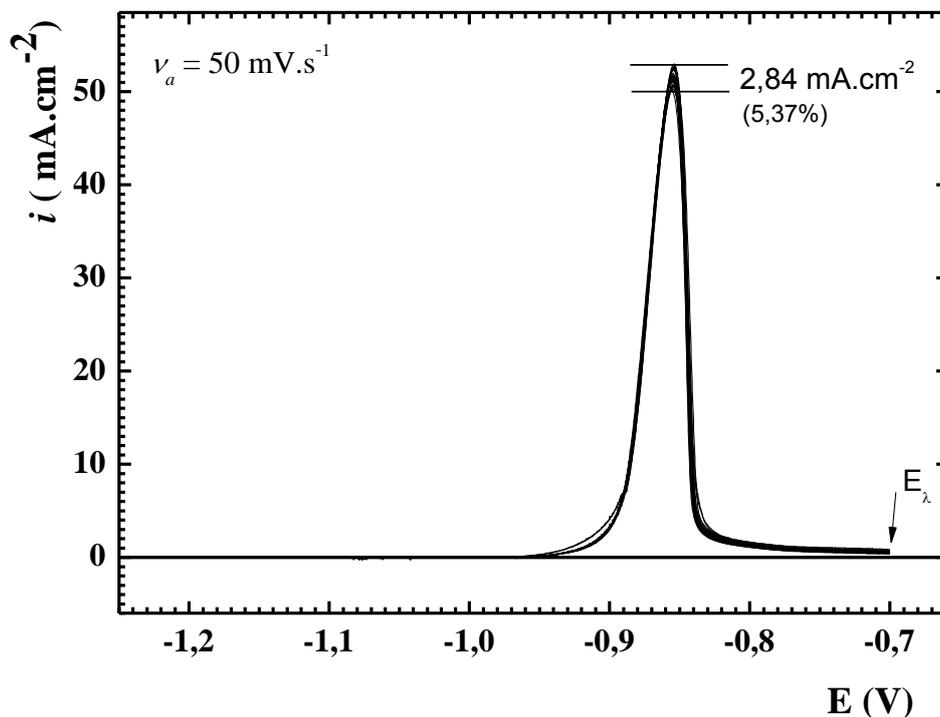


Figura 5.17 - Varreduras anódicas do eletrodo de Pb após suas respectivas reativações. Solução H_2SO_4 4,6 M. Intervalos de potencial $E_i = -1,20$ V e $E_\lambda = -0,7$ V; velocidade de varredura sempre de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Gráfico com dezessete medidas. E vs $ER - \text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. Indicada a dispersão na condição de pico. $A_g = 0,28 \text{ cm}^2$. $q_{\text{volt},a} \pm 36 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Analisando a Figura 5.17, observa-se a boa reprodutibilidade na condição de pico, com uma dispersão de $2,84 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, que equivale a 5,37% da densidade de corrente de pico. Para o estudo da cinética de redução dos filmes passivos deve-se crescer sempre o mesmo filme, por isso realizou-se todas as medidas com a mesma v .

Na Figura 5.18 estão apresentadas as curvas referentes à etapa de crescimento potencioestático do filme no potencial de inversão da varredura ($-0,7$ V), como descrito no subitem 3 do Capítulo 4.7.

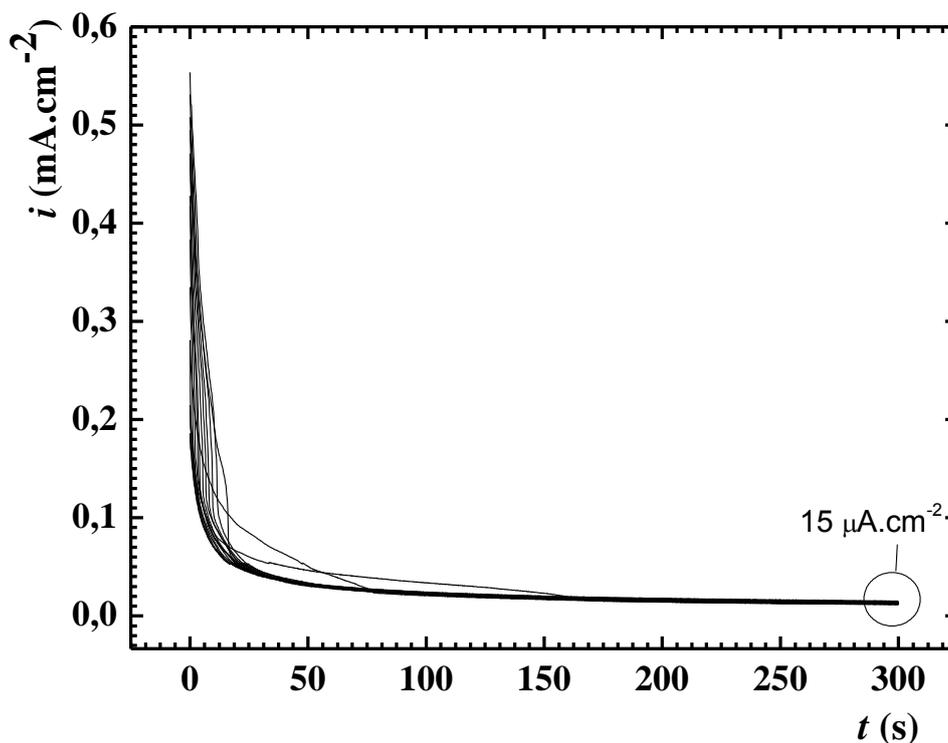


Figura 5.18 – Etapa de crescimento potencioestático do filme em $E_{+\lambda} = -0,70$ Volts sobre o eletrodo de Pb. Cada curva corresponde a um dos crescimentos potencioestáticos sucessivos durante as experiências de redução a distintas v_c . Gráfico com dezessete medidas. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. Eletrólito H₂SO₄ 4,6 M. $A_g = 0,28$ cm². $q \pm 8$ mC.cm⁻².

A queda da densidade de corrente na Figura 5.18, chega a um valor praticamente constante de $15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, indicando a formação quase que completa do filme passivo sobre o metal (evidenciado pela baixa densidade de corrente).

Um fato que pode ser observado na Figura 5.18 é o comportamento irregular no início do transiente potencioestático. Há um deslocamento para o lado direito em função do tempo. Este deslocamento não se encontra presente nos transientes iniciais, ele inicia na sexta medida e torna-se cada vez maior até a última. Este comportamento pode estar envolvido com um processo histórico do filme/eletrodo que não está sendo totalmente recuperado pela reativação. A atividade da camada superficial do Pb é sempre a mesma, o que gera uma reprodutibilidade (caso voltamétrico), mas a atividade na parte interna varia, o que gera uma irreprodutibilidade (caso

potenciostático). Pode-se estar observando mais de um tipo de eletrodo. Este comportamento deverá ser melhor estudado futuramente.

A Figura 5.19 apresenta as curvas voltamétricas na região de pico de redução do filme de PbSO_4 formado sobre o Pb, para diferentes ν .

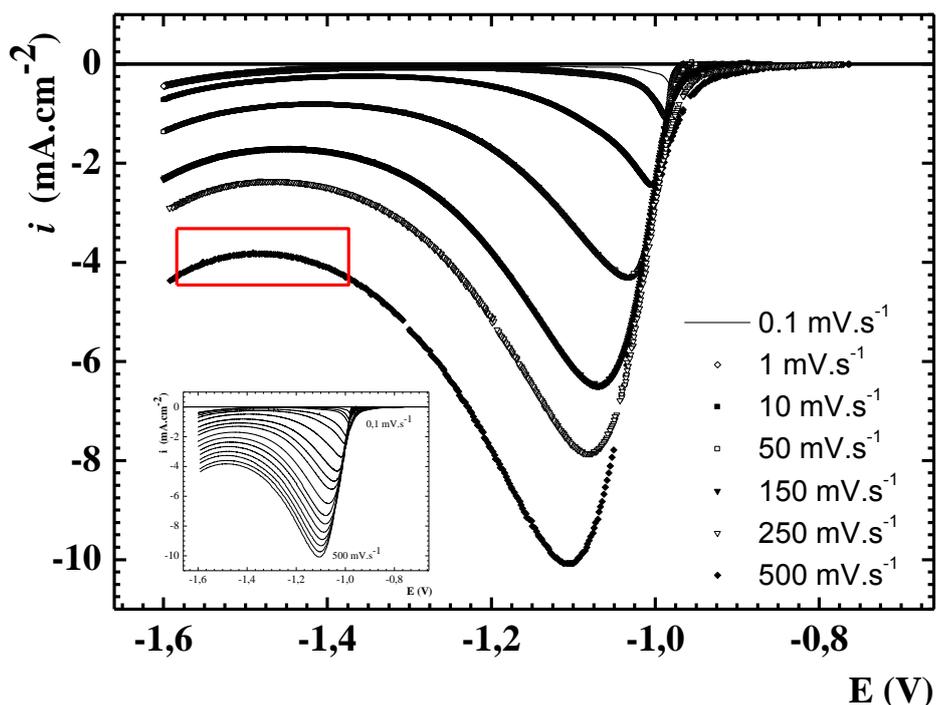


Figura 5.19 - Varredura catódica no eletrodo de Pb em solução de H_2SO_4 4,6 M. Intervalos de potencial representados $E_{\lambda} = -0,7 \text{ V}$ e $E_{-\lambda} = -1,6 \text{ V}$, variando a velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ à 500 mV.s^{-1} . E vs ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. $A_g = 0,28 \text{ cm}^2$.

Pode-se observar o deslocamento uniforme e linear dos parâmetros de pico catódico (densidade de corrente e potencial) para valores mais negativos com o aumento da velocidade de varredura. O deslocamento do potencial pode ser causado por queda ôhmica, a qual pode variar com as distintas condições experimentais ^[4].

Comparando a Figura 5.19 com a Figura 5.2 (Cáp. 5.1, estudo da oxidação), pode-se observar que essa linearidade não é observada nos transientes catódicos da Figura 5.2. Este caso é um exemplo simples de que as diferentes condições iniciais influenciam no comportamento cinético do sistema. No caso do Cap. 5.1, variou-se ν_a ,

já no presente caso, manteve-se uma v_a constante e acrescentou-se uma etapa potenciostática.

Na Figura 5.19 observa-se também a simetria entre o final da reação de redução do sulfato de chumbo e o início da redução do hidrogênio (indicada pelo quadrado vermelho). Para a obtenção da carga catódica total (q_c), calcula-se a área desde o início do transiente catódico (com corrente catódica) até o ponto mediano da área simétrica citada acima (ilustrado no Apêndice, Figura II).

A relação entre v e as cargas de redução e de formação (varredura anódica + crescimento potenciostático + possíveis densidades de corrente anódicas no início do transiente catódico) estão apresentadas na Figura 5.20:

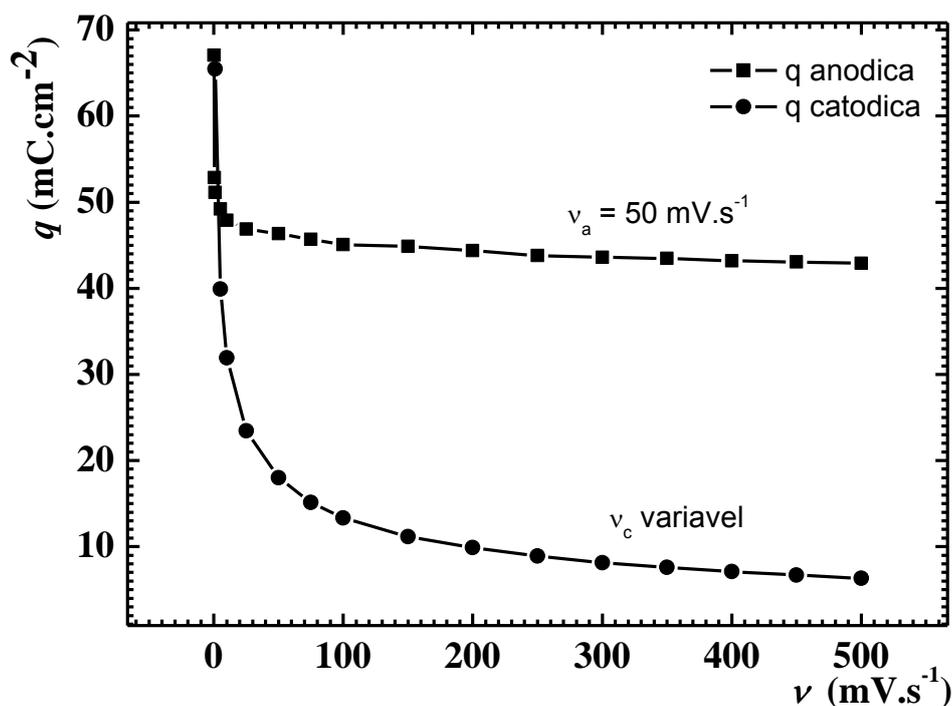


Figura 5.20 - Carga total de formação – carga anódica (q_f) - e carga de redução – carga catódica (q_c) - em função da velocidade de varredura para o sistema chumbo em ácido sulfúrico 4,6 M, obtido com $v_a = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ e diferentes v_c . ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M.

A partir da Figura 5.20 pode-se observar que a carga de crescimento do filme é praticamente constante em 44 mC.cm^{-2} . Possui um valor mais elevado apenas nas baixas v devido à uma maior obtenção de densidades de corrente anódica no início do

transiente catódico (Apêndice, Figura III). Já a carga catódica decresce com o aumento de ν até alcançar um valor aproximadamente constante de 7 mC.cm^{-2} , mostrando que em altas ν_c recupera-se muito pouco do filme crescido (aproximadamente 16%) ocasionando um processo irreversível. Somente em baixas velocidades de varredura recupera-se toda a carga imposta durante o crescimento do filme. Como já demonstrado na literatura [55, 56], isto comprova o aparecimento do fenômeno de dirupção sobre os filmes passivos formados sobre o eletrodo de Pb.

A partir da relação [4]:

$$i_p = \frac{i_d}{2} + \frac{1}{(\rho V_f)_p^{1/2}} \nu^{1/2}$$

Onde i_d é corrente de dissolução, pode-se representar i_p em função de $\nu^{1/2}$, obtendo o parâmetro $(\rho V_f)_p$ para a condição de pico:

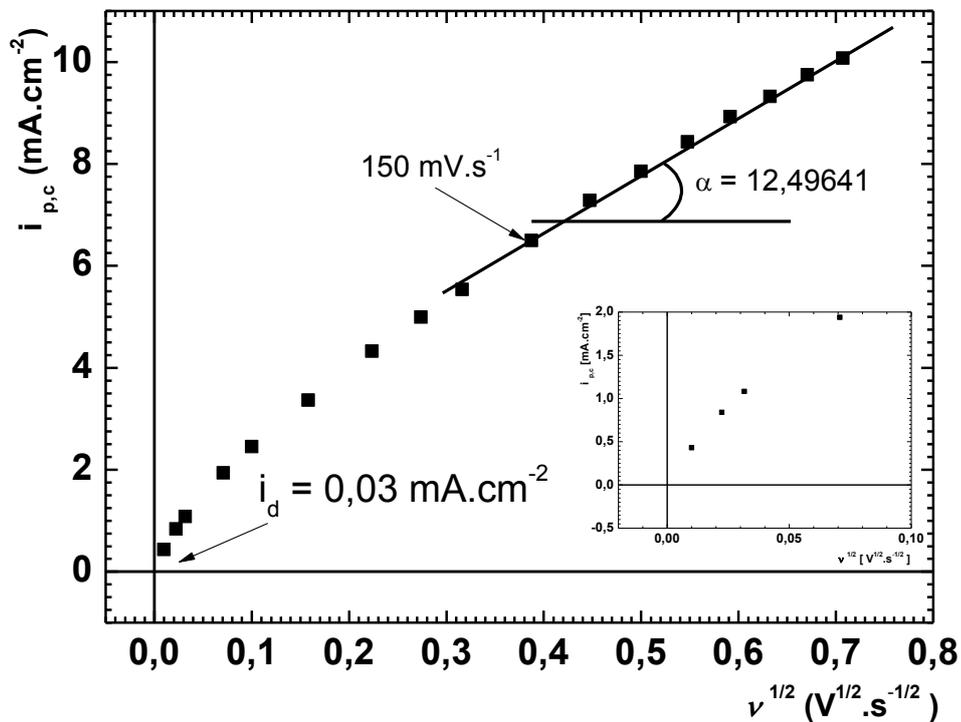


Figura 5.21 - Representação de i_p em função de $\nu^{1/2}$ para as condições de pico das varreduras catódicas do Pb em solução de H_2SO_4 4,6 M. $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$ e $E_\lambda = -1,6 \text{ V}$. ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. $A_g = 0,28 \text{ cm}^2$. Ampliada a região próxima a zero.

Observa-se, a partir da Figura 5.21, uma relação linear para o intervalo de aplicação do modelo ($v \geq 150 \text{ mV.s}^{-1}$). Esta linearidade deve ser atribuída a um valor constante do parâmetro $(\rho V_f)_p$ do filme remanescente, nas distintas velocidades de varredura.

Outro aspecto importante da Figura 5.21, é a extrapolação de i_p para $v = 0$, indicando, neste caso, que a redução do filme também é acompanhada pela sua dissolução. O sistema em estudo apresenta uma densidade de corrente de dissolução da ordem de $30 \mu\text{A.cm}^{-2}$, o que pode ser considerado desprezível frente as densidades de corrente obtidas durante os transientes.

A carga remanescente na condição de pico ($q_{rem,p}$) foi calculada conforme a eq. (2.33), descrito no item 2.3.1. No caso do presente trabalho, algumas velocidades de varredura catódica deveriam ter sido realizadas até potenciais mais negativos, onde houvesse apenas a reação de hidrogênio, onde poder-se-ia considerar que a reação de redução do sulfato de chumbo houvesse terminado completamente. Havendo obtido a curva da reação de redução de hidrogênio, buscaria-se uma relação logarítmica empírica desta curva e realizaria a extrapolação desta na zona onde está se reduzindo o filme. Com isso, poder-se-ia separar a contribuição da corrente de redução do hidrogênio com a corrente de redução do filme em estudo.

Como isto não foi realizado e observado o importante fato da simetria geométrica no final do transiente catódico, utilizou-se (para o cálculo da q_{rem}) a carga até o ponto central desta região, demonstrado no Apêndice, Figura II. Este é um método que permite uma boa aproximação dos valores reais da carga remanescente.

A Figura 5.22 apresenta o comportamento da carga remanescente nas condições de pico voltamétrico para diferentes velocidades de varredura.

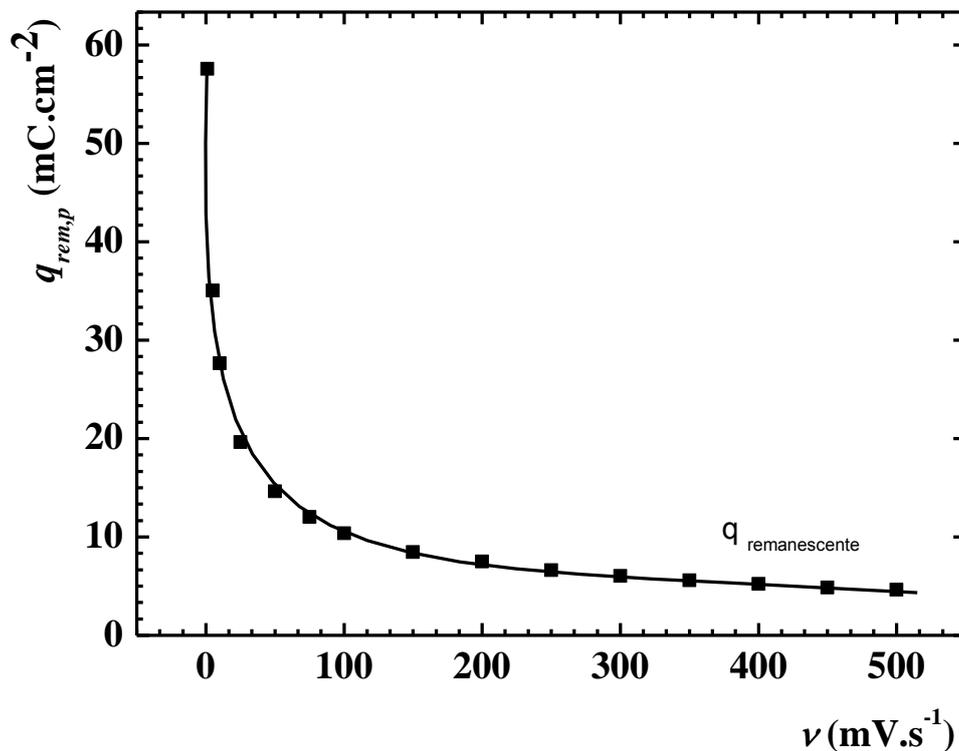


Figura 5.22 – Carga remanescente nas condições de pico voltamétrico ($q_{rem,p}$) em função da velocidade de varredura referente ao chumbo em ácido sulfúrico 4,6 M, obtido em diferentes velocidades de varredura. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M.

Na Figura 5.22 observa-se um comportamento semelhante ao caso da oxidação, com um decréscimo no valor da densidade de carga com o aumento de ν , até atingir um estado próximo ao estacionário, neste caso com $q \pm 6,0 \text{ mC.cm}^{-2}$ para $\nu \geq 150 \text{ mVs}^{-1}$.

Para se obter a carga do filme remanescente em cada potencial durante o transiente, utilizou-se o valor da carga total de redução (q_c) menos a carga reduzida ponto a ponto. Obtém-se, assim, o valor do filme que permanece sobre o eletrodo, e não o valor do filme que foi reduzido.

Na Figura 5.23, os valores de i são plotados contra suas respectivas q_{rem} , calculadas por integração durante o transiente voltamétrico.

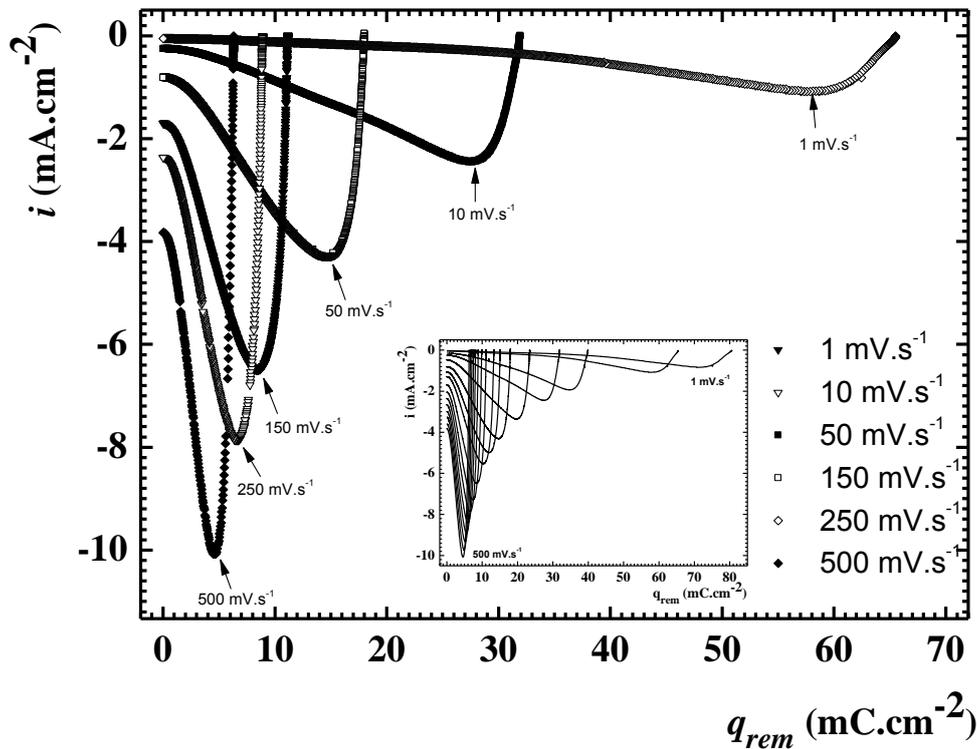


Figura 5.23 - Densidade de corrente (i) vs. densidade de carga remanescente (q_{rem}) para a redução voltamétrica de $PbSO_4$ em Pb nas v indicadas na figura. Solução de ácido sulfúrico 4,6 M. ER - $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4,6 M. As setas indicam a condição de pico voltamétrico. Demonstrado o resultado obtido para todas as v 's.

A partir da Figura 5.23 pode-se observar que o formato da curva não varia para $v \geq 150 \text{ mV.s}^{-1}$, tendendo a valores de q_{rem} e i constantes, na redução de filmes formados com a mesma densidade de carga. Em baixas v 's, comprova-se que houve uma melhor redução do filme, observado pelas maiores densidades de carga e pelo valor próximo a zero da densidade de corrente. É importante lembrar que a coordenada da reação (em relação à varredura de potencial), vai dos maiores valores de q_{rem} , até zero (onde todo o filme estará reduzido).

O aumento de i com v (na condição de $q_{rem} = 0$) é resultado da não recuperação total de q_f , como já explanado anteriormente.

A representação adimensional ($i / i_{p,c}$) vs $(q_{rem} - q_{rem,p})/q_{rem,p}$ para os resultados experimentais da varredura catódica são apresentadas na Figura 5.24.

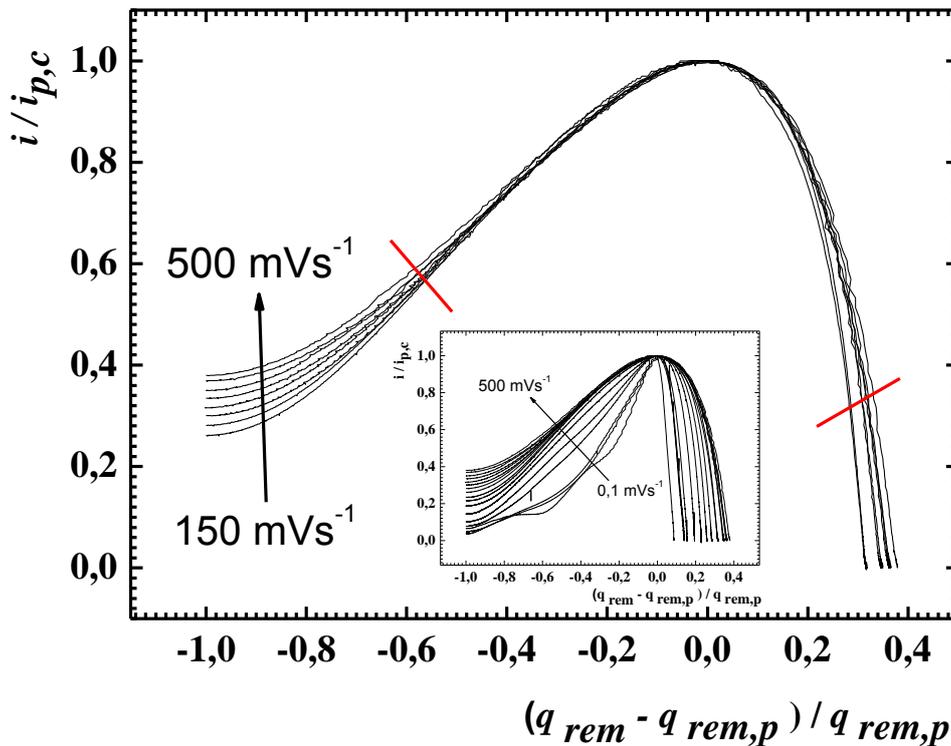


Figura 5.24 - Representação adimensional para os resultados voltamétricos catódicos obtidos segundo a eq. (2.39) utilizando os mesmos dados da Fig. 5.19 nas ν indicadas. Eletrólito H_2SO_4 4,6 M, E vs. ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. Eletrodo de trabalho (ET) – Pb. $A_g = 0,28 \text{ cm}^2$.

Observa-se, na Figura 5.24, que as curvas são muito dispersas até $\nu < 150 \text{ mVs}^{-1}$ (demonstrado na miniatura), começam a ter um comportamento homogêneo a partir desta velocidade e ficam sobrepostas próximas ao pico (que corresponde ao pico voltamétrico). Isto demonstra que as equações do modelo, no caso da redução dos filmes passivos, são aplicáveis no intervalo de regiões próximas do pico voltamétrico, apenas para $\nu \geq 150 \text{ mVs}^{-1}$. Os fenômenos que ocasionam essa limitação do modelo apenas para esta faixa do transiente e para altas ν 's, deverão ser melhor estudados.

Estabelecidos os valores de i_p e q_{rem} , calculou-se os valores do sobrepotencial através do filme nas condições de pico eq. (2.25) (Apendice, Figura IV) e a relação densidade de corrente/potencial corrigidos pela queda Ôhmica através do filme ($i / E -$

η_f) na interface metal/filme (descrito no item 2.3.1). A Figura 5.25 traz estas relações através da representação da curva de Tafel:

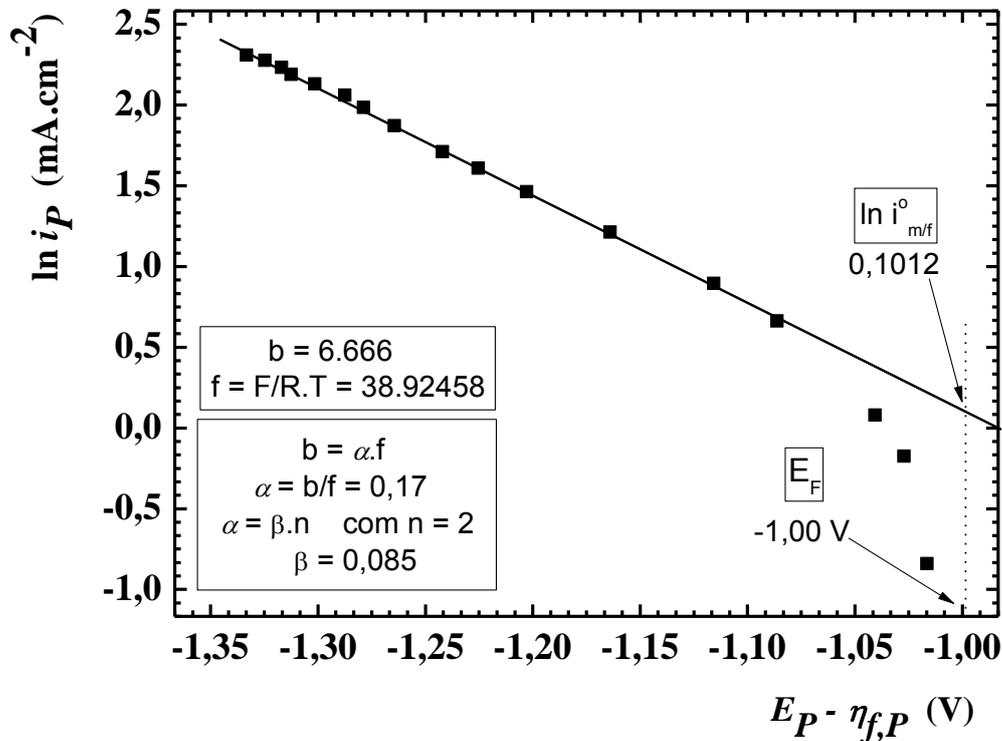


Figura 5.25 - Representação da curva de Tafel: $\ln i_p$ vs. $(E_p - \eta_{f,p})$ para o caso da redução dos filmes remanescentes de sulfato de chumbo sobre o chumbo. Eletrólito de H_2SO_4 4,6 M, ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. Obtenção dos valores de $E_F = -1,00$ V, $\alpha_{m/f}^c = 0,17$ e $i_{mf}^0 = 1,10$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A partir da análise da Figura 5.25, pode-se avaliar a influência da queda ôhmica através do filme. Observa-se a não linearidade entre $\ln i_p$ e os potenciais de pico corrigidos pela queda ôhmica para baixas v 's.

Calculando o coeficiente angular a partir das altas velocidades de varredura (parte superior) obtém-se $\alpha_{m/f}^c = 0,17$, que corresponde a uma barreira de energia assimétrica [42].

Extrapolando a tendência da curva a baixas velocidades de varredura para $-\infty$, obtém-se $E_F = -1,00$ V (vs. ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M). Ao comparar as Figuras 5.9 e 5.25, obtém-se valores muito próximos do potencial de Flade.

O valor observado de $i_{m/f}^o = 1,10 \text{ mA.cm}^{-2}$ é próximo ao obtido no caso da oxidação ($2,61 \text{ mA.cm}^{-2}$). Embora tenha se crescido uma quantidade de carga superior ao caso da oxidação, obtém-se novamente uma passivação pouco eficiente.

Na Figura 5.26 estão representados alguns transientes catódicos do sistema em estudo, juntamente com a curva de i / E , onde E está corrigido pela queda ôhmica através do filme.

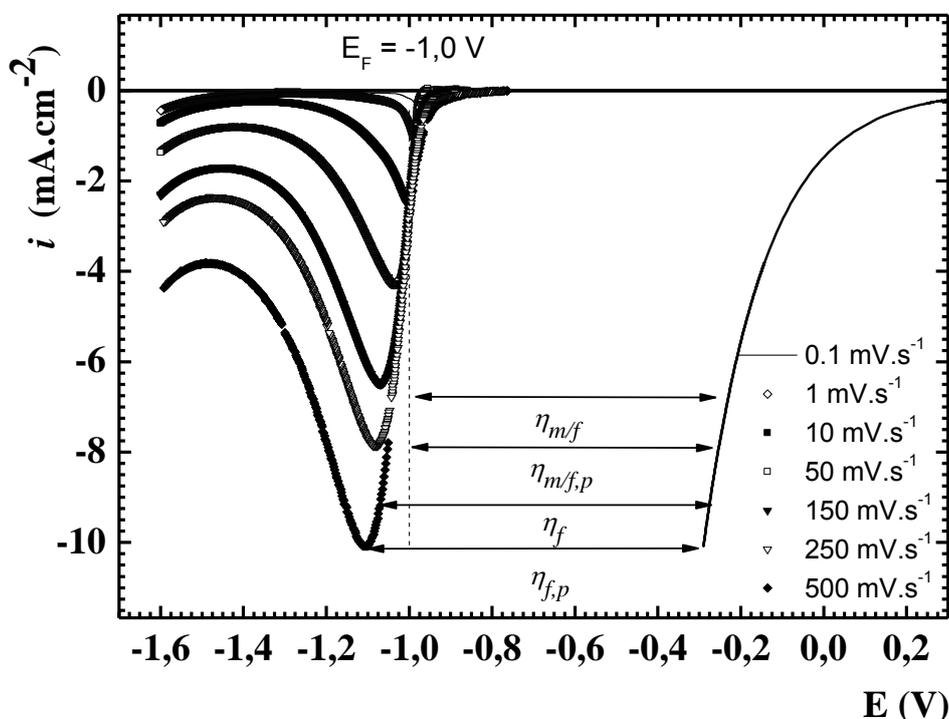


Figura 5.26 - Curvas voltamétricas experimentais do processo de redução de PbSO_4 em Pb nas v indicadas. Também está representada a relação na interface metal/filme ($i / E - \eta_f$). Estão indicados o E_F , o $\eta_{m/f}$ e η_f . Solução de ácido sulfúrico 4,6 M. ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M.

A Figura 5.26, que tem representado E_F , permite exemplificar diferentes sobrepotenciais ($\eta_{m/f}$ e η_f) e indicar seus correspondentes potenciais durante o transiente voltamétrico.

Os valores do η_f em função da q_{rem} e em função de E, para diferentes ν , podem ser observadas no Apêndice, Figuras V e VI, os quais apresentam o mesmo comportamento dos estudos da oxidação, já discutidos anteriormente.

Conhecidos os valores η_f , é possível obter a resistividade iônica específica do filme a partir da equação eq. (2.10). A Figura 5.27 apresenta a variação da resistividade iônica específica vs. o potencial.

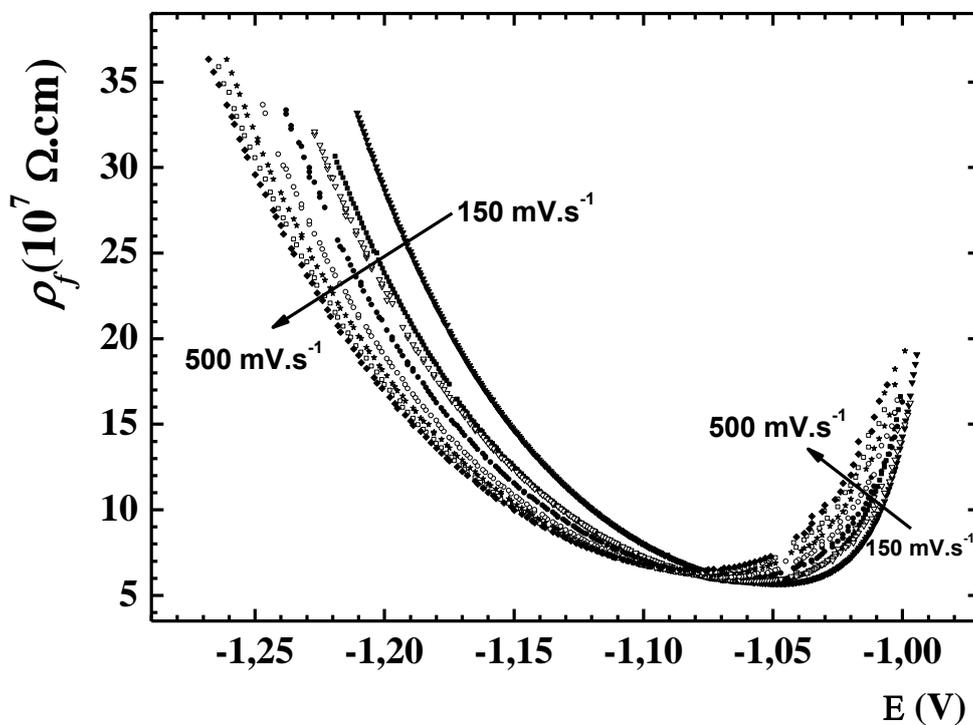


Figura 5.27 - Resistividade iônica específica vs. potencial para diferentes ν indicadas na figura. Pb/PbSO₄. Eletrólito de H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $V_f = 25,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}$.

Analisando a Figura 5.27, no sentido em que a reação ocorreu, ou seja, de -1 V para valores mais catódicos, observa-se uma queda inicial no valor da resistividade. Esta queda está relacionada com a injeção de defeitos nas interfaces m/f e f/s .

A resistividade inicial do processo catódico é alta devido ao filme já crescido e envelhecido durante o processo anódico. Sua magnitude diminui até alcançar um

mínimo, onde a concentração dos defeitos alcança um máximo e onde ocorre um equilíbrio nas velocidades de injeção de recombinação dos defeitos.

O aumento da resistividade após o pico está relacionada com a diminuição da espessura do filme, o que facilita o colapso dos defeitos.

Observa-se que para $\nu > 150 \text{ mVs}^{-1}$, a amplitude da resistividade varia quase que uniformemente com os diferentes transientes, com uma tendência a superposição das curvas analisadas. Isto indica que os filmes dos sistemas em estudo possuem as mesmas características, chegando próximo a uma condição de estado estacionário, com a variação de ν .

Outra análise pode ser obtida através da representação da resistividade em função da densidade de carga remanescente, como mostra a Figura 5.28:

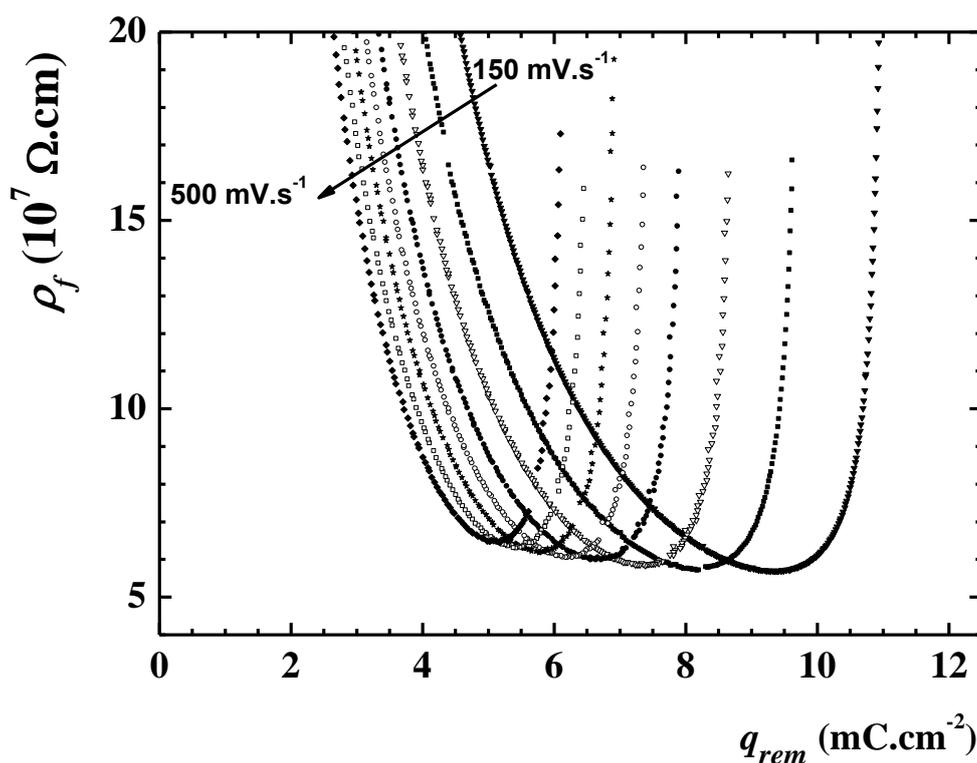


Figura 5.28 – Resistividade iônica específica vs. densidade de carga remanescente do processo de redução do filme de PbSO_4 sobre o Pb para diferentes ν . Eletrólito de H_2SO_4 4,6 M, ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. $V_f = 25,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}$.

Ao analisar a Figura 5.28, deve-se lembrar que o início do transiente catódico é o de maior valor da densidade de carga remanescente.

Na região inicial há uma queda repentina nos valores da resistividade com uma pequena variação da carga reduzida. Após atingir um mínimo, ρ_f volta a aumentar, mas com uma menor amplitude, diferenciando a velocidade de injeção inicial dos defeitos da velocidade de recombinação. O aumento quase exponencial de ρ_f pode estar relacionado com a redução da espessura do filme, pois caso contrário, ρ_f aumentaria de maneira constante.

Relacionando os valores do sobrepotencial obtidos a pouco, com os valores da densidade de carga durante o transiente, pode-se obter a variação do campo elétrico pela eq. (2.21).

A Figura 5.29 apresenta a variação do campo elétrico com o potencial do transiente catódico.

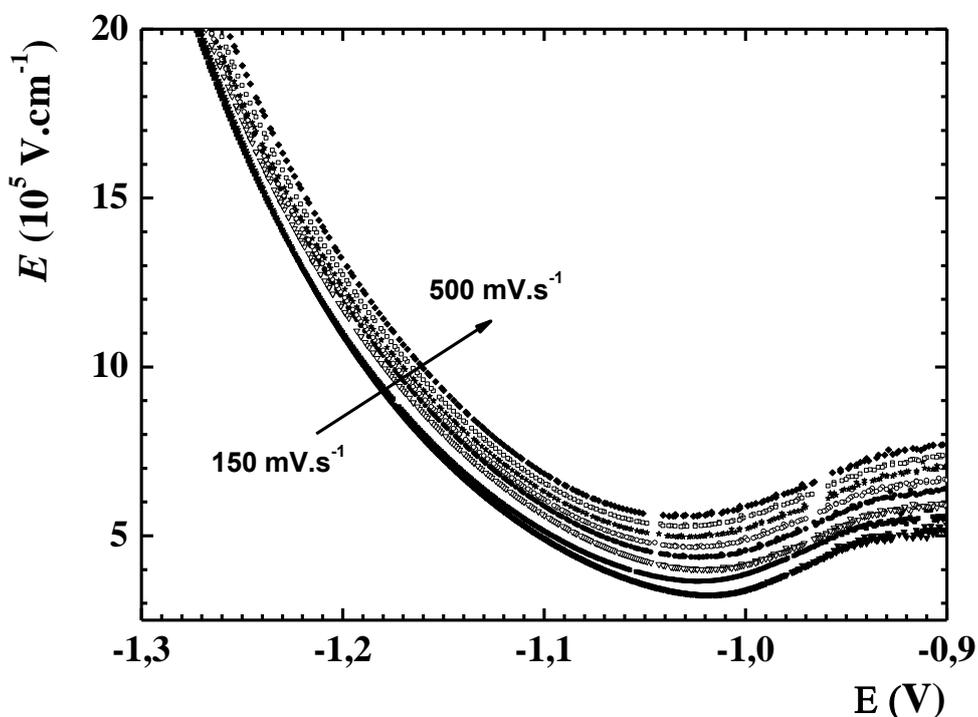


Figura 5.29 - Curva típica do campo elétrico através do filme vs. potencial a diferentes ν indicadas na figura. Eletrólito de H_2SO_4 4,6 M, ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. ET - Pb. $V_f = 25,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}$.

Ao contrário do caso da oxidação, a Figura 5.29 mostra que o valor inicial do campo elétrico é relativamente baixo, passa por um mínimo (próximo das condições de pico voltamétrico) e aumenta quase que linearmente com a variação do potencial para valores mais catódicos. Essa variação está relacionada com a espessura do filme, que inicialmente é alta, diminuindo com o decorrer do transiente. Como a variação da espessura é maior do que a variação do potencial, o campo tende somente a aumentar com a redução do filme.

A Figura 5.30 apresenta a variação do campo elétrico com a densidade de carga remanescente do transiente catódico.

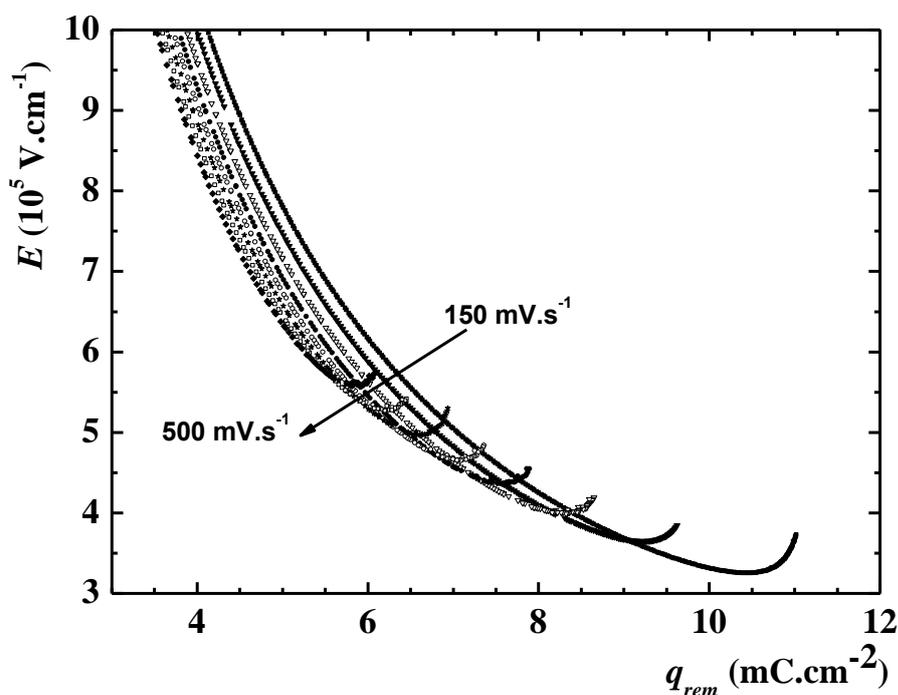


Figura 5.30 - Curva típica do campo elétrico através do filme vs. densidade de carga remanescente do processo de redução do PbSO_4 sobre o Pb para diferentes ν indicadas na figura. Eletrólito de H_2SO_4 4,6 M, ER - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. ET - Pb . $V_f = 25,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}$.

A Figura 5.30 confirma o discutido sobre a elevação do campo elétrico com a redução do filme de PbSO_4 , influenciado principalmente pela variação da espessura. Este comportamento do campo elétrico observado nas Figuras 5.29 e 5.30 pode ser verificado pela variação do sobrepotencial observado nas Figuras V e VI do Apêndice.

A partir dos valores do campo elétrico, pode-se afirmar que o processo de redução também corresponde a uma situação de alto campo, assim como o processo de oxidação.

6. Conclusões

A partir da análise e discussão dos dados obtidos no presente trabalho, podem-se obter diversas conclusões, tanto com relação à reprodutibilidade, como para a compreensão e aplicação do Modelo Ôhmico nos processos de oxidação e redução.

O método de pré-tratamento para a limpeza superficial do eletrodo, antes das medidas e a etapa de reativação entre as medidas, resultou em uma boa reprodutibilidade das curvas voltamétricas, observada pela pequena dispersão nas condições de pico. A adição do pré-tratamento e da etapa de reativação possibilitaram a realização de uma série de medidas sem a retirada do eletrodo da solução.

Os resultados experimentais apresentaram uma baixa taxa de dispersão, facilitando a obtenção dos parâmetros necessários e a posterior aplicação das equações do modelo.

No caso da oxidação do chumbo a sulfato de chumbo, a aplicação do Modelo Ôhmico foi realizada de maneira satisfatória. Já na redução destes filmes, encontrou-se uma dificuldade na representação das curvas adimensionais, limitando a aplicação do modelo para velocidades de varredura superiores a 150 mV.s^{-1} e até a região posterior ao pico voltamétrico.

A análise das variáveis dependentes i_p e E_p em função da variável independente v , mostrou que não houve dissolução do filme durante o transiente anódico. Durante o transiente catódico obteve-se uma densidade de corrente de dissolução de $30 \mu\text{A.cm}^{-2}$, a qual, para efeitos de cálculo, foi considerada desprezível, visto a magnitude da corrente catódica ser de pelo menos vinte vezes maior.

Observou-se pela densidade de carga, que o sistema, tanto na oxidação quanto na redução, atingiu o estado estacionário a velocidades de varredura maiores que 150 mV.s^{-1} , comprovado posteriormente com o cálculo da resistividade iônica específica do filme. Ainda em relação à densidade de carga, pôde-se verificar a ocorrência do fenômeno de interrupção, como demonstrado na literatura ^[55].

Os parâmetros cinéticos da interface metal/filme obtidos pela curva de Tafel, no caso da oxidação, estão de acordo com trabalhos já realizados ^[7], entretanto

apresentaram menor dispersão nos dados experimentais. Obteve-se $\alpha_{m/f}^a = 0,90$ e $i_{m/f}^{0a} = 2,61 \text{ mA.cm}^{-2}$. Uma barreira de energia para a transferência de carga próxima a simetria (próxima a 1) e uma passivação do chumbo pouco eficiente (alta densidade de corrente de troca).

No caso da redução, obteve-se $\alpha_{m/f}^c = 0,17$ e $i_{m/f}^{0c} = 1,10 \text{ mA.cm}^{-2}$. Uma barreira de energia para a transferência de carga assimétrica e, como no caso da oxidação, uma passivação do chumbo pouco eficiente.

O potencial de Flade, tanto na oxidação quanto na redução, satisfaz o esperado termodinamicamente ($E_F = -0,98 \text{ V}$ para o caso anódico e $E_F = -1,0 \text{ V}$ para o caso catódico vs. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M).

A caracterização do filme frente aos parâmetros sobrepotencial (η_f) e resistividade (ρ_f) apresentaram-se de acordo com o esperado teoricamente.

Os valores calculados para o campo elétrico através do filme em ambas as situações (oxidação e redução) confirmou a designação do Modelo Ôhmico para a situação de Alto Campo.

No estudo da redução dos filmes passivos, não se obteve uma densidade de carga de formação homogênea para as menores velocidades de varredura, o que pode ter impedido a aplicação do modelo para estas velocidades.

7. Trabalhos Apresentados

Relação de trabalhos desenvolvidos e apresentados resultantes desta dissertação:

- 1) D'ALKAINE, C. V.; GARCIA, C. M.; RODRIGUES, S. E. B.; **Dirupção parcial de filmes. O caso do cádmio.** XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – SIBEE, Fortaleza –CE, 2009.
- 2) GARCIA, C. M.; RODRIGUES, S. E. B; BERTON, M. A. C.; **Corrosion in pipelines and equipments of cooling system in na hydroelectric power station.** VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat, Guarujá – SP, 2008, trabalho 1608.

8. Trabalhos Futuros

Algumas sugestões para trabalhos futuros são colocadas neste capítulo:

- a) Variar a velocidade de varredura anódica para verificar sua influência no estudo da redução dos filmes passivos.
- b) Controlar o crescimento potencioestático em função da carga, variando a mesma e analisar sua influencia na redução.
- c) Crescer os filmes galvanostaticamente e reduzir voltametricamente, pois o crescimento será realizado com uma densidade de corrente constante, não variando como ocorre nos transientes voltamétricos.
- d) Utilizar a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para se comparar os valores da resistividade, tanto na oxidação, quanto na redução.

Apêndice

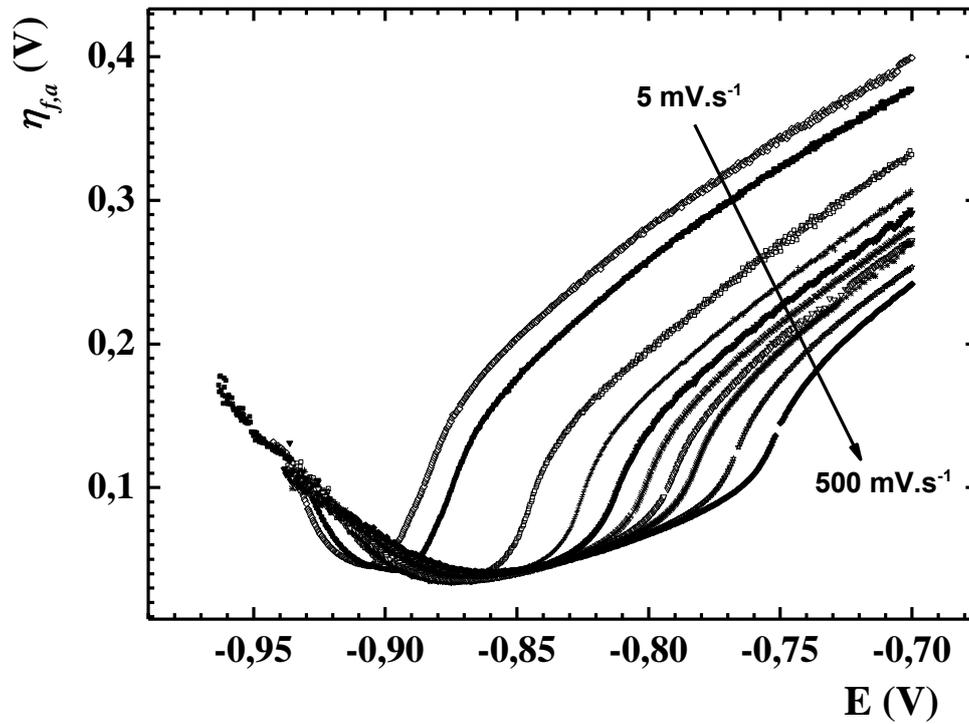


Figura I: Representação do sobrepotencial através do filme (η_f) vs. potencial para diferentes ν_a indicadas na figura. Sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $q_0 = 6,0 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A Figura II apresenta um transiente voltamétrico típico do chumbo em H_2SO_4 4,6 M. Demonstra, esquematicamente, a simetria no final do transiente e como se obtém a carga remanescente na condição de pico (q_{rem} - cinza claro – carga total descontado a carga até o ponto de interesse do transiente) e a carga catódica total (q_c – cinza escuro + cinza claro). Estão indicados os parâmetros de pico catódico: densidade de corrente ($i_{p,c}$) e potencial ($E_{p,c}$).

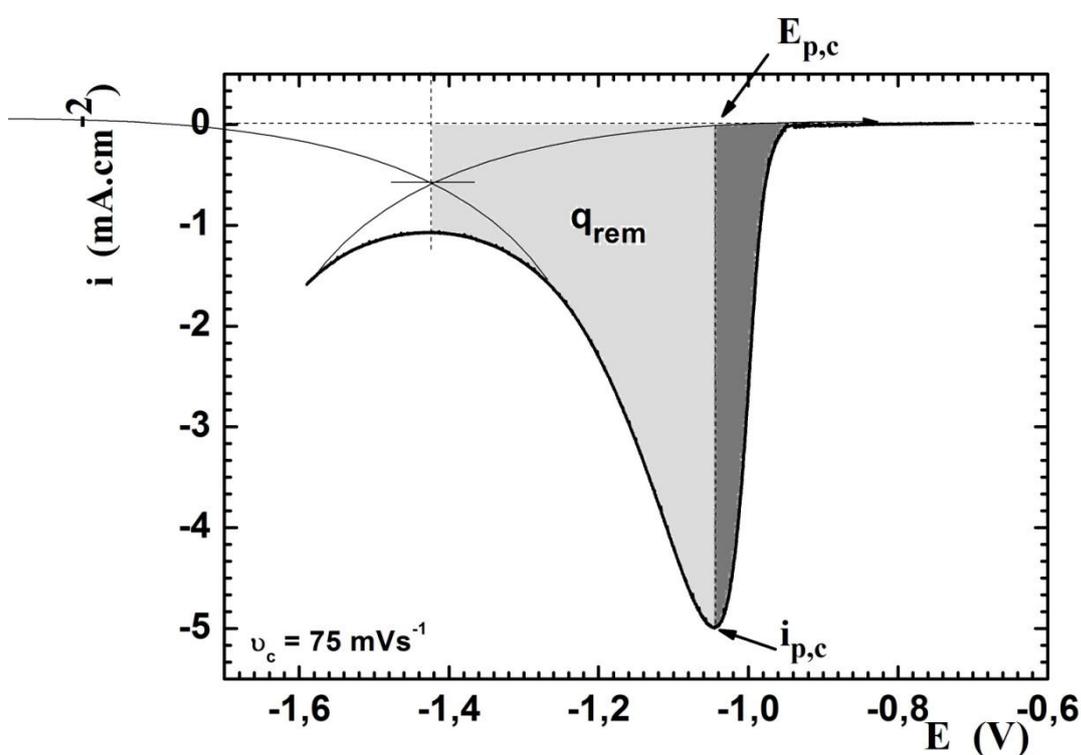


Figura II - Transiente voltamétrico típico do chumbo em H_2SO_4 4,6 M. Velocidade de varredura = $75 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Cálculo das cargas total e remanescente demonstradas na figura. $E_i = -1,2 \text{ V}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$, $E_{\lambda} = -1,6 \text{ V}$. E vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. $A_g = 0,28 \text{ cm}^2$.

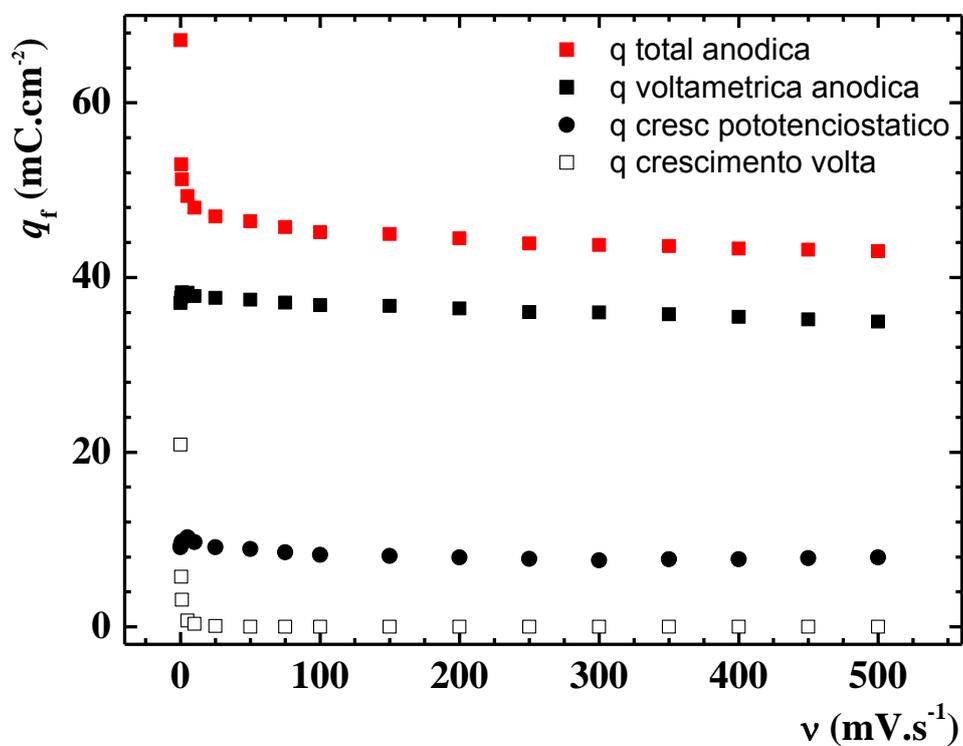


Figura III - Carga total de formação (q_f): carga do crescimento pototenciostático + carga de crescimento durante o transiente catódico + carga voltamétrica anódica em função da velocidade de varredura para o sistema chumbo em ácido sulfúrico 4,6 M, obtido com $v_a = 50 \text{ mVs}^{-1}$ e diferentes v_c . ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M.

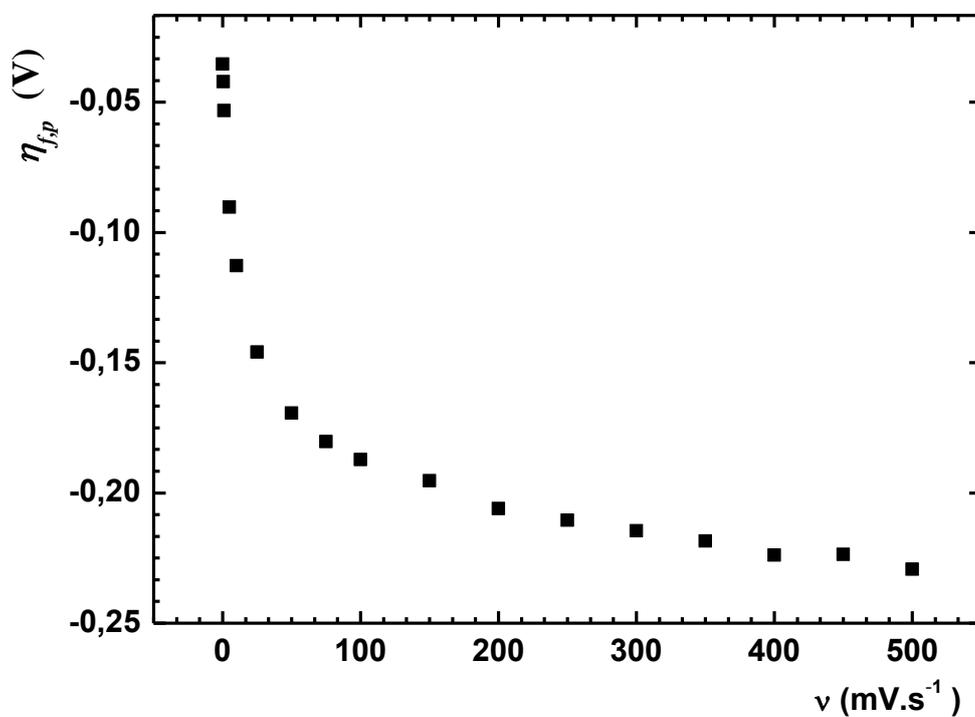


Figura IV - Representação do sobrepotencial através do filme nas condições de pico ($\eta_{f,p}$) vs. velocidade de varredura catódica. Sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M.

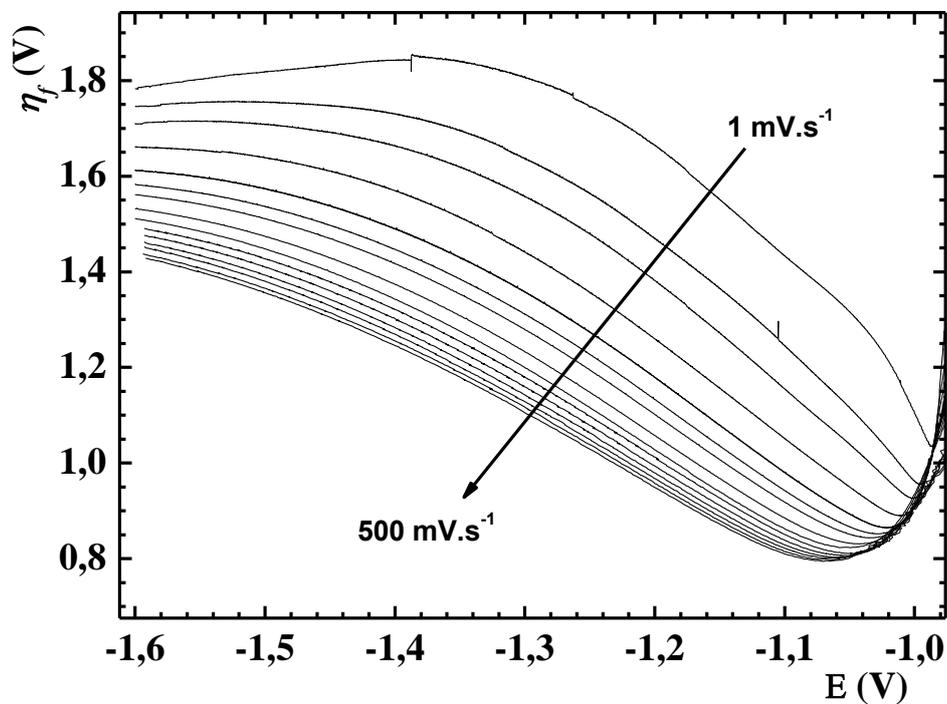


Figura V – Representação dos sobrepotenciais através do filme (η_f) vs. seus respectivos potenciais, durante a redução voltamétrica a diferentes ν . Valores de η_f obtidos na Figura 5.26. Os valores de ν estão indicados na figura. ET – Pb. Solução de ácido sulfúrico 4,6 M. ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M.

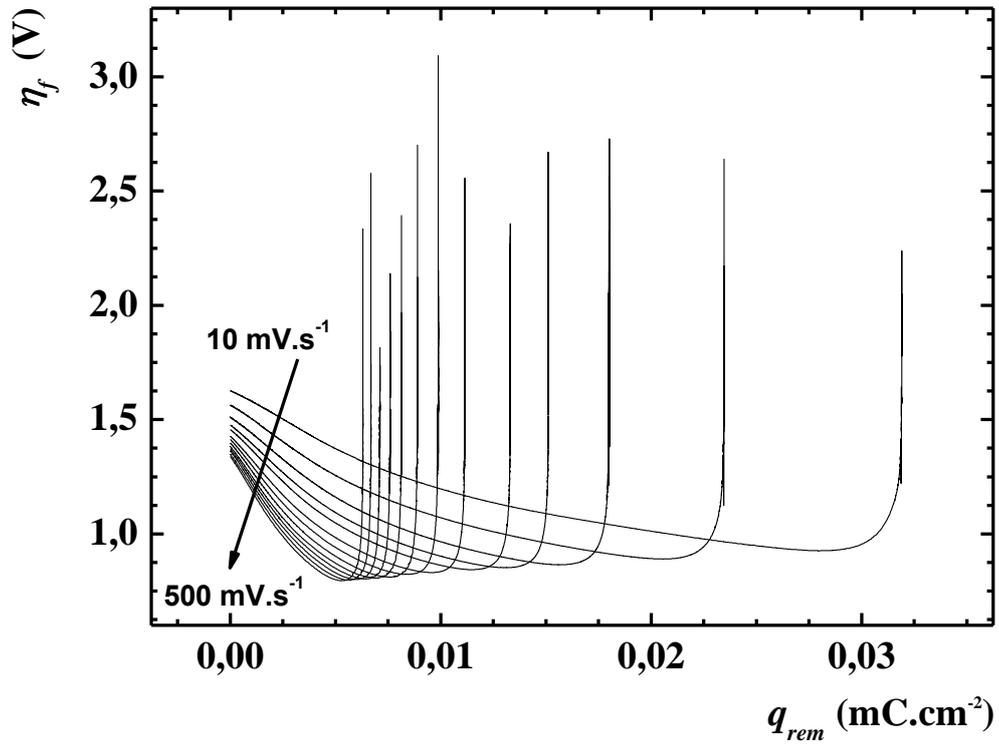


Figura VI – Representação de η_f calculado vs. valores de q_{rem} para diferentes ν , indicadas na figura. Pb/PbSO₄. Eletrólito de H₂SO₄ 4,6 M, ER - Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M.

Referências bibliográficas

- [1] TÚLIO, P. C. **Crescimento de filmes passivantes em condições de transientes galvanostáticos.** São Carlos, 2001, 168 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.
- [2] 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, Vol. 457, p. 13-21, 1998.
- [3] D'ALKAINE, C. V.; DE SOUZA, L. M. M. & 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, Vol. 34, p. 129, 1993.
- [4] BOCCHI, N. **Estudo dos processos de formação e redução de filmes passivantes sobre zinco em meios moderadamente alcalinos.** São Carlos, 1986, 178 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo.
- [5] 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: 8th International Symposium of Passivity of Metals and Semiconductors, 1999, Jasper, Alberta, Canadá. Anais Pennington: The Electrochemical Society, Vol. 99-42, p. 221-226, 1999.
- [6] D'ALKAINE, C. V.; TULIO, P. C.; BERTON, M. A. C.; **Quantitative Ohmic model for transient growths of passivating films. The voltametric case.** Electrochimica Acta, Vol. 49, p. 1989-1997, 2004.
- [7] SOUZA, L. M. M. **Cinética Eletroquímica do chumbo em meio de ácido sulfúrico.** São Carlos, 1994, 271 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.
- [8] MOTTA, H. N. **Estudo da cinética de crescimento de óxidos sobre metais. O caso do cádmio em meio alcalino.** Curitiba, 2005, 214 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná.
- [9] SATO, N.; **An Overview on the passivity of metals.** Corrosion Science, Vol. 31, p. 1-19, 1990.
- [10] UHLIG, H. H.; History of passivity, experiments and theories. In: **Passivity of Metals.** Editado por: R. Frankenthal & J. Kruger. The Electrochemical Society, Princeton, p. 1-27, 1978.
- [11] SAZOU, D.; PAGITSAS, M; **Non-linear dynamics of the passivity breakdown of iron in acidic solutions.** Chaos, Solitons and Fractals, Vol. 17, p. 505-522, 2003.
- [12] VETTER, K. J.; Passivity of Metals. In: **Electrochemical Kinetics.** Academic Press, Nova York, 1967.
- [13] SCHMUKI, P.; **From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys.** J. Solid State Electrochem, Vol. 6, p. 145-164, 2002.
- [14] D'ALKAINE, C. V.; **The growth kinetics of passivating films through the Hopping Motion model.** Trends in Corrosion Research, Vol. 1, p. 91-110, 1993.

-
- [15] CARDOSO, R. **Estudo do crescimento do filme de passivação do nióbio em sulfato de sódio.** São Carlos, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.
- [16] OGURA, K.; **A dissolution – precipitation model for metal passivation.** *Electrochimica Acta*, Great Britain, Vol. 25, p. 335-339, 1980.
- [17] KORYTA, J.; DVORAK, J.; **Principles of Electrochemistry.** Second Edition. Editores John Wiley & Sons. Inglaterra. p. 377, 1987
- [18] MÜLLER, W. J.; **On the passivity of metals.** *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 27, p. 737, 1931.
- [19] CALANDRA, A. J.; TACCONI, N. R.; PEREIRO, R.; ARVIA, A. J.; **Potentiodynamic current/potential relations for film formation under ohmic resistance control.** *Electrochim. Acta*, Vol. 19, p. 901, 1974.
- [20] SRINIVASAN, S.; GILEADI, E.; **The potential-sweep method: A theoretical analysis.** *Electrochimica Acta*, Vol. 11, p. 321, 1966.
- [21] CHAO, C. Y.; LIN, L. F.; MACDONALD, D. D.; **A point defect model for anodic passive films. I. Film growth kinetics.** *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 128, p. 1187, 1981.
- [22] MACDONALD, D. D.; SIKORA, E.; SIKORA, J.; **The kinetics of growth of the passive film on tungsten in acid phosphate solutions.** *Electrochimica Acta*, Vol. 43, p. 2851-2861, 1998.
- [23] MACDONALD, D. D.; **Passivity - the key to our metals-based civilization.** *Pure Applied Chemistry*, Vol. 71(6), p. 951-978, 1999.
- [24] MACDONALD, D. D.; **The Point Defect Model for the Passive State.** *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 139(12), p. 3434-3449, 1992.
- [25] MACDONALD, D. D.; MACDONALD, M. U.; **Theory of Steady-State Passive Films.** *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 137(8), p. 2395-2402. 1990.
- [26] MACDONALD, D. D.; ZHANG, L.; **On the transport of point defects in passive films.** *Electrochimica Acta*, Vol. 43(7), p. 679-691, 1998.
- [27] MACDONALD, D. D.; ZHANG, L.; SIKORA, E.; SIKORA, E. J.; **On the Kinetics of Growth of Anodic Oxide Films.** *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 145(3), p. 898-905, 1998.
- [28] VERWEY, E. J. W.; **Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields.** *Physica*, Vol. 2, p. 1059, 1935.
- [29] SATO, N.; COHEN, M.; **The Kinetics of Anodic Oxidation of Iron in Neutral Solution I. Steady Growth Region.** *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 111(5), p. 512-519, 1964.
- [30] D'ALKAINÉ, C. V.; TULIO, P. C.; **O modelo de intercâmbio coletivo de posições aplicado à passivação anódica do Zn em bórico/borato.** XIV Congresso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (XIV CIBAE), Anais, Oaxaca-México, 2000.

-
- [31] D'ALKAINE, C. V.; CORDEIRO, J. M.; In: **Advances in Lead Acid – Batteries**. Editado por: D. Pavlov e K. Bullock. Electrochemical Society, p. 190, 1984.
- [32] D'ALKAINE, C.V.; **Voltammetry at solid electrodes. Differential equation for one of the cases of a solid electrode given an insoluble quasi non-conducting film**. In: Simpósio Brasileiro De Eletroquímica E Eletroanalítica. Anais p. 349, São Carlos, 1982.
- [33] CABRERA, N.; MOTT, N. F.; **Theory Of Oxidation On Metals**. Reports on Progress in Physics, Vol. XII, p. 163-184, 1948.
- [34] LOPES, M. C. **Modelagem e Simulação do Crescimento de Filmes de Passivação sobre Metais**, in *Química*. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. p. 169, 2000.
- [35] BOSCHETO, E. P. **Simulação do crescimento de filmes sobre metais. O caso voltamétrico**. São Carlos, 2008, 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.
- [36] D'ALKAINE, C.V.; GARCIA, C.M.; **Crescimento de Al_2O_3 sobre Al em $NaHCO_3$** . In: Congresso Brasileiro De Corrosão, Rio de Janeiro - RJ, 1995.
- [37] D'ALKAINE, C.V.; GARCIA, C.M.; **The growth of Al_2O_3 on Al through voltammetric and impedance transient measurements**. In: International Symposium On Passivity. Passivation Of Metals And Semiconductors. Anais. Germany : 1995.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] D'ALKAINE, C.V.; OLIVEIRA, C.L.F.; **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, Anais, Germany, 1995.
- [41] D'ALKAINE, C.V.; **Passivity and Dynamic Systems**. Plenary Lecture. In: 15th International Corrossion Congress, International Corrosion Council, Granada, Espanha, 2002.
- [42] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R; **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. Editores John Wiley & Sons. New York, U.S.A., 1980.
- [43] POURBAIX, M.; **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. Editor Marcel Pourbaix, National Association of Corrosion Engines – Houston, Texas, USA – 2 ed., p. 485-492, 1974.
- [44] D'ALKAINE, C. V.; PRATTA, P. M. P.; **Influência do tratamento superficial em processos de nucleação de filmes de passivação. Caso do chumbo em ácido sulfúrico**. In: 59º Congresso Anual – Internacional ABM, São Paulo - SP, 2004.

-
- [45] D'ALKAINE, C. V.; PRATTA, P. M. P.; **Influência de pré-tratamentos em processos de nucleação de filmes de passivação. Caso de uma liga Pb/Ca/Sn/Ag em ácido sulfúrico.** In: XVI CBECIMAT, Porto Alegre – RS, 2004.
- [46] FLETCHER, S.; **Some new Formulae Applicable to Electrochemical Nucleation/Growth Collision.** *Electrochimica Acta*, Vol. 28, p. 917-923, 1993.
- [47] D'ALKAINE, C. V.; **Cinética de crescimento de filmes de passivação.** In: Conf. Plen. – XI Congresso Ibero-Americano de Eletroquímica, p.25-49, Tenerife – Espanha, 1991.
- [48] SATO, N.; OKAMOTO, G.; **Electrochemical Passivation of Metals.** In: **Comprehensive Treatise of Electrochemistry.** Editado por: J.O'M.Bockris, B.E. Conway, E. Yeager. Plenum Press, New York, cap. 4, p. 193-245, 1981.
- [49] SATO, N.; **The passivity of Metals and Passivating Films.** In: **Passivity of Metals.** Editado por: R. Frankenthal & J. Kruger. The Electrochemical Society, Princeton, p. 29-58, 1978.
- [50] SATO, N.; **A theory for breakdown of anodic oxide films on Metals.** *Electrochimica Acta*, Vol. 16, p. 1683-1692, 1971.
- [51] ORD, J. L.; CLAYTON, J. C.; BRUDZEWSKI, K.; **The effect of Electrostriction on the anodic oxidation of Tungsten.** *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 125 (6), p.908-914, 1978.
- [52] BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N.; D'ALKAINE, C. V.; **Some problems related to the reduction charge in potentiodynamic studies of passivating films.** *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 5, p. 175-178, 1987,
- [53] LIN, L. F.; CHAO, C. Y.; MACDONALD, D. D.; **A point defect model for anodic passive films II. Chemical breakdown and pit initiation.** *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 128 (6), p. 1194-1198, 1981.
- [54] ALBANI, O. A.; ZERBINO, J. O.; VILCHE, J. R.; ARVIA, A. J.; **A comparative electrochemical and ellipsometric study of the iron electrodes in different alkaline electrolytes.** *Electrochimica Acta*, Vol. 31, p. 1403-1411, 1986.
- [55] D'ALKAINE, C. V.; GARCIA C. M.; BRITO, G. A. O.; PRATTA, P. M. P.; FERNANDES, F. P.; **Disruption process in films grown and reduced electrochemically on metals.** *J. Solid State Electrochem.*, Vol. 11, p. 1575-1583, 2007.
- [56] D'ALKAINE, C. V.; PRATTA, P. M. P; **Electrochemical data about disruption of passivating films. The Pb/PbSO₄/H₂SO₄ system.** Plenary Lecture, In:Passivity, França – Paris, 2005.
- [57] D'ALKAINE, C. V.; GARCIA, C. M.; RODRIGUES, S. E. B.; **Dirupção parcial de filmes. O caso do cádmio.** XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – SIBEE, Fortaleza – CE, 2009.
- [58] BULLOCK, K. R.; **The electromotive force of the lead-acid cell and its half-cell potentials.** *Journal of Power Sources*, Vol. 35, p. 197-223, 1991.
- [59] D'ALKAINE, C. V.; SANTANNA, M. A.; **The passivating films on nickel in alkaline solutions I. General aspects of the Ni(II) region.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 457, p. 5-12, 1998.

[60] PAVLOV, D.; Lead – Acid Batteries. In: Power sources for electric vehicles. Editado por: B. D. McNicol e D. A. J. Rand. Elsevier Sequoia, Amsterdam, p. 111-505, 1984.