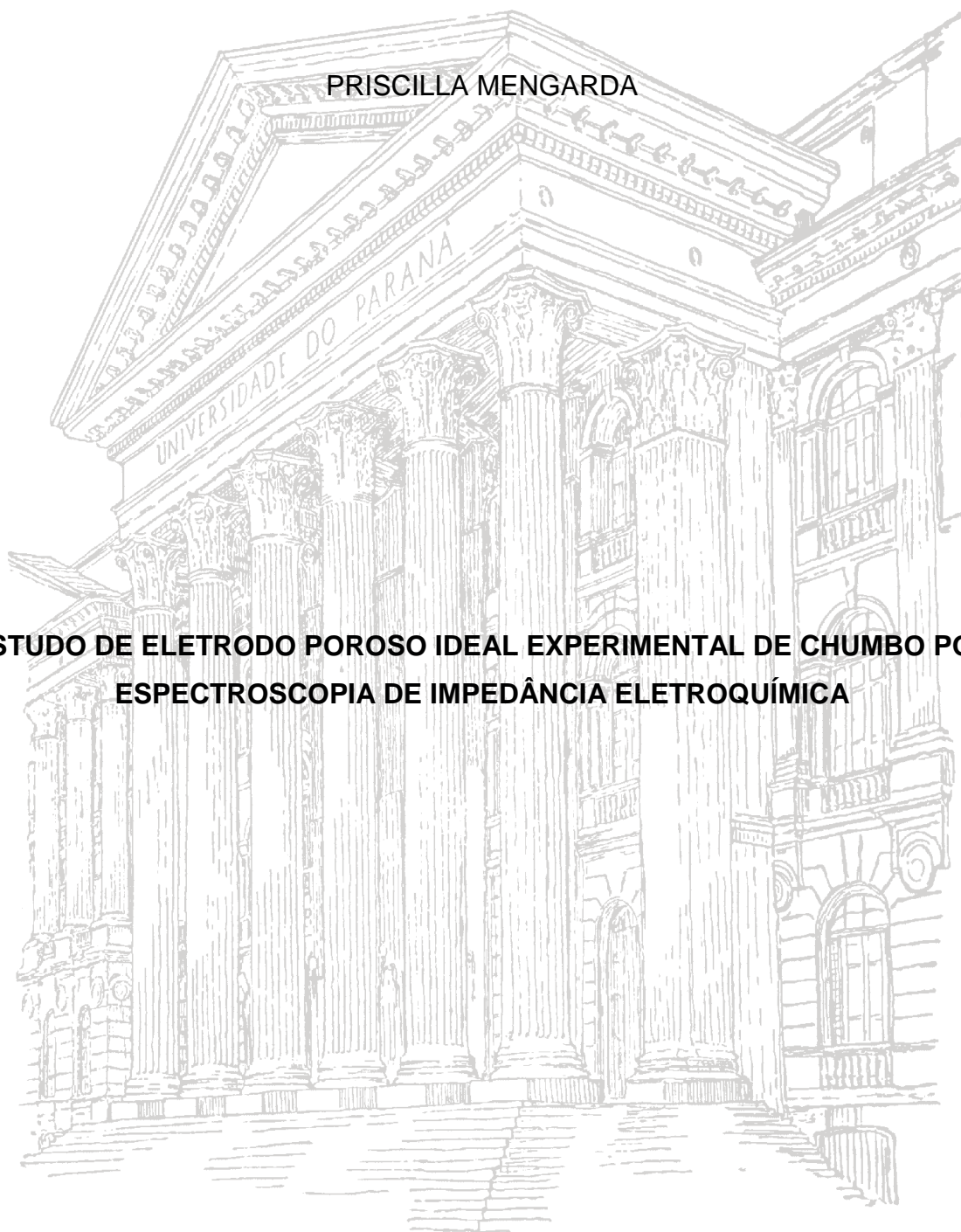


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PRISCILLA MENGARDA

**ESTUDO DE ELETRODO POROSO IDEAL EXPERIMENTAL DE CHUMBO POR  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**



CURITIBA

2012

PRISCILLA MENGARDA

**ESTUDO DE ELETRODO POROSO IDEAL EXPERIMENTAL DE CHUMBO POR  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

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

Orientador: Prof. Dr. Patrício R. Impinnisi

**CURITIBA**

**2012**

M544e Mengarda, Priscilla

Estudo de eletrodo poroso ideal experimental de chumbo por espectroscopia de impedância eletroquímica. / Priscilla Mengarda – Curitiba, 2012.

105 f.: il. [algumas color.]; 30 cm.

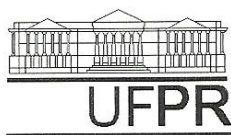
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais - PIPE, 2012.

Orientador: Patrício R. Impinnisi

Bibliografia: p. 98-105.

1. Eletroquímica. 2. Chumbo. I. Impinnisi, Patrício R. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDD: 621.31242



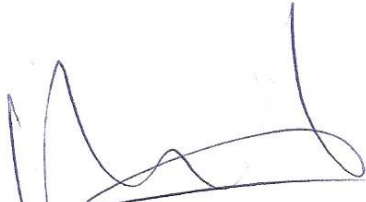
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia


---

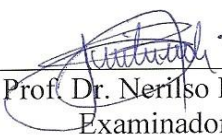
### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e cinco dias do mês de abril de 2012, no Auditório do SIMEPAR - 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 ducentésima décima quinta 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: Patricio Rodolfo Impinnisi (UFPR), Vitoldo Swinka Filho (UFPR), Nerilso Bocchi (UFSCar). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **PRISCILLA MENGARDA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**ESTUDO DE ELETRODO POROSO IDEAL EXPERIMENTAL DE CHUMBO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**”. 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 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 25 de abril de 2012.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Patricio Rodolfo Impinnisi  
Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Vitoldo Swinka Filho  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Nerilso Bocchi  
Examinador

## AGRADECIMENTOS

À minha família, especialmente aos meus pais Ursula e Elcio e ao meu irmão Elinton, pelo amor, dedicação e luta durante a vida, contribuindo grandemente para minha estruturação até aqui.

Ao Fernando, meu amor e amigo, por todo companheirismo, incentivo e apoio. Não é o homem ou a mulher que toma a frente; grandes amores caminham lado a lado.

À UFPR, CAPES e ao PIPE por viabilizar minha inserção enquanto bolsista no mestrado e contribuir para o desenvolvimento de meu trabalho.

Ao LACTEC pelo apoio financeiro, equipamentos, laboratórios, instalações e recursos.

Ao Prof. Dr. Patrício Rodolfo Impinnisi pelos conhecimentos transmitidos, pelas experiências compartilhadas de um profissional brilhante.

Ao Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine, por toda contribuição intelectual e sócio-cultural, e pela sua inspiradora paixão pelo trabalho, que reflete no brilho em seu olhar.

Aos componentes da banca examinadora Prof. Dr. Nerilso Bocchi, Prof. Dr. Vitoldo Swinka Filho e Prof. Dr. Kleber Franke Portella pela riquíssima contribuição para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório Francisco, Juliano e Thoaldo, pelo grande apoio dentro e fora da vida acadêmica.

Aos meus queridos amigos-irmãos “cães”: Jaque, Planck, Jesus, Kadma, Bruninho, Magoo, Ana, Eto, Carol, Tuper, Arlene, Rodrigo, Diego, Gi, Bagre, agradeço por constituírem a extensão de minha família aqui em Curitiba, por todo companheirismo e amizade.

Aos amigos de graduação Alessandra, Aline, George e Luana, por compartilharem os desafios sempre com muita perseverança, otimismo e alegria.

Aos amigos que fazem ou fizeram parte, direta ou indiretamente, do Laboratório de Pilhas e Baterias: Ana Carla, André, Bruna, Camila, Charlinho, Cris, Dani, Diego, Filhinho, Giba, Joel, Laíne, Luíza, Raquel, Stanley, obrigada pela imensa contribuição e carinho.

Um agradecimento especial ao Departamento de Química da UFPR, incluindo amigos, professores e funcionários técnico-administrativos. Agradeço ao local em que completei minha graduação, e que sempre esteve de portas abertas para me auxiliar no desenvolvimento do mestrado.

A todos os demais que fizeram parte de minha história e contribuíram para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

|   |       |
|---|-------|
| <b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....  | vi    |
| <b>ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS</b> .....  | xiv   |
| <b>RESUMO</b> .....   | xvii  |
| <b>ABSTRACT</b> .....   | xviii |
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....   | 1     |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....  | 4     |
| 2.1 SISTEMAS ELETROQUÍMICOS .....   | 4     |
| 2.1.1 Conceitos Fundamentais.....   | 5     |
| 2.1.1.1 Transporte de massa .....   | 7     |
| 2.1.1.2 Dupla camada elétrica.....  | 10    |
| 2.2 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS RELACIONADOS AO SISTEMA<br>Pb/PbSO <sub>4</sub> .....  | 12    |
| 2.2.1 Voltametria Cíclica e o Sistema Pb/PbSO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                           | 12    |
| 2.2.2 Mecanismos de formação de PbSO <sub>4</sub> em eletrodo de Pb e em solução de<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..... | 16    |
| 2.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA .....  | 18    |
| 2.3.1 História da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....   | 18    |
| 2.3.2 Conceito e a Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica ....   | 21    |
| 2.3.3 Representação Gráfica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica<br>e Interpretação dos Dados .....                | 24    |
| 2.3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para Eletrodos Planos e<br>Porosos .....                                   | 28    |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....  | 37    |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.1 PREPARAÇÃO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO .....  | 37        |
| 3.2 PRÉ-TRATAMENTO.....  | 39        |
| 3.3 TRATAMENTO ENTRE AS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA E POLARIZAÇÃO<br>PROLONGADA PRÉVIA .....   | 41        |
| 3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA EM ELETRODO<br>PLANO E ELETRODO COM POROS .....                                   | 41        |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>  | <b>43</b> |
| 4.1 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO PARA<br>REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA.....                                | 43        |
| 4.1.1 Pré-Tratamento .....   | 45        |
| 4.1.2 Polarização Catódica entre Medidas de Impedância.....  | 50        |
| 4.1.3 Polarização Prolongada Prévia para o Eletrodo com Poros.....   | 52        |
| 4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA APLICADA A<br>ELETRODO PLANO E POROSO .....                                       | 54        |
| 4.2.1 Características do Filme de $PbSO_4$ Formado Previamente às Medidas de<br>Impedância.....                                  | 56        |
| 4.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para Eletrodo Plano de<br>Chumbo .....  | 65        |
| 4.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para Eletrodo de Chumbo<br>com Um Poro Central .....                            | 71        |
| 4.2.3.1 Profundidade do poro de 0,3 cm .....   | 71        |
| 4.2.3.2 Profundidade do poro de 0,6 cm .....   | 76        |
| 4.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para Eletrodo de Chumbo<br>com Quatro Poros Equidistantes ao Poro Central ..... | 79        |
| 4.2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para Eletrodo de Chumbo<br>com Dezessete Poros .....                            | 83        |



|  |           |
|--|-----------|
| 4.3 ESTUDO COMPARATIVO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE ELETRODO ..... | 86        |
| 4.3.1 Estudo do Parâmetro $R_s$ .....  | 89        |
| 4.3.2 Estudo dos Parâmetros $R_{p,1}$ e $R_{p,2}$ .....  | 90        |
| <b>5 CONCLUSÃO .....</b>   | <b>95</b> |
| <b>6 TRABALHOS FUTUROS.....</b>  | <b>97</b> |
| <b>7 REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>98</b> |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 1 - Fenômenos observados em um sistema eletroquímico em que configura um condutor iônico (eletrólito) e um condutor de carga (eletrodo) <sup>[11]</sup> .....                        | 7  |
| FIGURA 2 - Modelo de Bockris <i>et al.</i> da estrutura da dupla camada elétrica <sup>[13]</sup> .....  | 11 |
| FIGURA 3 - Curva de densidade de corrente contra potencial para o sistema Pb/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>[19]</sup> .....  | 13 |
| FIGURA 4 - Representação do filme contínuo aderido ao metal e do filme rompido parcialmente <sup>[27]</sup> .....   | 17 |
| FIGURA 5 - Representação no plano cartesiano dos componentes real e imaginário da impedância total de um sistema .....  | 23 |
| FIGURA 6 - Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples <sup>[45]</sup> .....  | 25 |
| FIGURA 7 - Modelo esquemático de um circuito de Randles superposto à interface metal/solução <sup>[48]</sup> .....  | 26 |
| FIGURA 8 - Diagrama do plano complexo de impedância com as contribuições do transporte de massa <sup>[45]</sup> .....   | 27 |
| FIGURA 9 - Diagrama de Nyquist para eletrodo de chumbo polido no potencial de -0,4 V / NHE <sup>[53]</sup> .....  | 29 |
| FIGURA 10 - Diagrama de Nyquist para um eletrodo de Pb revestido por um filme crescido de PbSO <sub>4</sub> e para um eletrodo de Pb revestido por filme crescido de PbO <sub>2</sub> ..... | 30 |
| FIGURA 11 - Representação de linha de transmissão dentro de um poro cilíndrico <sup>[35]</sup> .....  | 31 |
| FIGURA 12 - Diagrama de Nyquist de impedância para formas diferentes de um poro simples assumindo uma interface capacitiva .....  | 33 |
| FIGURA 13 - Modelo proposto para interpretação dos resultados para baterias chumbo-ácidas e para placas de baterias <sup>[68]</sup> .....   | 34 |

- FIGURA 14 - a) EIS de placa negativa em diferentes regimes parciais de descarga. (\*) 30%; (■) 60%; (►) 90%. Faixa de frequência:  $10^4$  a  $10^{-2}$  Hz. b) Resistência em série ( $R_s$ ) e de polarização do primeiro arco capacitivo ( $R_{p,1}$ ) *versus* o nível de descarga para placa negativa<sup>[67]</sup>.....35
- FIGURA 15 - Fotografia da configuração do sistema eletroquímico construído para a realização dos experimentos.....38
- FIGURA 16 - Representação esquemática da vista superior do eletrodo de chumbo (plano e após construção de poros artificiais). Sequência de configuração de eletrodo (a) plano (b) após construção de um poro (c) após o acréscimo de quatro poros ao poro da configuração anterior (d) após o acréscimo de doze poros aos cinco poros da configuração anterior.....39
- FIGURA 17 - Eletrodo plano de chumbo. Variação do potencial (V) com o tempo (min) para um ciclo voltamétrico de estabilização, intermediado por polarizações catódicas.  $E_{\text{pré-trat}} = -2,3$  V,  $t_{\text{pré-trat}} = 30$  min.  $E_{i,\text{pré-trat}} = -1,8$  V;  $t_{i,\text{pré-trat}} = 3$  min.  $E_{-\lambda} = -2,5$  V;  $E_{+\lambda} = -0,1$  V.  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup> ..... 40
- FIGURA 18 - Voltametrias de estabilização em eletrodo plano de chumbo (1<sup>o</sup>, 4<sup>o</sup> e 5<sup>o</sup> ciclos). Área 0,68 cm<sup>2</sup>. Solução Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup>. ER Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup>. CE de chumbo.  $E_{\text{pré-trat}} = E_{\text{im}} = -2,3$  V ( $t_{\text{im}} = 1,5$  min),  $t_{\text{pré-trat}} = 30$  min,  $i_{\text{pré-trat,c,f}} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>.  $E_{i,\text{pré-trat}} = -1,8$  V;  $t_{i,\text{pré-trat}} = 3$  min,  $i_{i,\text{pré-trat,c,f}} = 34$  μA cm<sup>-2</sup>.  $E_{-\lambda} = -2,5$  V;  $E_{+\lambda} = -0,1$  V.  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>.....46
- FIGURA 19 - Densidade de carga total anódica e catódica *versus* número de ciclos em voltametria cíclica de estabilização, para dois  $E_{\text{pré-trat}}$  (-2,3 V e -2,0 V) .....47
- FIGURA 20 - Densidade de carga total anódica e catódica *versus* número de ciclos em voltametria cíclica de estabilização, para dois  $t_{\text{pré-trat}}$  (30 min e 10 min).....49

- FIGURA 21 - Densidade de carga total anódica e catódica *versus* número de ciclos em voltametria cíclica de estabilização.  $E_{\text{pré-trat}} = -2,3 \text{ V}$ ;  $t_{\text{pré-trat}} = 30 \text{ min}$  .....50
- FIGURA 22 - Variação da resistência de polarização do primeiro arco capacitivo ( $R_{p,1}$ ) com o número de medidas para diferentes tempos de tratamentos (para  $E_{\text{trat}} = -2,3 \text{ V}$ ) entre as medidas de EIS.  $E_{\text{EIS}} = -0,85 \text{ V}$ . Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100 \text{ kHz}$  a 10 mHz.....51
- FIGURA 23 - Variação da resistência de polarização do primeiro arco capacitivo ( $R_{p,1}$ ) com o número de medidas para diferentes tratamentos prévios a cada conjunto de quatro EIS.  $E_{\text{trat prev}} = -2,3 \text{ V}$  ( $t_{\text{trat prev}} = 12 \text{ h}$ );  $E_{\text{trat prev}} = -1,8 \text{ V}$  ( $t_{\text{trat prev}} = 12 \text{ h}$ ).  $E_{\text{EIS}} = -0,85 \text{ V}$ . Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100 \text{ kHz}$  a 10 mHz.....53
- FIGURA 24 - Curva de densidade de corrente *versus* tempo durante estabilização da densidade de corrente com a aplicação potencioestática do  $E_{\text{EIS}}$  de  $-0,85 \text{ V}$ .....55
- FIGURA 25 - EIS em eletrodo plano de chumbo. Área =  $0,68 \text{ cm}^2$ . Estudo do comportamento do módulo de impedância ( $|Z|$ ) para diferentes amplitudes (5, 10, 15 e 50 mV (rms)) em um intervalo de frequências de  $10^5$  a  $10^{-3} \text{ Hz}$ , com frequências selecionadas para o gráfico.  $E_{\text{EIS}} = -0,85 \text{ V}$  (30 min).....56
- FIGURA 26 - Densidade de corrente *versus* tempo registrado durante um experimento voltamétrico para a produção do filme em eletrodo plano de chumbo antes do crescimento potencioestático.  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_{\text{pré-trat}} = -2,3 \text{ V}$ ,  $t_{\text{pré-trat}} = 30 \text{ min}$ ,  $E_i = -1,8 \text{ V}$ ,  $t_i = 3 \text{ min}$ ,  $i_{i,c,f} = 34 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Varreu-se até potencial de  $-0,85 \text{ V}$  .....57
- FIGURA 27 - Densidade de corrente para produção de filme potencioestático em eletrodo plano de chumbo antes da primeira EIS.  $E_{\text{trat}} = -2,3 \text{ V}$ ,  $t_{\text{trat}} = 30 \text{ min}$ ,  $i_{\text{trat,c,f}} = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $E_i = -1,8 \text{ V}$ ,  $t_i = 3 \text{ min}$ ,  $i_{i,c,f} = 34 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Varreu-se até potencial de  $-0,85 \text{ V}$ , aguardou-se até estabilização da corrente ( $i_{\text{EIS,a}} = 0,1 \text{ mA cm}^{-2} - 30 \text{ min}$ ) .....58

- FIGURA 28 - Carga total do filme em eletrodo de chumbo após o crescimento da parte voltamétrica e potenciostática, para os potenciais  $E_{EIS} = -0,85$  V e  $E_{EIS} = -0,60$  V. Áreas =  $0,68$  cm<sup>2</sup> (plano);  $0,72$  cm<sup>2</sup> (um poro;  $h_p = 0,3$  cm);  $0,76$  cm<sup>2</sup> (um poro;  $h_p = 0,6$  cm);  $1,06$  cm<sup>2</sup> (cinco poros;  $h_p = 0,6$  cm);  $1,96$  cm<sup>2</sup> (dezesete poros;  $h_p = 0,6$  cm). ..... 59
- FIGURA 29 - Micrografia de eletrodo de chumbo com dezessete poros. Secção transversal com vista lateral de parte de um dos poros do eletrodo. Em a) ampliação de 19x . Em b) ampliação de 59x. .... 61
- FIGURA 30 - Carga total do filme formado em eletrodo de chumbo após o crescimento da parte voltamétrica e potenciostática, para o potencial  $E_{EIS} = -0,60$  V, e do filme reduzido. Áreas corrigidas =  $0,68$  cm<sup>2</sup> (plano);  $4,65$  cm<sup>2</sup> (dezesete poros;  $h_p = 0,3$  cm);  $8,62$  cm<sup>2</sup> (dezesete poros;  $h_p = 0,6$  cm). ..... 63
- FIGURA 31 - Voltametria do quinto ciclo de estabilização em eletrodo plano de chumbo, com localização de  $E_{EIS}$ . Área  $0,68$  cm<sup>2</sup>. Solução Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $1,0$  mol L<sup>-1</sup>. ER Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $1,0$  mol L<sup>-1</sup>. CE de chumbo.  $E_{pré-trat} = E_{im} = -2,3$  V ( $t_{im} = 1,5$  min),  $t_{pré-trat} = 30$  min,  $i_{pré-trat,c,f} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>.  $E_i = -1,8$  V;  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$  μA cm<sup>-2</sup>.  $E_{-\lambda} = -2,5$  V;  $E_{+\lambda} = -0,1$  V.  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>. ..... 65
- FIGURA 32 - EIS de eletrodo plano de chumbo.  $A = 0,68$  cm<sup>2</sup>.  $E_{trat} = -2,3$  V,  $t_{trat} = 30$  min,  $i_{trat,c,f} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$  μA cm<sup>-2</sup>.  $E_{EIS} = -0,85$  V, ( $i_{EIS,a} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz. .... 66
- FIGURA 33 - EIS de eletrodo plano de chumbo.  $A = 0,68$  cm<sup>2</sup>.  $E_{trat} = -2,3$  V,  $t_{trat} = 30$  min,  $i_{trat,c,f} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$  μA cm<sup>-2</sup>.  $E_{EIS} = -0,60$  V, ( $i_{EIS,a} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min) Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz. .... 68
- FIGURA 34 - Eletrodo plano de chumbo. Área =  $0,68$  cm<sup>2</sup>. Variação da resistência da solução do primeiro arco capacitivo ( $R_s$ ) com o número de medidas, em  $E_{EIS} = -0,85$  V e  $E_{EIS} = -0,60$  V.  $E_{trat} = -2,3$  V,  $t_{trat} = 30$  min,  $i_{trat,c,f} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$  μA cm<sup>-2</sup>.  $i_{EIS,a}$

- = 0,1 mA cm<sup>-2</sup> – 30 min. Amplitude de 10 mV (rms). f = 100 kHz a 10 mHz.....69
- FIGURA 35 - Eletrodo plano de chumbo. Área = 0,68 cm<sup>2</sup>. Variação da resistência de polarização do primeiro arco capacitivo ( $R_{p,1}$ ) com o número de medidas, em  $E_{EIS} = -0,85$  V e  $E_{EIS} = -0,60$  V.  $E_{trat} = -2,3$  V,  $t_{trat} = 30$  min,  $i_{trat,c,f} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.  $i_{EIS,a} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min. Amplitude de 10 mV (rms). f = 100 kHz a 10 mHz.....70
- FIGURA 36 - EIS de eletrodo de chumbo com um poro central.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,3$  cm;  $A_{corrigida} = 0,93$  cm<sup>2</sup>.  $E_{trat} = -2,3$  V,  $t_{trat} = 30$  min,  $i_{trat,c,f} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.  $E_{EIS} = -0,85$  V ( $i_{EIS,a} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms). f = 100 kHz a 10 mHz.....71
- FIGURA 37 - EIS de eletrodo de chumbo com um poro central.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,3$  cm;  $A_{corrigida} = 0,93$  cm<sup>2</sup>.  $E_{trat} = -2,3$  V,  $t_{trat} = 30$  min,  $i_{trat,c,f} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.  $E_{EIS} = -0,60$  V ( $i_{EIS,a} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms). f = 100 kHz a 10 mHz.....72
- FIGURA 38 - Representação esquemática do circuito equivalente para simulação dos arcos capacitivos do eletrodo com poros.....73
- FIGURA 39 - Eletrodo de chumbo com um poro central.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,3$  cm;  $A_{corrigida} = 0,93$  cm<sup>2</sup>. Variação da resistência da solução do primeiro arco capacitivo ( $R_s$ ) com o número de medidas, em  $E_{EIS} = -0,85$  V e  $E_{EIS} = -0,60$  V. Amplitude de 10 mV (rms). f = 100 kHz a 10 mHz.....74
- FIGURA 40 - Eletrodo de chumbo com um poro central.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,3$  cm;  $A_{corrigida} = 0,93$  cm<sup>2</sup>. Variação da resistência de polarização do primeiro e segundo arcos capacitivos ( $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$ ) com o número de medidas, em  $E_{EIS} = -0,85$  V e  $E_{EIS} = -0,60$  V. Amplitude de 10 mV (rms). f = 100 kHz a 10 mHz.....75
- FIGURA 41 - EIS de eletrodo de chumbo com um poro central.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{corrigida} = 1,18$  cm<sup>2</sup>.  $E_{trat} = -2,3$  V,  $t_{trat} = 30$  min,  $i_{trat,c,f} = 0,7$

- mA cm<sup>-2</sup>; E<sub>i</sub> = -1,8 V, t<sub>i</sub> = 3 min, i<sub>i,c,f</sub> = 34 μA cm<sup>-2</sup>. E<sub>EIS</sub> = -0,85 V (i<sub>EIS,a</sub> = 0,1 mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms). f = 100 kHz a 10 mHz.....76
- FIGURA 42 - EIS de eletrodo de chumbo com um poro central. r<sub>p</sub> = 0,02 cm; h<sub>p</sub> = 0,6 cm; A<sub>corrigida</sub> = 1,18 cm<sup>2</sup>. E<sub>trat</sub> = -2,3 V, t<sub>trat</sub> = 30min, i<sub>trat,c,f</sub> = 0,7 mA cm<sup>-2</sup>; E<sub>i</sub> = -1,8 V, t<sub>i</sub> = 3 min, i<sub>i,c,f</sub> = 34 μA cm<sup>-2</sup>. E<sub>EIS</sub> = -0,60 V (i<sub>EIS,a</sub> = 0,1 mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms). f = 100 kHz a 10 mHz.....77
- FIGURA 43 - Eletrodo de chumbo com um poro central. r<sub>p</sub> = 0,02 cm; h<sub>p</sub> = 0,6 cm; A<sub>corrigida</sub> = 1,18 cm<sup>2</sup>. Variação da resistência da solução do primeiro arco capacitivo (R<sub>s</sub>) com o número de medidas, em E<sub>EIS</sub> = -0,85 V e E<sub>EIS</sub> = -0,60 V. Amplitude de 10 mV (rms). f = 100 kHz a 10 mHz.....78
- FIGURA 44 - Eletrodo de chumbo com um poro central. r<sub>p</sub> = 0,02 cm; h<sub>p</sub> = 0,6 cm; A<sub>corrigida</sub> = 1,18 cm<sup>2</sup>. Variação da resistência de polarização do primeiro e segundo arcos capacitivos (R<sub>p,1</sub> e R<sub>p,2</sub>) com o número de medidas, em E<sub>EIS</sub> = -0,85 V e E<sub>EIS</sub> = -0,60 V. Amplitude de 10 mV (rms). f = 100 kHz a 10 mHz.....79
- FIGURA 45 - EIS de eletrodo de chumbo com cinco poros. r<sub>p</sub> = 0,02 cm; h<sub>p</sub> = 0,6 cm; A<sub>corrigida</sub> = 3,04 cm<sup>2</sup>. E<sub>trat</sub> = -2,3 V, t<sub>trat</sub> = 30 min, i<sub>trat,c</sub> = 0,7 mA cm<sup>-2</sup>; E<sub>i</sub> = -1,8 V, t<sub>i</sub> = 3 min, i<sub>i,c,f</sub> = 34 μA cm<sup>-2</sup>. E<sub>EIS</sub> = -0,85 V (i<sub>EIS,a</sub> = 0,1 mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms). f = 100 kHz a 10 mHz.....80
- FIGURA 46 - EIS de eletrodo de chumbo com cinco poros. r<sub>p</sub> = 0,02 cm; h<sub>p</sub> = 0,6 cm; A<sub>corrigida</sub> = 3,04 cm<sup>2</sup>. E<sub>trat</sub> = -2,3 V, t<sub>trat</sub> = 30 min, i<sub>trat,c,f</sub> = 0,7 mA cm<sup>-2</sup>; E<sub>i</sub> = -1,8 V, t<sub>i</sub> = 3 min, i<sub>i,c,f</sub> = 34 μA cm<sup>-2</sup>. E<sub>EIS</sub> = -0,60 V (i<sub>EIS,a</sub> = 0,1 mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms). f = 100 kHz a 10 mHz.....80
- FIGURA 47 - Eletrodo de chumbo com cinco poros. r<sub>p</sub> = 0,02 cm; h<sub>p</sub> = 0,6 cm; A<sub>corrigida</sub> = 3,04 cm<sup>2</sup>. Variação da resistência da solução do primeiro arco capacitivo (R<sub>s</sub>) com o número de medidas, em E<sub>EIS</sub> = -0,85 V e E<sub>EIS</sub> = -0,60 V. Amplitude de 10 mV (rms). f = 100 kHz a 10 mHz.....81

- FIGURA 48 - Eletrodo de chumbo com cinco poros.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{\text{corrigida}} = 3,04\text{cm}^2$ . Variação da resistência de polarização do primeiro e segundo arcos capacitivos ( $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$ ) com o número de medidas, em  $E_{\text{EIS}} = -0,85$  V e  $E_{\text{EIS}} = -0,60$  V. Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz..... 82
- FIGURA 49 - EIS de eletrodo de chumbo com dezessete poros.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{\text{corrigida}} = 8,62$  cm<sup>2</sup>.  $E_{\text{trat}} = -2,3$  V,  $t_{\text{trat}} = 30$  min,  $i_{\text{trat,c,f}} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$   $\mu\text{A cm}^{-2}$ .  $E_{\text{EIS}} = -0,85$  V ( $i_{\text{EIS,a}} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz..... 83
- FIGURA 50 - EIS de eletrodo de chumbo com dezessete poros.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{\text{corrigida}} = 8,62$  cm<sup>2</sup>.  $E_{\text{trat}} = -2,3$  V,  $t_{\text{trat}} = 30$  min,  $i_{\text{trat,c,f}} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$   $\mu\text{A cm}^{-2}$ .  $E_{\text{EIS}} = -0,60$  V ( $i_{\text{EIS,a}} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz..... 84
- FIGURA 51 - Eletrodo de chumbo com dezessete poros.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{\text{corrigida}} = 8,62$  cm<sup>2</sup>. Variação da resistência da solução do primeiro arco capacitivo ( $R_s$ ) com o número de medidas, em  $E_{\text{EIS}} = -0,85$  V e  $E_{\text{EIS}} = -0,60$  V. Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz..... 85
- FIGURA 52 - Eletrodo de chumbo com dezessete poros.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{\text{corrigida}} = 8,62$  cm<sup>2</sup>. Variação da resistência de polarização do primeiro arco capacitivo ( $R_{p,1}$ ) com o número de medidas, em  $E_{\text{EIS}} = -0,85$  V e  $E_{\text{EIS}} = -0,60$  V. Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz..... 86
- FIGURA 53 - EIS de eletrodo de chumbo (da quarta medida de EIS) com diferentes configurações para o potencial de -0,85 V. Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz. .... 87
- FIGURA 54 - EIS de eletrodo de chumbo (da quarta medida de EIS) com diferentes configurações para o potencial de -0,60 V. Amplitude de 10 mV.  $f = 100$  kHz a 10 mHz..... 88



- FIGURA 55 - Variação da resistência em série do primeiro arco capacitivo ( $R_s$ ) com a área corrigida do eletrodo com diferentes configurações para a quarta medida de EIS.  $E_{EIS} = -0,85$  V e  $E_{EIS} = -0,60$  V. Áreas corrigidas =  $0,68$  cm<sup>2</sup> (plano);  $0,93$  cm<sup>2</sup> (um poro;  $h_p = 0,3$  cm);  $1,18$  cm<sup>2</sup> (um poro;  $h_p = 0,6$  cm);  $3,04$  cm<sup>2</sup> (cinco poros;  $h_p = 0,6$  cm);  $8,62$  cm<sup>2</sup> (dezesete poros;  $h_p = 0,6$  cm)..... 89
- FIGURA 56 - Variação da resistência de polarização do primeiro arco capacitivo com a área corrigida do eletrodo de chumbo com diferentes configurações (quarta medida de EIS).  $E_{EIS} = -0,85$  V e  $E_{EIS} = -0,60$  V. Áreas corrigidas =  $0,68$  cm<sup>2</sup> (plano);  $0,93$  cm<sup>2</sup> (um poro;  $h_p = 0,3$  cm);  $1,18$  cm<sup>2</sup> (um poro;  $h_p = 0,6$  cm);  $3,04$  cm<sup>2</sup> (cinco poros;  $h_p = 0,6$  cm);  $8,62$  cm<sup>2</sup> (dezesete poros;  $h_p = 0,6$  cm)..... 91
- FIGURA 57 - Variação da resistência de polarização do segundo arco capacitivo com a área corrigida do eletrodo de chumbo com diferentes configurações, para a quarta medida de EIS.  $E_{EIS} = -0,85$  V e  $E_{EIS} = -0,60$  V. Áreas corrigidas =  $0,93$  cm<sup>2</sup> (um poro;  $h_p = 0,3$  cm);  $1,18$  cm<sup>2</sup> (um poro;  $h_p = 0,6$  cm);  $3,04$  cm<sup>2</sup> (cinco poros;  $h_p = 0,6$  cm);  $8,62$  cm<sup>2</sup> (dezesete poros;  $h_p = 0,6$  cm)..... 93

**ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS**

$J_j(x)$  – fluxo de massa da espécie j

$D_j$  – coeficiente de difusão da espécie j

$\nabla C_j$  – gradiente de concentração da espécie j

$z_j$  – carga elétrica da espécie j

$\nabla \phi_j$  – gradiente de potencial elétrico

F – constante de Faraday (96500 C mol<sup>-1</sup>)

R – constante dos gases (8,314 J (mol K)<sup>-1</sup>)

T – temperatura (K)

$D_O$  – coeficiente de difusão da espécie oxidada.

ET – eletrodo de trabalho

CE – contra-eletrodo

ER – eletrodo de referência

d – espessura do filme

M – massa molar (g mol<sup>-1</sup>)

z – número de mols de elétrons necessários para a formação de um mol de filme.

$\delta$  – densidade do filme

q – densidade de carga por unidade de superfície geométrica.

$R_{p,1}$  – resistência de polarização do primeiro arco capacitivo

$R_{p,2}$  – resistência de polarização do segundo arco capacitivo

A – área geométrica do eletrodo

V(t) – sinal de potencial aplicado que varia com o tempo

$|\Delta V|$  – amplitude do sinal senoidal de potencial

$\omega$  – frequência angular

$f$  – frequência de oscilação do sinal

$I(t)$  – resposta de corrente ao sinal de potencial aplicado

$|\Delta I|$  - amplitude do sinal de corrente

$\varphi$  - ângulo de fase entre potencial e corrente

$Z$  – impedância eletroquímica

$(\Delta V)$  – variação de potencial

$(\Delta I)$  – variação de corrente

$Z'$  – componente real de impedância

$Z''$  – componente imaginário de impedância

$Z_{\text{capacitor}}$  – impedância do capacitor

$Z_{\text{indutor}}$  – impedância do indutor

$|Z|$  – módulo de impedância

$R_s$  – resistência em série da solução

$R_p$  – resistência de polarização

$C_{\text{dc}}$  – capacitância da dupla camada elétrica

$Z_w$  – impedância de Warburg

CPE – elemento de fase constante

$R_0$  – resistência do eletrólito no interior do poro

$Z_0$  – impedância interfacial por unidade de comprimento em um poro

$r_p$  – raio do poro

$h_p$  – profundidade do poro

$Z_{\text{eq}}$  – impedância interfacial por unidade de superfície

$n$  – número de poros

PP – profundidade de penetração do sinal alternado

EIS – espectroscopia de impedância eletroquímica

$E_{im}$  – potencial de imersão

$E_{pré-trat}$  – potencial de pré-tratamento

$t_{pré-trat}$  – tempo de pré-tratamento

$i_{pré-trat,c,f}$  – densidade de corrente catódica final de pré-tratamento

$E_{i,pré-trat}$  – segundo potencial de pré-tratamento

$t_{i,pré-trat}$  – tempo correspondente ao segundo potencial de pré-tratamento

$i_{i,pré-trat,c,f}$  – densidade de corrente catódica final correspondente ao segundo potencial de pré-tratamento

$E_{+\lambda}$  – valor do potencial superior (mais anódico) em uma voltametria

$E_{-\lambda}$  – valor do potencial inferior (mais catódico) em uma voltametria

$E_{trat}$  – potencial de tratamento

$t_{trat}$  – tempo de tratamento

$i_{trat,c,f}$  – densidade de corrente catódica final de tratamento

$E_i$  – segundo potencial de tratamento

$t_i$  – tempo correspondente ao segundo potencial de tratamento

$i_{i,c,f}$  – densidade de corrente catódica final correspondente ao segundo potencial de tratamento

$E_{EIS}$  – potencial contínuo para medidas de impedância

$i_{EIS,a}$  – densidade de corrente anódica contínua para medidas de impedância

$q_{tot,a}$  – densidade de carga total anódica

$q_{tot,c}$  – densidade de carga total catódica

$Q_t$  – carga total após crescimento voltamétrico e potenciostático de filme de  $PbSO_4$

## RESUMO

O estudo de materiais porosos vem sendo amplamente desenvolvido em eletroquímica. Uma das aplicações eletroquímicas de eletrodos porosos se dá para baterias chumbo-ácidas. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) é vastamente utilizada para estudos de eletrodos porosos. No entanto, ainda não há completo entendimento da interpretação dos diagramas de EIS para estes sistemas. O objetivo do presente trabalho é analisar a modificação dos espectros de impedância eletroquímica à medida que se constroem gradativamente poros em um sistema experimental controlado a partir de um eletrodo plano de chumbo. Uma metodologia incluindo tratamentos específicos antes e entre as medidas de EIS foi desenvolvida para se obter reprodutibilidade. Medidas de impedância eletroquímica foram realizadas na região de formação do filme de sulfato de chumbo tanto no eletrodo plano como no eletrodo com poros. Considerando as cargas obtidas após a formação dos filmes de  $\text{PbSO}_4$ , concluiu-se que o filme aderido formado na superfície externa do eletrodo foi mais espesso que o filme aderido formado no interior do poro. Verificou-se também uma relação entre a resistência de polarização do primeiro arco capacitivo ( $R_{p,1}$ ) e o filme aderido formado na superfície externa do eletrodo, e uma relação similar entre a resistência de polarização do segundo arco capacitivo ( $R_{p,2}$ ) e o filme aderido formado na superfície interna dos poros. Observou-se que o aumento da área do eletrodo (tanto pela adição de novos poros como pelo aumento da sua profundidade) resultou na diminuição dos dois arcos capacitivos. Este resultado significa que a resposta da perturbação, em corrente alternada, aumentou com o aumento da área dos poros. Também se observou que para um eletrodo com a mesma área geométrica houve um aumento do valor de  $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$  para potenciais de formação do filme mais positivos, conseqüentemente formando filmes de maior espessura. Em relação ao parâmetro  $R_s$  - resistência em série, obteve-se um valor constante de  $4,7 \Omega$  independente do aumento das áreas e para distintos potenciais, sinalizando que a adição de poros no eletrodo não influenciou este parâmetro, o qual foi relacionado à resistência da solução na região externa.

Palavras-chave: espectroscopia de impedância eletroquímica. Eletrodos porosos. Eletrodo de chumbo.

## ABSTRACT

Porous materials study has been widely developed in electrochemistry. One of its applications is related to lead-acid batteries. Electrochemical Impedance Spectroscopy technique (EIS) is largely used in porous electrodes studies. However, there is still no complete understanding of the interpretation of EIS diagrams for these systems. The aim of the present work is to analyze the EIS spectra due to the pores gradually built in a flat electrode in a controlled experimental system. A methodology including specific treatments before and between EIS measurements was developed to obtain reproducibility. EIS measurements were taken in the flat and porous lead electrodes both at  $\text{PbSO}_4$  formation potential region. According to the charges obtained after  $\text{PbSO}_4$  formation it was concluded that formed film on the electrode outer surface is thicker than that formed within the pores. It was determined a relation between the polarization resistance related to the first capacitive loop ( $R_{p,1}$ ) and the film formed at the electrode surface, and a similar relation between the polarization resistance related to the second capacitive loop ( $R_{p,2}$ ) and the film formed inside the pores. It had been observed that an increase in the electrode surface (either by adding new pores, or by making deeper pores) led to a decrease in the two capacitive arcs. This result meaning that disturbance response, in alternating current, increased with area of the pores. It was observed that for an electrode of the same geometric area, there was an increase in the  $R_{p1}$  and  $R_{p2}$  values for more positive formation film potentials indicating thicker films. Regarding the series resistance parameter- $R_s$ , it was obtained a constant value of  $4.7\Omega$  independent of the area increases and for different potentials, indicating that the addition of pores on the electrode had no influence on this parameter, which was associated to the solution resistance in the outer region.

Key words: electrochemical impedance spectroscopy. Porous electrodes. Lead electrode.

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo de materiais porosos vem sendo amplamente desenvolvido na área de eletroquímica, tendo-se um salto primordial no campo teórico nos anos 1960<sup>[1-3]</sup>, em que, a partir de poros simples, modelos foram expressos matematicamente, contemplando-se o teor da dinâmica dos processos que ocorrem em sistemas eletrodo/solução.

Grande parte do aprimoramento destes materiais no campo tecnológico se dá na direção de aumentar a área específica, onde ocorrem as reações, buscando-se aperfeiçoar seu funcionamento.

Uma das aplicações eletroquímicas de eletrodos porosos se dá em baterias chumbo-ácidas. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS – Spectroscopy Impedance Electrochemistry) é vastamente utilizada para o estudo do comportamento desses tipos de baterias<sup>[4-7]</sup>.

O uso da técnica de EIS para eletrodos porosos (que é o caso das baterias chumbo-ácidas) é um assunto não trivial devido a sua complexidade. Para a investigação do comportamento dinâmico das baterias torna-se necessário desenvolver modelos que são continuamente adaptados ao comportamento observado da bateria, o que indica ainda a falta de compreensão do sistema estudado. Ainda não há completo entendimento da interpretação dos diagramas de EIS no que diz respeito a eletrodos porosos. Por esta razão o objetivo geral desta dissertação foi analisar como se modifica o espectro de impedância, com ênfase nos parâmetros resistência em série da solução ( $R_s$ ) e resistência de polarização dos arcos capacitivos ( $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$ ), à medida que se constroem gradativamente poros artificiais em um sistema experimental controlado a partir de um eletrodo plano de chumbo.

Os objetivos específicos foram: entender a impedância em eletrodo plano; entender a impedância em eletrodo plano com distribuição de poros artificiais; fazer um estudo comparativo entre eletrodo plano e eletrodo com poros, analisando os parâmetros  $R_s$  e  $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$ .

Esperou-se assim desenvolver um trabalho que permita dar os primeiros passos no sentido de interpretar corretamente os resultados das medidas de impedância eletroquímica, dando acesso à compreensão das reações que ocorrem em eletrodos porosos reais, em especial na placa negativa de baterias chumbo-ácidas.

Esta dissertação visou também contribuir para o desenvolvimento de outras formas de avaliação das condições operacionais de baterias em serviço. Atualmente isto é feito por medidas demoradas de capacidade (que levam horas para serem executadas, durante as quais há o comprometimento do funcionamento da bateria). Uma nova metodologia de avaliação de baterias é indispensável para o desenvolvimento de uma nova geração desses acumuladores de energia que serão utilizados nos veículos elétricos, em que o acesso ao estado de carga e de saúde é crucial tanto por questões de segurança como de operacionalidade dos veículos.

Em relação à estrutura do trabalho, no Capítulo 2 está apresentada a revisão bibliográfica, dividida em três temas: conceitos fundamentais de eletroquímica que embasam o estudo de impedância; processos eletroquímicos que ocorrem no sistema Pb/PbSO<sub>4</sub>, utilizando a técnica voltamétrica para estudo das regiões de formação de filme de PbSO<sub>4</sub>, salientando os mecanismos de formação desse filme; EIS, seus fundamentos, técnica, interpretação e a particularidade para eletrodo plano e eletrodo poroso.

No Capítulo 3 estão descritos os materiais e o método utilizado no desenvolvimento desta dissertação, incluindo a preparação do sistema eletroquímico, os tratamentos aplicados ao eletrodo antes e entre as medidas de EIS, e as medidas de EIS em eletrodo plano e no eletrodo com poros.

O Capítulo 4 contempla os resultados e discussão, divididos em três partes principais: a primeira apresenta as etapas para reproduzir medidas de EIS, destacando uma metodologia desenvolvida no trabalho; a segunda diz respeito às medidas de EIS para cada configuração de eletrodo de trabalho; a terceira apresenta um estudo comparativo de EIS entre eletrodo plano e eletrodo com poros, especialmente em relação aos parâmetros  $R_s$  e  $R_{p,1}$ .



Os demais Capítulos (5, 6 e 7) dizem respeito, respectivamente, à conclusão do trabalho, às propostas de trabalhos futuros e às referências bibliográficas utilizadas no trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica desta dissertação estrutura-se em três temas. O primeiro tema está relacionado ao desenvolvimento dos conceitos fundamentais de eletroquímica, principalmente aos processos que ocorrem com a passagem de corrente. O segundo tema aborda os processos eletroquímicos que ocorrem no sistema Pb/PbSO<sub>4</sub>, bem como os modelos teóricos que explicam os mecanismos de formação do filme de PbSO<sub>4</sub>. O terceiro tema relaciona-se aos conceitos que englobam a EIS, seus fundamentos, as técnicas utilizadas e a interpretação dos resultados, e o caso particular para eletrodo plano e eletrodo poroso.

### 2.1 SISTEMAS ELETROQUÍMICOS

Historicamente os primeiros estudos eletroquímicos foram realizados pelo italiano, médico e pesquisador, Luigi Galvani (1737-1798), em 1786. A partir de estudos realizados em coxas de rã, Galvani observou a ocorrência de contrações musculares com a aplicação de uma diferença de potencial elétrico. Um dos pólos do elemento de descarga elétrica era fixado no nervo e outro no músculo. Identificou-se o fenômeno como “eletricidade animal”, acreditando que os animais possuíam uma eletricidade inerente, gerada pelos próprios corpos de natureza biológica<sup>[8]</sup>.

Baseado nos experimentos de Galvani, o italiano Alessandro Volta (1745-1827) verificou que o tecido da perna da rã permitia a passagem de eletricidade. Volta desenvolveu a primeira pilha voltaica em 1796, formada por chumbo e prata imersos em um eletrólito, comprovando que, para a produção de eletricidade, a presença de tecido animal não era necessária. Dessa forma, formulou a primeira teoria sobre a produção de corrente eletroquímica.

Em 1800, Nicholson & Carlisle decompueram a água em hidrogênio e oxigênio por meio de eletrólise. Em 1805, Theodor Grotthus (1785-1822), físico e

químico lituano, propôs o mecanismo de salto protônico para a condução de eletricidade em soluções ácidas<sup>[8]</sup>.

Por volta de 1807, o químico inglês Humphry Davy (1778-1829) descobriu diversos novos metais (entre eles, sódio, potássio e metais alcalinos) por meio de eletrólise. Seu assistente de laboratório, o físico e químico inglês Michael Faraday (1791-1867) deu continuidade ao seu trabalho e veio a se tornar um dos maiores químicos da história, atuando também de forma brilhante na Física. Em 1835 as leis de Faraday introduziam termos eletroquímicos como íon, cátion, ânion, eletrodo, eletrólito, utilizados até hoje.

Considerando que um sistema eletroquímico é composto por, pelo menos, dois condutores eletrônicos (eletrodos) separados por um condutor iônico, o eletrólito, faz-se necessário apresentar alguns conceitos fundamentais da eletroquímica aplicáveis em especial para sistemas metal/solução. Estes conceitos formam as bases para o entendimento da natureza das reações e para o auxílio da interpretação da EIS aplicada ao sistema de estudo.

### 2.1.1 Conceitos Fundamentais

Em um sistema eletroquímico constituído por, no mínimo, dois eletrodos condutores separados por um eletrólito também condutor, as reações podem ser galvânicas ou eletrolíticas. Para desenvolver os conceitos eletroquímicos neste item, é explorado o caso eletrolítico<sup>[8]</sup>.

A passagem de corrente elétrica por um sistema eletroquímico provoca o desequilíbrio neste sistema. Isto induz a polarização do eletrodo, que por sua vez pode gerar uma reação de oxidação ou redução na superfície do eletrodo e um desbalanceamento da concentração das espécies químicas em solução, produzindo o transporte de massa. A corrente, ou a velocidade de reação, será controlada por esses processos, bem como por outros fenômenos que precedem ou sucedem a transferência de elétrons.

Quando um condutor é colocado em contato com uma solução contendo um par redox, a transferência de elétrons ocorre entre as espécies nas fases sólida e solução até que o potencial eletroquímico das espécies nas duas fases seja igual, reestabelecendo o equilíbrio. Os processos em que ocorre transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito são regidos pelas leis de Faraday e são conceituados como processos faradaicos. Tais leis enunciam que a passagem de corrente elétrica em uma interface é acompanhada por uma reação eletroquímica. Estas leis estabelecem também que a magnitude do efeito químico é a mesma na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada pela quantidade de carga transferida.

A corrente total gerada na região de interface é um somatório de duas contribuições: das correntes faradaicas, descritas anteriormente, e das de natureza não-faradaica. Nos processos não faradaicos a transferência de cargas entre metal/eletrólito não ocorre. No entanto, correntes externas podem fluir quando o potencial, a área do eletrodo ou a composição do eletrólito são alteradas<sup>[9]</sup>. O processo não-faradaico pode ser exemplificado pelo surgimento de uma corrente capacitiva necessária para carregar a dupla camada elétrica na região de interface.

Quando baixas correntes são aplicadas toda a carga fornecida ao sistema reage imediatamente com os íons presentes em solução e a limitação do processo se dá pela velocidade da transferência de carga (reações por controle ativado). Quando a reação ocorre sob controle de transferência de massa, significa que não basta apenas a existência de carga disponível para a reação, mas também a existência do íon que deve estar presente na superfície do eletrodo para que a reação ocorra<sup>[10]</sup>. Tanto a cinética da ativação quanto o transporte de massa podem limitar a reação eletroquímica global.

Na FIGURA 1 está apresentada uma representação esquemática das reações que ocorrem em um sistema eletroquímico composto por eletrodo/eletrólito.

As reações representadas no esquema da FIGURA 1 indicam as etapas que resultam na oxidação e redução de espécies.

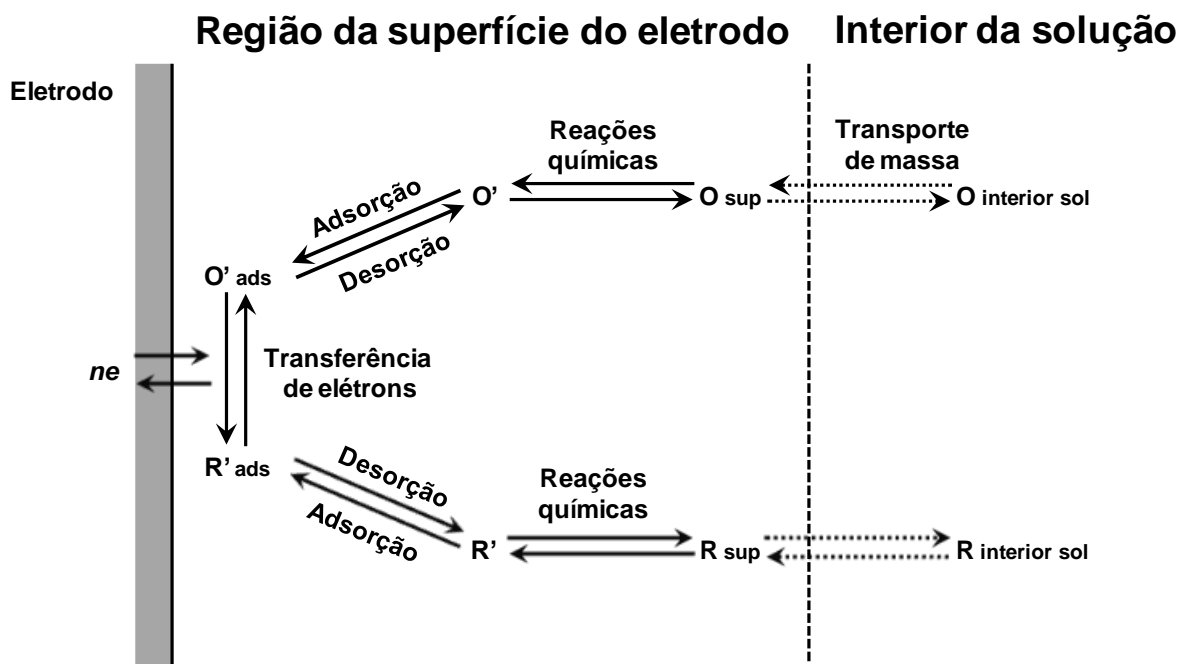


FIGURA 1 – Fenômenos observados em um sistema eletroquímico em que configura um condutor iônico (eletrólito) e um condutor de carga (eletrodo)<sup>[11]</sup>

Para a compreensão das características das reações em um sistema eletroquímico, são abordados nos itens subsequentes conceitos fundamentais de transporte de massa e da dupla camada elétrica.

#### 2.1.1.1 Transporte de massa

Em sistemas eletroquímicos, é necessário considerar três processos de transporte de massa: convecção, migração e difusão<sup>[12]</sup>.

A convecção é o movimento de espécies causado por um gradiente de pressão, que por sua vez é influenciado pelos gradientes térmico e de densidade. Vale ressaltar que as formas de convecção, quando presentes, influenciam largamente na densidade de corrente.

A migração é o movimento de espécies carregadas resultante de um gradiente de potencial (campo elétrico) no interior da solução e é o mecanismo pelo qual a carga atravessa o eletrólito; a corrente elétrica, por meio de um circuito

externo deve ser balanceada pela passagem de íons pela solução entre os eletrodos.

A difusão é o movimento de espécies devido à ação de gradientes de concentração em uma solução, mais especificamente, devido à diferença de potencial químico de uma espécie, neutra ou carregada, entre dois pontos de uma solução, sem efeitos do campo elétrico<sup>[13]</sup>.

A relação que governa o transporte de massa para o eletrodo está representada na Equação (1):

$$J_j(x) = -D_j \nabla C_j - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi_j + C_j v \quad (1)$$

em que:

$J_j(x)$  - Fluxo de massa da espécie  $j$  na direção  $x$ ;

$D_j$  - Coeficiente de difusão da espécie  $j$ ;

$\nabla C_j$  - Gradiente de concentração da espécie  $j$ , (força motriz da difusão);

$z_j$  - Carga elétrica da espécie  $j$ ;

$C_j$  - Concentração da espécie  $j$ ;

$\nabla \phi_j$  - Gradiente de potencial elétrico, (força motriz da migração);

$v$  - Velocidade da solução (convecção);

$F$  - Constante de Faraday (96500 C mol<sup>-1</sup>);

$R$  - Constante dos gases (8,314 J (mol K)<sup>-1</sup>);

$T$  - Temperatura (K).

Nos processos em que se pode desconsiderar a convecção e a migração (efeito minimizado pela adição de um eletrólito suporte em uma concentração maior

que a do íon de interesse), a Equação (1) restringe-se apenas ao transporte de massa por difusão, e corresponde à primeira lei de Fick<sup>[11]</sup>, representada na Equação (2):

$$j = -D_0 \left( \frac{\partial C_0}{\partial x} \right) \quad (2)$$

sendo que

$j$  - fluxo da espécie que atinge a superfície do eletrodo;

$\frac{\partial C_0}{\partial x}$  - gradiente de concentração que ocorre ao longo da distância  $x$ ;

$D_0$  - coeficiente de difusão da espécie O.

Esta lei estabelece que o fluxo é proporcional ao gradiente de concentração. O sinal negativo significa que o fluxo se processa na direção das concentrações mais elevadas para as mais diluídas.

Para tempos transientes, em que os perfis de concentração dependem do tempo e da distância do eletrodo, utiliza-se a segunda lei de Fick (Equação (3)):

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} = D_0 \left( \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} \right) \quad (3)$$

que estabelece a correlação entre a variação da concentração da espécie com o tempo e com a distância do eletrodo<sup>[8]</sup>.

### 2.1.1.2 Dupla camada elétrica

Conforme já mencionado, nos processos eletroquímicos, a corrente total deve-se a fenômenos faradaicos e não faradaicos. Esses últimos são originados pela transferência de carga associada à formação da dupla camada elétrica, e a corrente capacitiva é aquela necessária para carregá-la.

Na ausência de fatores externos, a anisotropia de forças resulta em acúmulo ou carência de espécies sobre a superfície interfacial. Como espécies carregadas eletricamente estão envolvidas, há uma distribuição desigual de cargas elétricas resultando em uma diferença de potencial entre a região superficial e o interior da solução<sup>[8, 12]</sup>. Na região interfacial forma-se a dupla camada elétrica, que será detalhada apresentando os principais modelos propostos e desenvolvidos ao longo dos anos<sup>[13]</sup>.

O primeiro modelo foi proposto por Helmholtz em 1853<sup>[14]</sup>, que considerou o ordenamento de cargas positivas e negativas de um modo rígido e compacto nos dois lados da interface, sem movimentação das cargas, correspondendo ao modelo de um capacitor de placas paralelas, para um eletrodo de superfície plana. As principais limitações do modelo foram: desconsiderar as interações que ocorrem além da primeira camada de espécies adsorvidas e desconsiderar a dependência da concentração do eletrólito com a capacidade da dupla camada.

Na tentativa de superar as limitações do modelo de Helmholtz, Gouy (1910) e Chapman (1913)<sup>[15]</sup> propuseram o modelo da camada difusa, em que consideravam que tanto o potencial aplicado como a concentração do eletrólito influenciavam o valor da capacidade da dupla camada, sendo esta não mais compacta, e sim de espessura variável. Observaram, porém, que a curva teórica acompanhava os resultados experimentais em uma região restrita de potencial e em soluções diluídas.

Stern (1924)<sup>[16]</sup> combinou os dois modelos apresentados e considerou que a dupla camada era formada por uma camada compacta de íons junto ao eletrodo, seguida por uma camada difusa, estendendo-se para o interior da solução. O plano



de transição entre as duas zonas foi denominado Plano Externo de Helmholtz (PEH). No entanto, os resultados experimentais foram satisfatórios somente para o eletrodo de mercúrio, mostrando a complexidade de análise dos resultados com outros eletrólitos e com eletrodos sólidos.

Grahame (1947)<sup>[17]</sup> desenvolveu um modelo com três regiões. A diferença entre este modelo e o de Stern é a existência de adsorção específica, em que um íon adsorvido perde sua solvatação, aproximando-se mais da superfície do eletrodo, com forte ligação. O denominado Plano Interno de Helmholtz (PIH) passa pelos centros destes íons, e o PEH passa pelos centros dos íons solvatados e não adsorvidos especificamente.

Um modelo amplamente aceito, ilustrado na FIGURA 2, foi proposto por Bockris, Devanathan e Müller, em 1963<sup>[18]</sup>.

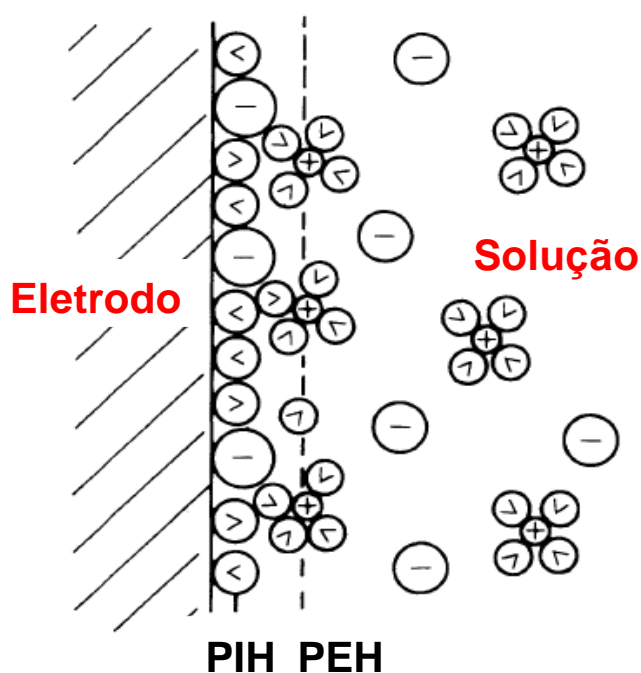


FIGURA 2 – Modelo de Bockris et al. da estrutura da dupla camada elétrica <sup>[13]</sup>

Neste modelo considerou-se que em solventes com dipolos como a água há uma interação entre eletrodo e dipolos, uma vez que a concentração do solvente é muito maior que a do soluto. Os dipolos do solvente estão orientados de acordo com

a carga do eletrodo, onde formam uma camada com os íons especificamente adsorvidos.

## 2.2 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS RELACIONADOS AO SISTEMA Pb/PbSO<sub>4</sub>

Nesta seção serão abordadas as particularidades dos processos que envolvem a formação do filme de PbSO<sub>4</sub>. Grande parte da literatura apresentada refere-se a sistemas Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, principalmente no que diz respeito a modelos de formação de filmes de PbSO<sub>4</sub>. No entanto, estes modelos servem de embasamento para a interpretação e estudo dos sistemas Pb/PbSO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizados na dissertação.

### 2.2.1 Voltametria Cíclica e o Sistema Pb/PbSO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

A voltametria cíclica é uma técnica amplamente utilizada para adquirir informações sobre os processos eletroquímicos, principalmente para o estudo de mecanismos de reações eletroquímicas, para identificação de espécies presentes em solução e para análise semiquantitativa de velocidades das reações<sup>[13]</sup>.

O método consiste em variar o potencial do eletrodo com velocidade de varredura constante, e a corrente que circula é registrada em função do potencial. Em um determinado ponto a varredura é invertida até retornar ao potencial de partida. Normalmente utiliza-se uma célula convencional composta por três eletrodos: um de trabalho (ET), que é o eletrodo de estudo, um auxiliar, ou contra eletrodo (CE), responsável por garantir a circulação de corrente no sistema, e um de referência (ER), contra o qual se faz a leitura do potencial do ET. Os parâmetros experimentais são controlados por um potenciostato.

Na FIGURA 3 está apresentado um voltamograma de um sistema Pb/PbSO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup><sup>[19]</sup>, e, a partir dele, serão descritas suas características.

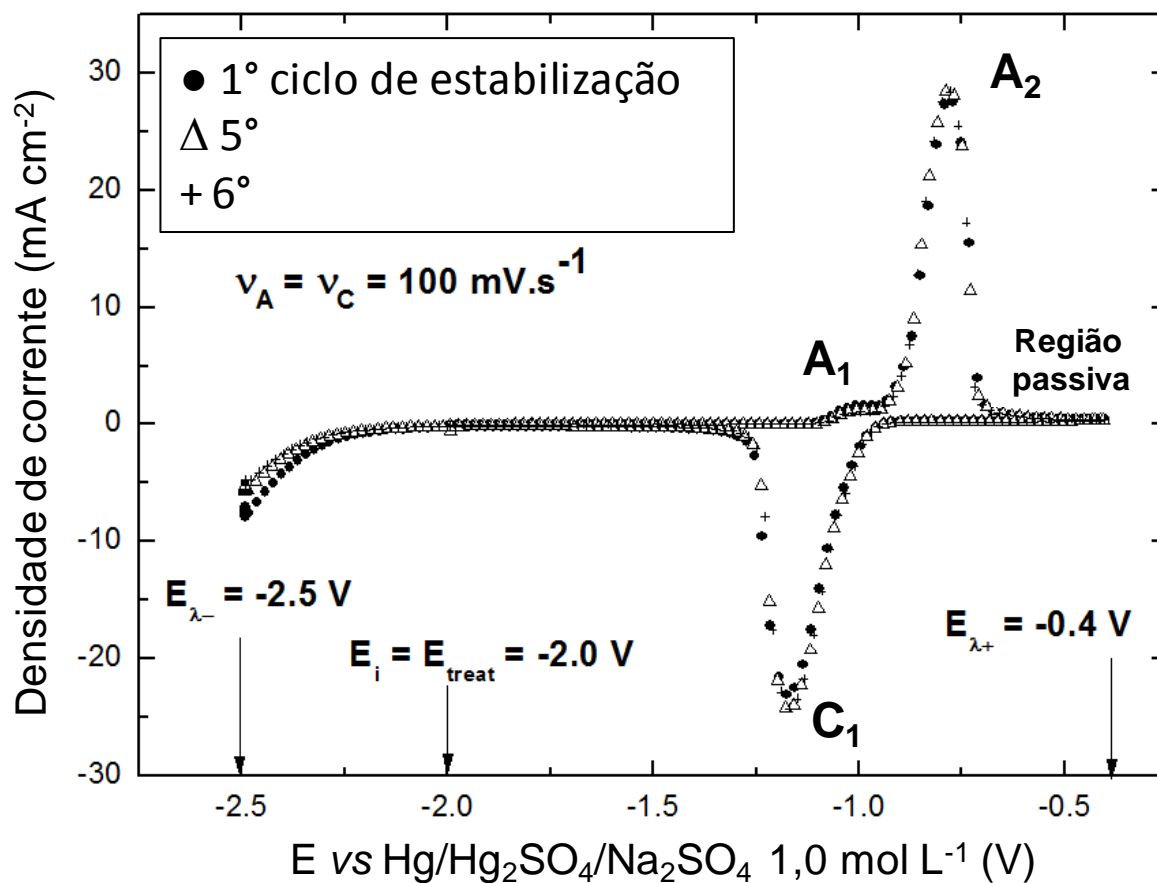


FIGURA 3 - Curva de densidade de corrente contra potencial para o sistema Pb/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ <sup>[19]</sup>

No experimento da FIGURA 3, Andrade<sup>[19]</sup> utilizou um eletrodo plano de chumbo de 99,999% de pureza e  $0,68 \text{ cm}^2$  de área geométrica. O eletrodo foi imerso em uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A velocidade de varredura foi mantida a uma taxa constante de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  e representada pela letra grega  $v$ .

Iniciou-se a varredura em um potencial  $E_i$ , em que, neste caso, por se tratar de uma região de densidade de corrente negativa, ocorreu a redução de íons  $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$  presentes na superfície do eletrodo de chumbo, na forma de óxidos ou na forma de sulfatos. Seguiu-se a medida no sentido das regiões de potenciais mais positivos. Em certo valor a corrente líquida passou a ser positiva e passou por um pico indicado por "A<sub>1</sub>". Este pico está relacionado, de acordo com o autor<sup>[19]</sup>, ao crescimento de uma monocamada de  $\text{PbSO}_4$ , prévia à sua forma cristalina. Este pico é observado, também, para velocidades de varredura mais baixas ( $20 \text{ mV s}^{-1}$ ). Os estudos sobre esta região ainda não são conclusivos e não fazem parte do objeto de

estudo deste trabalho. De qualquer forma é importante ressaltar que existem trabalhos nesta direção<sup>[19]</sup> e que esta região pode ser fonte de estudo para trabalhos futuros.

Na FIGURA 3 observou-se a formação seguinte de um pico maior, representado por “A<sub>2</sub>”, indicando a formação do PbSO<sub>4</sub> pela oxidação do chumbo. Com o aumento do sobrepotencial a corrente aumentou, passando por um máximo (pico A<sub>2</sub>) e, na sequência, diminuiu até que a superfície do eletrodo se encontrasse no estado passivo. De forma geral, quando há a presença de um agente fortemente oxidante ou quando a densidade de corrente anódica for alta a ponto de ultrapassar a barreira de potencial do estado ativo/passivo, pode ocorrer inibição da transferência imediata do íon do eletrodo para o eletrólito por um filme isolante.

Na literatura, diversas teorias explicam a cinética de formação de filmes passivos<sup>[20-21]</sup>. De acordo com o modelo de dissolução-precipitação, os filmes podem ser formados como produto da dissolução metálica originando íons na solução. A reação desses cátions com os ânions presentes na solução resulta na precipitação de uma nova fase sobre a superfície do eletrodo, a qual impossibilita ou dificulta o processo de dissolução. Este modelo é aplicado para casos em que o eletrólito é fortemente ácido ou fortemente alcalino, possibilitando a dissolução<sup>[22]</sup>. O modelo de formação de filmes descontínuos está relacionado à nucleação e crescimento de filmes passivantes, porosos, que não recobrem todo o eletrodo, possuindo baixa resistência e de espessura de até um milímetro. Para o modelo de filmes contínuos, um filme não poroso recobre a superfície do eletrodo, mesmo quando é submetido à polarização catódica, possuindo alta resistividade, de valores superiores a 10<sup>6</sup> Ω cm, e espessura de até um micrômetro. A teoria inclui modelos de baixo campo elétrico<sup>[23]</sup> (gradiente de concentrações mais relevante comparado ao gradiente de potencial) e modelos de alto campo elétrico<sup>[24]</sup> (gradiente de concentrações desprezível comparado ao gradiente de potencial).

Em condições experimentais diferentes, um mesmo metal pode apresentar mecanismos diferentes de crescimento do filme de passivação, gerando filmes diferentes<sup>[25]</sup>. A particularidade da formação de filmes de PbSO<sub>4</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> será abordada no item 2.2.2.

Ainda em relação à FIGURA 3, após a inversão da varredura, no sentido de potenciais mais negativos, observou-se a formação do pico “C<sub>1</sub>”, indicando a redução do PbSO<sub>4</sub> a chumbo metálico.

Finalmente, no sentido de potenciais mais negativos aos do pico C<sub>1</sub>, foi observada uma região de aumento de densidade de corrente catódica, em que ocorre a reação de desprendimento de H<sub>2</sub>, pela redução dos íons H<sup>+</sup><sub>(aq)</sub>.

Neste trabalho, a técnica voltamétrica foi utilizada para estabilizar o eletrodo de trabalho previamente às medidas de impedância. Ainda, por varredura linear, fez-se parte do crescimento do filme de PbSO<sub>4</sub>.

A aplicação de medidas eletroquímicas em um eletrodo pode oferecer informações sobre as características de um filme formado sobre sua superfície, podendo-se calcular, por exemplo, a espessura do filme.

Pode-se fazer uma estimativa melhor, ao relacionar a carga elétrica medida com a espessura de um filme contínuo de PbSO<sub>4</sub> pela lei de Faraday, conforme a Equação (4):

$$d = \frac{M}{zF\delta} q \quad (4)$$

em que:

d - espessura do filme de PbSO<sub>4</sub>;

M - massa molar do filme de PbSO<sub>4</sub> (303,2 g mol<sup>-1</sup>);

z - número de mols de elétrons necessários para a formação de um mol de filme;

F - constante de Faraday;

δ - densidade do filme de PbSO<sub>4</sub>;

q - densidade de carga por unidade de superfície geométrica.

## 2.2.2 Mecanismos de formação de $\text{PbSO}_4$ em eletrodo de Pb e em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$

A literatura propõe diferentes mecanismos para os processos de formação do filme de  $\text{PbSO}_4$  sobre o chumbo, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>[26-27]</sup>.

Um dos modelos propostos é o de dissolução-precipitação<sup>[28-29]</sup>. Neste mecanismo, os íons  $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ , formados pela oxidação do Pb dissolvem-se na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , reagem com os ânions  $(\text{SO}_4)^{-2}_{(\text{aq})}$  e na solução uma nova fase ( $\text{PbSO}_4$ ) precipita sobre a superfície do eletrodo. Experimentos foram realizados em eletrodos rotatórios de chumbo tipo disco-anel, por voltametria cíclica<sup>[28]</sup>. Por rotação do eletrodo pode-se difundir os íons metálicos dissolvidos para o interior da solução, comparando os resultados com o eletrodo sem movimento. Archdale e colaboradores<sup>[29]</sup> utilizaram o modelo para explicar experimentos semelhantes em diferentes faixas de potencial.

No caso de experimentos em baterias chumbo-ácidas, Takehara e colaboradores<sup>[30]</sup> utilizaram o modelo para explicar reações de dissolução-precipitação para a formação de  $\text{PbSO}_4$  nos eletrodos positivo e negativo.

A literatura propõe outro modelo de formação de  $\text{PbSO}_4$ , em que os metais são insolúveis na solução, e o filme anódico é formado por mecanismo do estado sólido, ou seja, a formação de  $\text{PbSO}_4$  ocorre diretamente sobre o metal. Há propostas de explicação deste modelo pela literatura. Dentre elas, Avaca e colaboradores<sup>[31]</sup> defendem que os núcleos de  $\text{PbSO}_4$  se formam na superfície do eletrodo, crescem lateralmente até seu recobrimento e passam a crescer somente na espessura (formação por nucleação e crescimento).

Alguns autores<sup>[32]</sup> apresentaram um modelo considerando os dois mecanismos: de dissolução-precipitação para baixos valores de sobrepotencial, em que a formação do  $\text{PbSO}_4$  sobre o Pb em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é controlada pela dissolução dos íons  $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$  e mecanismo do estado sólido para elevados valores de sobrepotencial, em que há a nucleação e crescimento superficial em duas dimensões. Dessa forma,

o filme se dividia em uma parte inferior aderida ao eletrodo e outra formada por cristais depositados sobre o filme aderido.

D'Alkaine e colaboradores desenvolveram o modelo do filme rompido parcialmente (disrupted film), entendido como mecanismo de reação de estado sólido com rompimento parcial do filme, e com sua recristalização, na ordem de nanômetros<sup>[33-34]</sup>.

Segundo este modelo, o filme formado sob influência de um alto campo elétrico e mantido por forças de eletrostricção que compensam o estresse mecânico gerado pelo aumento do volume molar do filme de  $\text{PbSO}_4$  (maior que o do  $\text{Pb}$ ). Quando o campo elétrico diminui (devido ao crescimento ou à inversão), as forças de rompimento podem prevalecer às forças eletrostrictiva, causando o rompimento parcial do filme contínuo. Neste caso, haveria então a presença de dois filmes (ver FIGURA 4): um aderido à superfície do eletrodo e outro externo, cujas partículas sofrem recristalização, formando cristais maiores de  $\text{PbSO}_4$ .

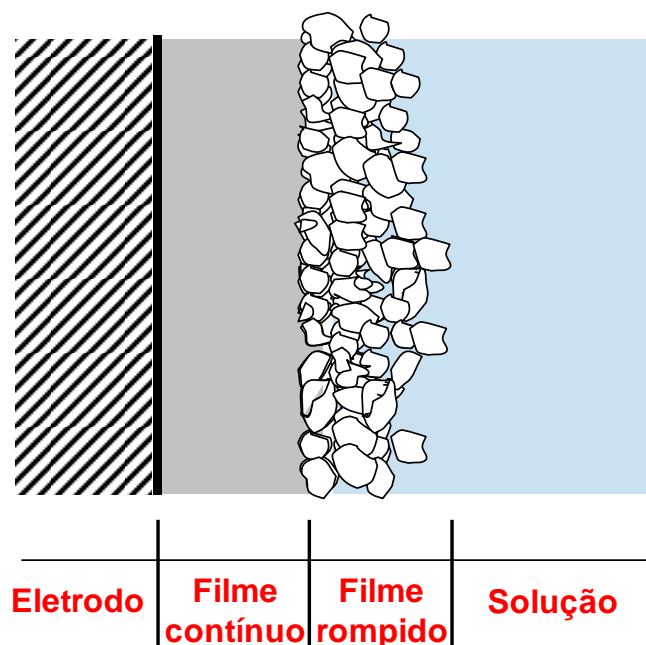


FIGURA 4 - Representação do filme contínuo aderido ao metal e do filme rompido parcialmente<sup>[27]</sup>

A redução do filme contínuo pode ser feita via reação do estado sólido, com a aplicação de um campo elétrico suficiente para movimentação dos íons dentro do

filme. No entanto, é necessário que as partículas rompidas externas sejam dissolvidas na solução para condução dos íons  $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$  à superfície do metal.

O fenômeno de rompimento parcial foi observado no sistema  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ . Não quer dizer que todos os filmes formados sofrem rompimento; isto vai depender do metal e das condições em que o filme é formado.

## 2.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Originalmente o conceito de impedância foi introduzido na área elétrica para descrever a resposta de sistemas compostos por resistências, capacitâncias e indutâncias. Estendeu-se posteriormente a sistemas eletroquímicos, cuja complexidade extrapola a correlação de impedância a elementos passivos de circuito. O estudo de EIS aplicada a sistemas eletroquímicos não se dá de forma trivial. Nesta seção será apresentado um breve histórico de EIS, a teoria que engloba a técnica, bem como a interpretação dos dados.

### 2.3.1 História da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os conceitos fundamentais de EIS<sup>[35-36]</sup> foram criados no fim do século XIX por meio do trabalho de Oliver Heaviside. Em uma época de cientistas como Albert Einstein, Whitehead e Schrödinger, Heaviside desenvolveu suas contribuições principalmente por meio da aplicação de transformadas de Laplace à resposta de circuitos elétricos. Oliver Heaviside criou os fundamentos da espectroscopia de impedância. Heaviside definiu os termos indutância, capacitância e impedância e introduziu esses conceitos para o tratamento de circuitos elétricos. Em particular, ele definiu a impedância operacional como:



$$Z(s) = \frac{\bar{V}(s)}{\bar{I}(s)} \quad (5)$$

em que  $\bar{V}(s)$  e  $\bar{I}(s)$  são as transformadas de Laplace para a tensão e a corrente, respectivamente.

Do ponto de vista da aplicação a sistemas físicos, a história da espectroscopia de impedância começou em 1894 com o trabalho de Nernst<sup>[35]</sup>, o qual utilizou a ponte elétrica para medir a constante dielétrica de eletrólitos aquosos e diferentes fluidos orgânicos. A abordagem de Nernst logo foi empregada por outros cientistas para medição das propriedades dielétricas e resistência de células galvânicas.

Finkelstein<sup>[35]</sup> aplicou a técnica para a análise da resposta dielétrica de óxidos. Warburg<sup>[35]</sup> desenvolveu expressões para a interpretação da resposta de impedância associada com as leis de difusão, desenvolvidas 50 anos antes por Fick, e introduziu o circuito elétrico equivalente para sistemas eletrolíticos em que a capacitância e resistência foram atribuídas como funções de frequência. O conceito de impedância difusional foi aplicado por Krüger como resposta capacitiva para eletrodos de mercúrio<sup>[35]</sup>.

A aplicação de impedância, na década de 1920, foi direcionada a sistemas biológicos, incluindo a resistência e capacitância das células dos vegetais e da resposta dielétrica de suspensões de sangue<sup>[35]</sup>. Também foi aplicada às fibras musculares, tecidos de pele e outras membranas biológicas. A capacitância da membranas celulares foi atribuída como uma função da frequência, sendo que Fricke observou uma relação entre a exponencial da frequência da impedância e o ângulo de fase. Em 1941, os irmãos Cole e Cole mostraram que a dependência da constante dielétrica complexa em função da frequência pode ser representada como um semicírculo achatado em um plano complexo de admitância e implantou o termo atualmente conhecido como “elemento de fase constante”<sup>[37]</sup>.

Em 1940, Randle<sup>[35, 38]</sup> desenvolveu um circuito equivalente para um eletrodo de mercúrio idealmente polarizado que representou a cinética de reações de adsorção.

No início de 1950 a impedância passou a ser aplicada a sistemas reacionais mais complicados. Nos anos seguintes, Epelboin e Loric<sup>[39]</sup> analisaram o papel dos intermediários de reação como influência na formação de arcos indutivos em baixas frequências; de Levie<sup>[1, 3]</sup> desenvolveu modelos de linha de transmissão para a resposta de impedância aplicada a eletrodos porosos e rugosos.

Técnicas de regressão não-linear, desenvolvidas no início dos anos 1970, foram aplicadas em impedância por Macdonald *et al.* e Bukamp<sup>[38]</sup>. As abordagens de regressão foram baseadas no uso de circuitos elétricos equivalentes, que se tornou o método predominante para a interpretação dos dados de impedância. Gabrielli e colaboradores<sup>[38]</sup> (1977) introduziram o conceito de uma função de transferência generalizada de espectroscopia de impedância. Durante esse tempo, as relações de Kramers-Kronig, desenvolvidas no final de 1920, foram aplicadas para a validação dos dados de impedância eletroquímica. Aganval e colaboradores<sup>[38]</sup> descreveram uma abordagem que eliminou os problemas associados com a integração direta das equações de Kramers-Kronig.

Stoynov e colaboradores<sup>[35, 40]</sup> desenvolveram um método em que o cálculo das derivadas locais da impedância com relação à frequência permite a visualização da distribuição de constantes de tempo para um espectro sem pressupor uma função de distribuição. Stoynov e Savova-Stoynov descreveram um método gráfico de estimação de projeções de impedância instantâneas de séries consecutivas de diagramas de impedância obtidos durante o tempo de evolução do sistema.

Uma conferência dedicada ao desenvolvimento de técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica vem sendo realizada a cada três anos desde 1989, com seu primeiro encontro em Bombannes, França<sup>[35]</sup>. O encontro mais recente ocorreu em 2010, em Algarve, Portugal. Um direcionamento atual abordado é a heterogeneidade da superfície do eletrodo e o correspondente uso de elementos de fase constante. Espectroscopia de impedância local, desenvolvido por Lillard e colaboradores<sup>[35]</sup> pode provar ser um método útil para a compreensão desta relação.

### 2.3.2 Conceito e a Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A aplicação de um sinal alternado a um sistema eletroquímico pode ser expressa por:

$$V(t) = |\Delta V| \cos(\omega t) \quad (6)$$

em que  $V(t)$  é o sinal de potencial aplicado que varia com o tempo,  $|\Delta V|$  é a amplitude do sinal senoidal de potencial,  $\omega$  a frequência angular ( $\omega = 2\pi f$ ) expressa em radianos e  $f$  a frequência de oscilação do sinal, expressa em Hertz<sup>[41]</sup>. A resposta de corrente ao sinal de potencial se dá pela expressão:

$$I(t) = |\Delta I| \cos(\omega t + \varphi) \quad (7)$$

em que  $I(t)$  é a resposta de corrente ao sinal de potencial aplicado,  $|\Delta I|$  é a amplitude do sinal de corrente, e  $\varphi$  o ângulo de fase entre potencial e corrente (entre a perturbação e a resposta).

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) consiste na perturbação de um sistema eletroquímico com a aplicação de um sinal alternado (de potencial ou de corrente) de pequena amplitude, em uma faixa de frequências. Mede-se a resposta da perturbação (em corrente ou potencial) pela divisão complexa do potencial pela corrente (ou vice-versa) em que é obtida a impedância do sistema. A EIS é definida no domínio da frequência para sistemas que satisfazem as condições da Teoria dos Sistemas Lineares. A pequena perturbação (geralmente de 5 a 20 mV) é necessária para garantir as condições de linearidade. Dessa forma a impedância independe da amplitude do sinal e varia de acordo com a frequência<sup>[42]</sup>.

A impedância eletroquímica ( $Z$ ) é entendida com um fator de proporcionalidade entre potencial ( $\Delta V$ ) e corrente ( $\Delta I$ )<sup>[11-13, 35, 43-44]</sup>:

$$Z = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (8)$$

Observa-se na Equação (7) que a resposta de uma perturbação alternada apresenta um ângulo de fase  $\varphi$ . Quando esse ângulo tem o valor zero, a impedância do sistema equivale a uma resistência, e a corrente está em fase com o potencial. Quando há uma defasagem (ângulo de fase diferente de zero), outros elementos podem ser acrescentados ao valor total da impedância: capacitâncias e indutâncias. Para os capacitores, o fator de proporcionalidade entre potencial e corrente é a reatância capacitiva, e a corrente está adiantada em relação ao potencial. Para os indutores, esse fator corresponde à reatância indutiva, sendo que a corrente está atrasada em relação ao potencial.

A impedância pode ser representada no plano complexo pela expressão cartesiana (ou retangular):

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (9)$$

em que  $Z'$  é o componente real, associado à contribuição da resistência do sistema.  $Z''$  é o componente imaginário e corresponde às contribuições capacitiva e indutiva de impedância. O símbolo  $j$  é usado para denotar a unidade imaginária e tem o valor igual a  $\sqrt{-1}$ .

Ainda como uma expressão na forma cartesiana, de acordo com a proporcionalidade entre potencial e corrente, a impedância para um resistor puro equivale à resistência. Para um capacitor corresponde à:

$$Z_{\text{capacitor}} = \frac{1}{j\omega C} \text{ ou } Z_{\text{capacitor}} = -j \frac{1}{\omega C} \quad (10)$$

em que C é o valor da capacitância medida em farad (F). Para o indutor, a expressão se dá por:

$$Z_{\text{indutor}} = j\omega L \quad (11)$$

em que L é a indutância medida em henry (H).

A representação de impedância no plano cartesiano é dada pela FIGURA 5.

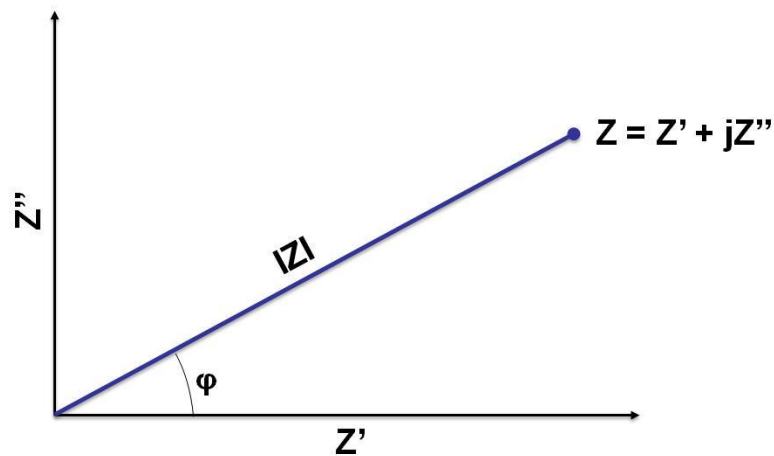


FIGURA 5 - Representação no plano cartesiano dos componentes real e imaginário da impedância total de um sistema

O ângulo de fase  $\varphi$  pode ser calculado por:

$$\varphi(\omega) = \tan^{-1} \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad (12)$$

A magnitude da impedância  $|Z(\omega)|$  pode ser calculada pela expressão:

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (13)$$

A relação entre a impedância, sua magnitude e o ângulo de fase pode ser expressa utilizando a relação de Euler:

$$Z = |Z| \exp(j\varphi) = |Z| (\cos \varphi + j\text{sen}\varphi) \quad (14)$$

### 2.3.3 Representação Gráfica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Interpretação dos Dados

Um dos diagramas de impedância utilizado para interpretação dos resultados é o de Bode, que é amplamente utilizado e apresenta dois eixos das ordenadas de dados, um do logaritmo do módulo de impedância ( $\log |Z|$ ), medido em ohm ( $\Omega$ ) e outro do ângulo de fase ( $\varphi$ ) dado em graus ( $^\circ$ ). Esses dois eixos são representados para um único eixo das abscissas, que corresponde ao logaritmo da frequência angular ( $\log \omega$ ) medido em radianos por segundo ( $\text{rad s}^{-1}$ ). Pode-se também representar no eixo das abscissas o logaritmo da frequência ( $\log f$ ) em Hertz (Hz).

Outra representação é a do diagrama de Nyquist, que será utilizada para a análise dos resultados de impedância deste trabalho. No diagrama de Nyquist<sup>[11, 35, 43, 45]</sup>, a parte real é representada pelo eixo das abscissas e medida em ohm ( $\Omega$ ). Corresponde às contribuições de resistências. O eixo das ordenadas contempla a parte imaginária, medida também em ohm ( $\Omega$ ). Está relacionado às contribuições indutivas e capacitivas da impedância. Para esta representação, usualmente se mantém o eixo imaginário invertido para que os arcos capacitivos estejam localizados no quadrante superior do diagrama. Os valores de impedância são representados em uma faixa de frequências e gera configurações típicas, de acordo

com o mecanismo eletroquímico predominante. Esse fator mostra a técnica como uma ferramenta importante para separar processos que ocorrem na interface metal/solução em um sistema eletroquímico, uma vez que na maioria das técnicas eletroquímicas tradicionais seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total. A FIGURA 6 ilustra um gráfico de Nyquist.

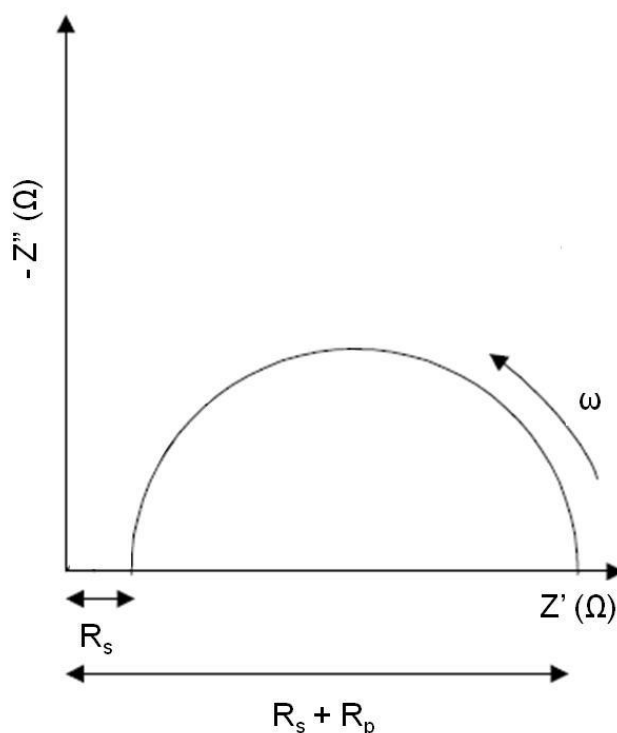


FIGURA 6 – Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples<sup>[45]</sup>

Nota-se que, a altas frequências (à esquerda), há a intersecção do arco com o eixo das abscissas. Esse valor corresponde à resistência da solução ( $R_s$ ), ou seja, à resistência que o eletrólito apresenta para a mobilidade dos íons do interior da solução à superfície do metal. Em regiões de baixas frequências, a intersecção com o eixo real tende à  $R_s + R_p$ , em que  $R_p$  corresponde à resistência de polarização associada ao processo de transferência de carga faradaica.

Na FIGURA 6 apresentou-se um diagrama de impedância para um modelo simples de célula eletroquímica, também denominado de célula de Randles<sup>[46-49]</sup>. Neste caso, a interface se comporta analogamente a uma combinação em paralelo de um resistor  $R_p$  e um capacitor  $C_{dc}$ , podendo ser feita por um modelo de circuito equivalente (FIGURA 7). A  $C_{dc}$  representa a capacitância associada à dupla camada

elétrica resultante do acúmulo de cargas nas proximidades do eletrodo de trabalho. Este circuito é caracterizado pela formação de um semi-círculo (observado na FIGURA 6) com raio definido.

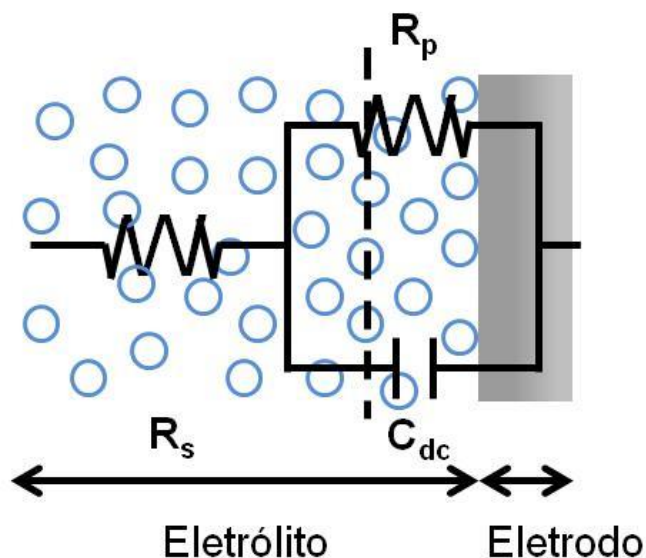


FIGURA 7 – Modelo esquemático de um circuito de Randles superposto à interface metal/solução<sup>[48]</sup>

A expressão matemática de impedância para um sistema eletroquímico representado pela FIGURA 7 é<sup>[35]</sup>:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + j(\omega R_p C_{dc})} \quad (15)$$

Na FIGURA 8 é apresentado um diagrama semelhante ao da FIGURA 6, acrescido das contribuições do transporte de massa em um sistema eletroquímico.



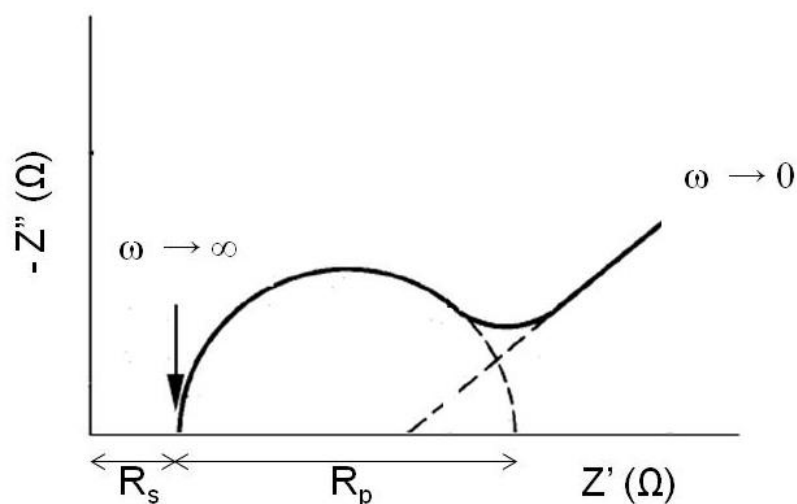


FIGURA 8 – Diagrama do plano complexo de impedância com as contribuições do transporte de massa<sup>[45]</sup>

Para esse modelo, o circuito equivalente correspondente é igual ao circuito da FIGURA 7 acrescentando-se a impedância de Warburg ( $Z_w$ )<sup>[50-52]</sup> em série com  $R_p$ . O elemento de Warburg representa a segunda lei de Fick no domínio da frequência. No diagrama,  $Z_w$  é representada por uma região linear com ângulo de fase  $\pi/4$  entre os eixos  $x$  e  $y$ , na região de baixas frequências, uma vez que a impedância relacionada à transferência de massa é um vetor contendo componentes reais e imaginários que são idênticos. Considerando uma reação de eletrodo em que a etapa mais lenta está relacionada ao transporte iônico em direção à interface, é razoável considerar que a cinética da reação é limitada por difusão.

É importante ressaltar que os circuitos equivalentes são uma forma de representação e de interpretação dos gráficos de EIS para um modelo físico proposto. No entanto é preciso ter cautela, uma vez que um mesmo espectro pode ser representado por circuitos equivalentes diferentes. Além disso, conforme será apresentado no item a seguir, para a maioria dos sistemas eletroquímicos há o aparecimento de arcos deformados, e, para sistemas como o caso dos eletrodos porosos, a interpretação é complexa principalmente para regiões de baixas frequências.

### 2.3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para Eletrodos Planos e Porosos

Neste item é apresentada uma abordagem dos fenômenos físicos que ocorrem para um sistema eletrodo sólido/eletrólito, analisados a partir de diagramas de Nyquist de EIS, principalmente em relação à resistência de polarização  $R_p$  condizente aos arcos capacitivos, para sustentação da análise dos resultados deste trabalho, que apresentam o mesmo foco. Modelagens matemáticas não serão desenvolvidas, no entanto indicadas no decorrer do texto por ampla literatura.

A FIGURA 6, apresentada no item anterior, corresponde a um exemplo de EIS aplicada a um eletrodo plano ideal, como é o caso, por exemplo, de um eletrodo de trabalho com superfície planar líquida. Nestas condições, considera-se que o eletrodo não possui rugosidade nem problemas de bordas que afetem a distribuição de densidade de corrente na superfície, apresentando apenas uma constante de tempo  $R_p C_{dc}$ , com raio definido para o semi-círculo, cuja projeção ao eixo real corresponde à  $R_s$  para altas frequências e à  $R_s + R_p$  para baixas frequências.

Na FIGURA 9 está apresentado um diagrama de impedância de um sistema eletroquímico composto por um eletrodo de trabalho plano de chumbo, contra-eletrodo de grafite e eletrodo de referência de calomelano, em solução de  $H_2SO_4$  1,0 mol  $L^{-1}$ <sup>[53]</sup>. A medida foi realizada em um eletrodo polido, sem formação de filme, submetido a um potencial de -0,4 V em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE – Normal Hydrogen Electrode).

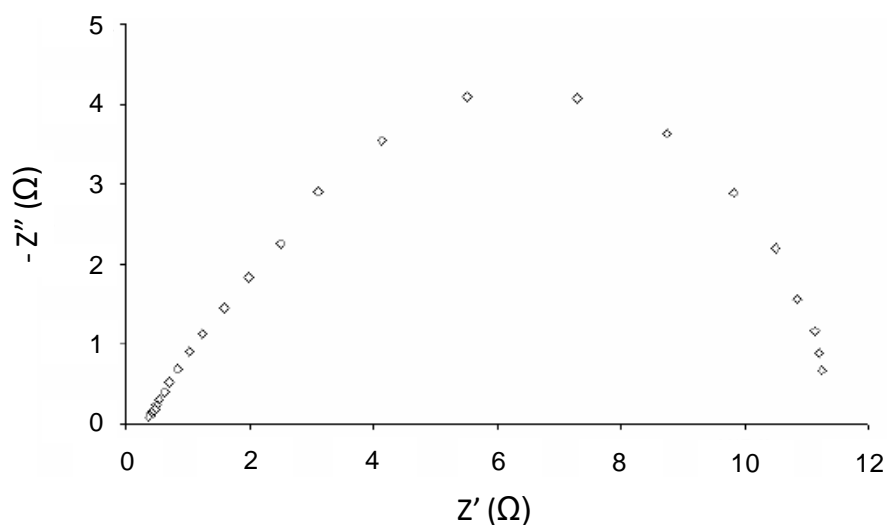


FIGURA 9 – Diagrama de Nyquist para eletrodo de chumbo polido no potencial de  $-0,4 \text{ V} / \text{NHE}$ <sup>[53]</sup>

Observou-se (FIGURA 9) que o semi-círculo está deformado. De acordo com a literatura<sup>[35, 40, 43, 49]</sup>, a existência de um semi-círculo ou o arco deformado em um diagrama de Nyquist se dá por causa de fenômenos distribuídos, que resultam em uma dispersão da constante de tempo. Neste caso o termo representado pela capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dc}$ ) de constante de tempo  $R_p C_{dc}$  é substituído por um elemento de fase constante, CPE (Constant Phase Element)<sup>[54]</sup>. Esta forma (arcos deformados) é frequentemente observada nos sistemas reais metal/solução e se explica fisicamente pela rugosidade e não-homogeneidade presentes nas superfícies planares dos eletrodos sólidos, causados pela própria estrutura cristalina do material ou pela não uniformidade da distribuição de densidade de corrente na superfície do eletrodo<sup>[55]</sup>. Um arco deformado também é observado em sistemas cujas constantes de tempo vizinhas estão consideravelmente aproximadas<sup>[40]</sup>.

Na FIGURA 10 está apresentado um diagrama de impedância para um filme de  $\text{PbSO}_4$  formado sobre a superfície do  $\text{Pb}$ <sup>[53]</sup>.

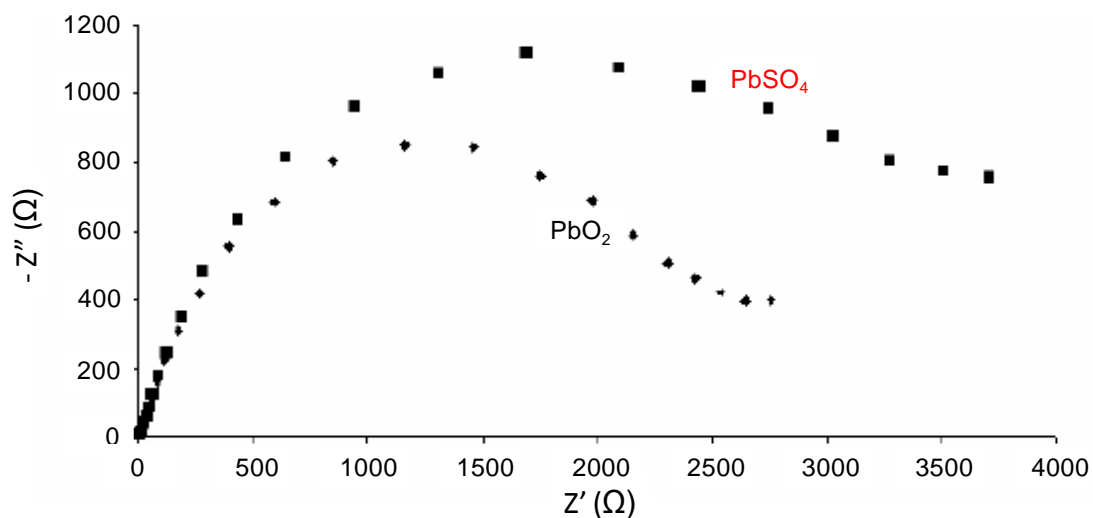


FIGURA 10 – Diagrama de Nyquist para um eletrodo de Pb revestido por um filme crescido de PbSO<sub>4</sub> e para um eletrodo de Pb revestido por filme crescido de PbO<sub>2</sub>

Na FIGURA 10 foi também apresentada um diagrama de Nyquist de EIS de um eletrodo de Pb revestido por filme de PbO<sub>2</sub> crescido potenciostaticamente. Comparando os gráficos das FIGURAS 9 e 10, (focando, na FIGURA 10, os resultados de EIS para o filme de PbSO<sub>4</sub>), observou-se um aumento do comportamento do arco deformado, quando se faz seu prolongamento com o eixo real (à direita do arco) para o eletrodo com filme revestido em relação ao eletrodo sem filme formado. Isto é consistente com a teoria, uma vez que a formação de filme na superfície do eletrodo aumenta a resistência à transferência de carga da solução para o eletrodo. Isto também é identificado em outros trabalhos que estudaram o sistema Pb/PbSO<sub>4</sub><sup>[56-58]</sup>, os quais acrescentam que  $R_p$  aumenta com o aumento da espessura do filme, crescido potenciostaticamente em maior tempo de crescimento, ou voltametricamente, para potenciais mais positivos, ainda na região de formação do filme de PbSO<sub>4</sub>.

Os diagramas apresentados nas FIGURAS 9 e 10 exemplificam um caso de estudo por EIS de filmes de PbSO<sub>4</sub> em eletrodos planos. No entanto, a interpretação não se dá de forma trivial. Hampson e colaboradores<sup>[55]</sup> apresentam uma definição mais refinada para eletrodos planos considerando a rugosidade presente na superfície. Para o autor, eletrodos planos são uma classe de eletrodos porosos, uma vez que são rugosos em sua superfície. Seguindo esta definição<sup>[55]</sup>, eletrodos porosos podem ser considerados como extensões dos eletrodos planares de acordo

com o comportamento cinético do eletrodo. Esta é uma abordagem que se iniciou a partir do modelo de um poro discreto, que, historicamente, provém da primeira explicação do comportamento de eletrodos porosos<sup>[1-2, 59]</sup>. Diferenças das relações para o eletrodo plano surgem porque, no eletrodo poroso ideal (ou seja, com poro circular), a densidade de corrente, ao invés de fluir perpendicularmente à superfície do eletrodo plano, flui, no caso de um poro cilíndrico, paralela a ela. Esta consideração gera, dentre outros, o conceito de profundidade de penetração, que pode influenciar, por exemplo, na polarização do eletrodo.

Usualmente os eletrodos porosos são representados por um modelo simples, em que cada poro é caracterizado por um cilindro de raio  $r$  e comprimento  $l$ , ressaltando que, de acordo com De Levie<sup>[3]</sup>, poros rasos seriam tratados como eletrodos rugosos. A impedância de um poro pode ser representada por uma linha de transmissão<sup>[60-63]</sup>, indicada na FIGURA 11.

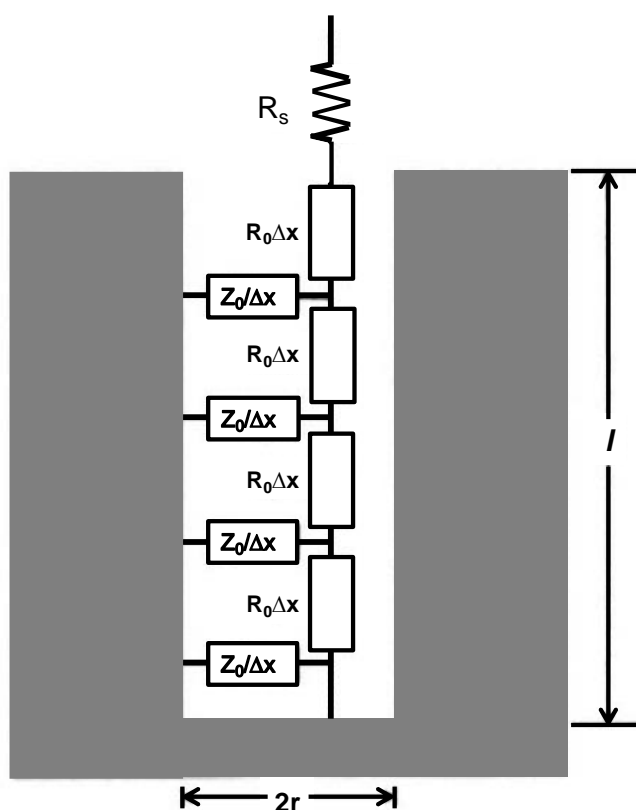


FIGURA 11 – Representação de linha de transmissão dentro de um poro cilíndrico<sup>[35]</sup>

O termo  $R_0$  representa a resistência do eletrólito no interior do poro e  $Z_0$  é a impedância interfacial por unidade de comprimento em um poro. As impedâncias específicas  $R_0$  e  $Z_0$  podem ser expressadas em função do raio do poro como:

$$R_0 = \frac{\rho_{el}}{\pi r^2} \quad (16)$$

$$Z_0 = \frac{Z_{eq}}{2\pi r} \quad (17)$$

em que  $Z_{eq}$  é a impedância interfacial por unidade de superfície e  $\rho_{el}$  é a resistividade específica do eletrólito no interior do furo.

De forma geral,  $Z_0$  e  $R_0$  são funções da distância  $x$ . Esta dependência é devida à distribuição de potenciais e/ou variação da concentração no poro. Um cálculo numérico completo considerando o gradiente de concentração e a queda de potencial dentro dos poros para um modelo de poro cilíndrico foi desenvolvido por Lasia<sup>[64]</sup>.

Considerando que  $Z_0$  e  $R_0$  são constantes, a impedância ( $Z$ ) de eletrodos porosos em função de três parâmetros geométricos  $l$ ,  $r$  e  $n$  é dada pela Equação (18):

$$Z = R_s + \frac{(\rho Z_{eq})^{1/2}}{\sqrt{2\pi n} r^{3/2}} \coth \left( l \sqrt{\frac{2\rho}{r Z_{eq}}} \right) \quad (18)$$

em que  $n$  corresponde ao número de poros no eletrodo<sup>[35, 65]</sup>.

Pela Equação (18) observa-se que a forma geométrica de um poro influencia o valor da impedância. Keiser e colaboradores<sup>[66]</sup> estudaram o comportamento da

impedância em poros de diferentes formas geométricas, conforme apresentado na FIGURA 12.

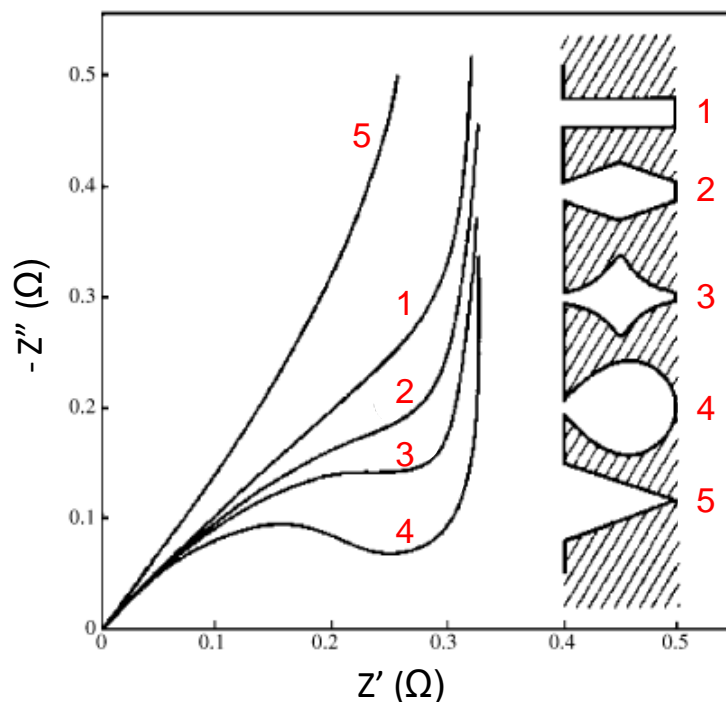


FIGURA 12 – Diagrama de Nyquist de impedância para formas diferentes de um poro simples assumindo uma interface capacitiva

Uma das constatações foi que, para um mesmo material, o comportamento do diagrama de impedância se altera para valores de frequências relativamente baixos com a modificação da forma do poro. Enfatizando o poro cilíndrico, identificado pelo número 1 da FIGURA 12, com a redução da frequência, a parte imaginária da impedância aumenta, tendendo ao paralelismo em relação ao eixo das ordenadas, caracterizando um comportamento capacitivo. Isto ocorre por causa da dependência da frequência com a profundidade de penetração (PP) da corrente em sinal alternado, que corresponde a<sup>[1]</sup>:

$$PP = \left( \frac{Z_0}{R_0} \right)^{1/2} \quad (20)$$

Em regiões de altas frequências, a profundidade de penetração é menor, reduzindo a influência do comprimento do poro na resposta do sinal. Por outro lado, com a diminuição da frequência, a impedância aumenta e, portanto, aumenta também a profundidade de penetração. Nessas condições, o eletrodo tende a se comportar com pseudo-planar, com uma área real igual à área da estrutura porosa expandida<sup>[1, 66]</sup>.

Obviamente que para a maioria dos casos de eletrodos porosos há de se considerar a não uniformidade dos poros. Isto implica vasto estudo visando desenvolver modelos físicos que possam contemplar os processos eletroquímicos nestes sistemas. Um exemplo é a utilização de EIS aplicada a baterias, ou a placas de baterias chumbo ácidas. Na FIGURA 13 é apresentado um modelo teórico de EIS proposto para interpretação dos resultados<sup>[67-68]</sup>.

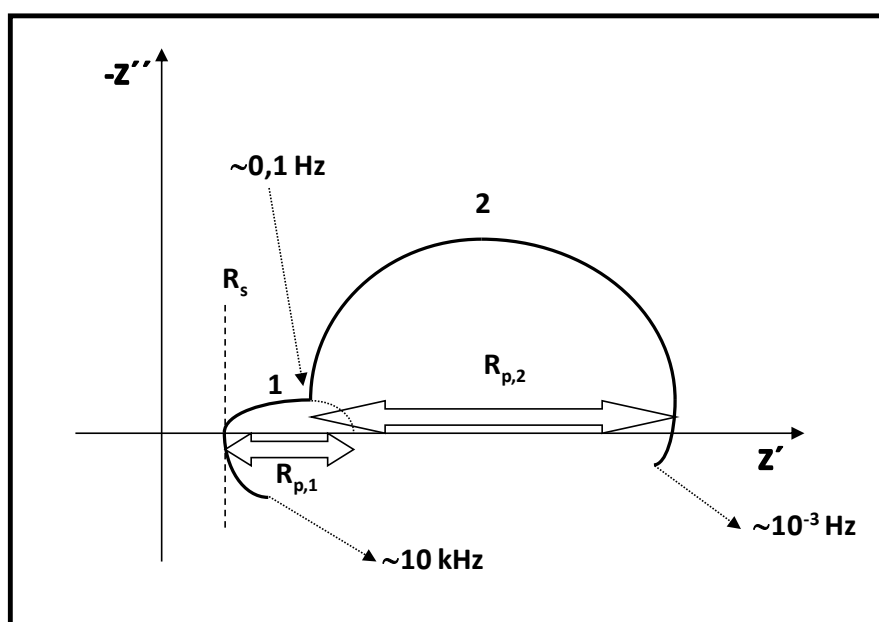


FIGURA 13 – Modelo proposto para interpretação dos resultados para baterias chumbo-ácidas e para placas de baterias<sup>[68]</sup>

A análise do modelo (FIGURA 13) será feita aplicando-o a um conjunto de resultados experimentais. Na FIGURA 14 é apresentada uma aplicação, em que o



eletrodo de trabalho foi uma placa negativa de Pb, alocada entre duas placas positivas de  $\text{PbO}_2$  utilizadas como contra-eletrodos. A solução utilizada foi de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  e o eletrodo de referência utilizado foi  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ [67]. O sistema foi submetido a um regime de descarga, em que a placa negativa de Pb é oxidada a  $\text{PbSO}_4$ , e medidas de EIS foram realizadas em diferentes estados de descarga.

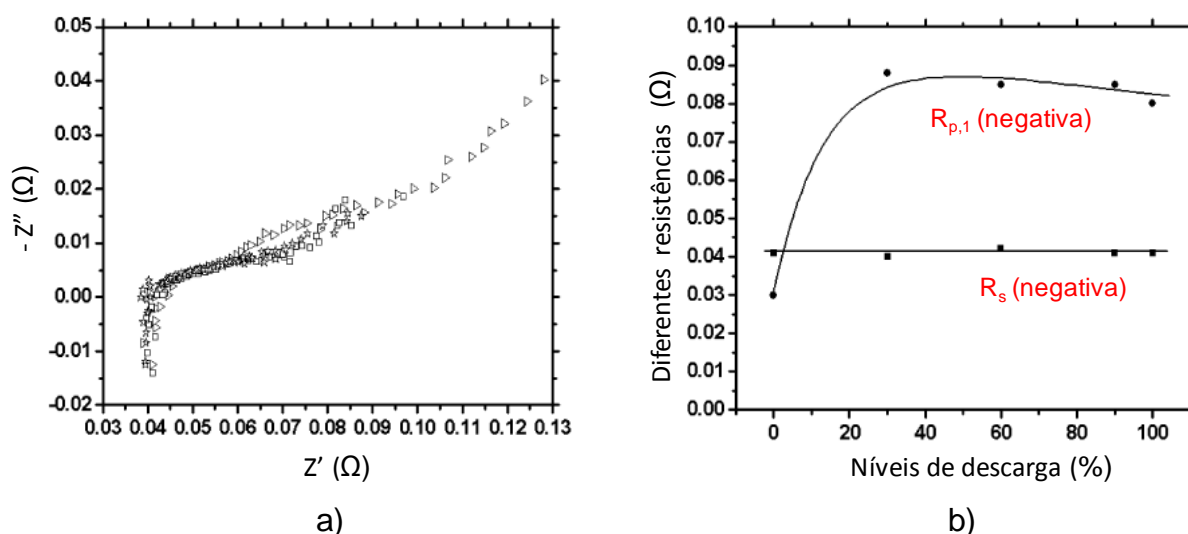


FIGURA 14 – a) EIS de placa negativa em diferentes regimes parciais de descarga. (\*) 30%; (■) 60%; (►) 90%. Faixa de frequência:  $10^4$  a  $10^{-2}$  Hz. b) Resistência em série ( $R_s$ ) e de polarização do primeiro arco capacitivo ( $R_{p,1}$ ) versus o nível de descarga para placa negativa[67]

De acordo com os autores[67], na FIGURA 14a observou-se a altas frequências (10 kHz) um comportamento indutivo relacionado à estrutura esponjosa de chumbo interconectada e também possivelmente devido a contribuições externas (cabos e conexões elétricas).

Em médias frequências (10 kHz a 0,1 Hz) verificou-se a presença de um arco capacitivo distribuído. O modelo para este sistema (FIGURA 13) propõe que o primeiro arco está relacionado ao filme de  $\text{PbSO}_4$  contínuo formado sobre a superfície do eletrodo, provocando um aumento de  $R_{p,1}$ , até um dado nível de descarga (FIGURA 14b). Observou-se que o valor de  $R_{p,1}$ , a partir de um dado nível de descarga, diminuiu, o que pode ser atribuído à diminuição da espessura do filme

contínuo por seu rompimento parcial, fenômeno que ocorre para este sistema, conforme apresentado no item 2.2.2.

De acordo com o modelo (FIGURA 13), o segundo comportamento capacitivo a baixas frequências (0,1 Hz a 0,001 Hz) é atribuído à distribuição de corrente alternada no interior dos poros, porém os resultados do parâmetro  $R_{p,2}$ , atribuído à resistência de polarização do segundo arco capacitivo, não foi desenvolvido no referido artigo<sup>[67]</sup>.

Por fim, observou-se o parâmetro  $R_s$ , que pode ser atribuído à presença de conexões dentro e fora da célula eletroquímica, de separadores entre as placas de baterias e à resistência do eletrólito. De acordo com a FIGURA 14b,  $R_s$  variou muito pouco durante o processo de descarga, o que é consistente com a proposta de que a estrutura esponjosa não deva ser significativamente perturbada a altas frequências, mantendo sua condutância eletrônica, pela formação do filme de  $PbSO_4$ .

Na FIGURA 14 foram apresentados resultados experimentais de EIS de uma placa negativa de bateria. Este artigo exemplificou um estudo corrente de aplicação da técnica de EIS a eletrodos porosos, enfatizando a interpretação de fenômenos físicos que podem ser desenvolvidos a partir da análise do diagrama.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A apresentação deste item está estruturada em: preparação do sistema eletroquímico; pré-tratamento incluindo o polimento e as voltametrias de estabilização; tratamentos realizados entre uma medida de EIS e a subsequente; medidas de EIS em eletrodo plano e eletrodo com poros.

O detalhamento da metodologia desenvolvida para obter reprodutibilidade nas medidas de impedância consta nos resultados e discussão deste trabalho (itens 4.1.1 a 4.1.3).

#### 3.1 PREPARAÇÃO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO

O eletrodo de trabalho (ET) utilizado foi uma haste cilíndrica de chumbo puro (Pb) da marca Aldrich (99,999%), de 0,938 cm de diâmetro e 2,8 cm de altura. O contato elétrico foi feito soldando-se uma haste cilíndrica de cobre, de 0,4 cm de diâmetro e 12 cm de altura, ao eletrodo de Pb. Este conjunto foi embutido em resina epóxi (razão entre resina e catalisador de 2:1), para isolar a área lateral do eletrodo, deixando uma superfície circular de 0,68 cm<sup>2</sup> de área exposta, isolando também o contato elétrico entre o chumbo e o cobre.

Utilizou-se um sistema eletroquímico com quatro eletrodos: um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo (CE), um eletrodo de referência (ER) e um eletrodo auxiliar (EA). O CE foi feito com uma folha plana de chumbo de 4,0 cm de comprimento e 2,0 cm de largura. Fez-se contato elétrico por meio de solda de uma haste cilíndrica de chumbo à folha de chumbo. A haste foi embutida em resina epóxi para isolamento da região da solda. O ER utilizado foi de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> e o EA foi composto por uma haste de chumbo de 7,1 mm de diâmetro e 10,5 cm de altura.

Os eletrodos foram distribuídos em um recipiente de acrílico, imersos em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , preparada com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro da marca J. T. Baker (99,5% de pureza) dissolvido em água deionizada mediante agitação. Antes de cada conjunto de medidas a solução foi desaerada por 15 minutos, com fluxo de gás  $\text{N}_2$  (99,996% de pureza).

O ET foi alocado no centro da célula eletroquímica, com a superfície exposta de chumbo voltada para cima. Sua base foi embutida em um sistema para que pudesse ser retirado para o polimento. O CE foi posicionado acima do ET (1,2 cm de distância), e paralelo à sua superfície. Ao lado do ET, a uma distância de 1,5 cm, colocou-se o ER. O EA foi utilizado para polarizar o ET no início das medidas (potencial de imersão,  $E_{im}$ , de -2,3 V, por um minuto e meio), e retirado após polarização (FIGURA 15).

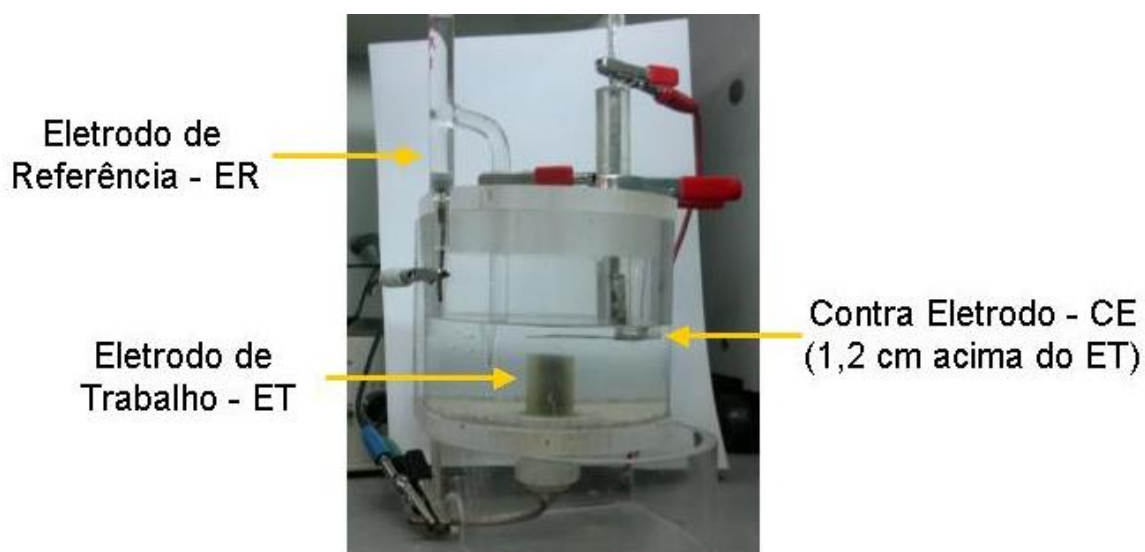


FIGURA 15 – Fotografia da configuração do sistema eletroquímico construído para a realização dos experimentos

As medidas eletroquímicas foram realizadas inicialmente no ET com a superfície plana (sem poros artificiais). Sequencialmente foram construídos poros no mesmo eletrodo, e, para cada nova configuração de poros, foram feitas novas medidas. Construiu-se no eletrodo de trabalho um poro central, cilíndrico, de profundidade de 0,3 cm e raio  $r$  de 0,02 cm. Em outra configuração aprofundou-se o furo para 0,6 cm, de mesmo raio. Na sequência foram construídos mais quatro

poros, com 0,6 cm de profundidade e 0,02 cm de raio. O último conjunto de medidas de EIS foi realizado em eletrodo após adição de doze poros ao eletrodo que continha cinco poros, todos com 0,6 cm de profundidade e 0,02 cm de raio (FIGURA 16).

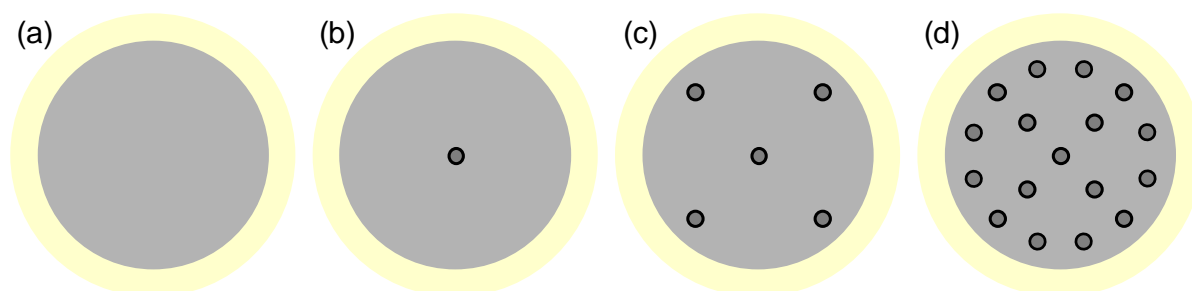


FIGURA 16 – Representação esquemática da vista superior do eletrodo de chumbo (plano e após construção de poros artificiais). Sequência de configuração de eletrodo (a) plano (b) após construção de um poro (c) após o acréscimo de quatro poros ao poro da configuração anterior (d) após o acréscimo de doze poros aos cinco poros da configuração anterior

Para as configurações do ET com poros artificiais, utilizou-se uma seringa com uma agulha de calibre de 0,3 mm de diâmetro e 1,0 cm de comprimento para a injeção forçada de solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  em seu interior antes da formação do filme de  $\text{PbSO}_4$ .

### 3.2 PRÉ-TRATAMENTO

Antes de cada conjunto de medidas, a superfície do ET passou por um processo de polimento manual com lixas de granulometria gradualmente mais finas (lixas d'água da marca 3M, do número 1200 até 2500, com o auxílio de água deionizada para enxágue). O polimento foi realizado em movimentos circulares, buscando mudar de posição o ET após encerrar cada movimento circular. Secou-se a superfície do eletrodo com papel de filtro da marca J.Prolab encostando o papel primeiramente nas bordas em direção ao centro do eletrodo, sem esfregá-lo.

Após o polimento do ET, a desaeração da solução de trabalho e a imersão do ET previamente polarizado com auxílio de EA na solução de trabalho, foram feitas medidas de estabilização do eletrodo por voltametrias cíclicas, e cada ciclo voltamétrico foi intermediado por polarizações catódicas. Foram realizadas voltametrias de estabilização com cinco ciclos. Iniciou-se cada ciclo em  $-2,3$  V, mantendo esse potencial de pré-tratamento ( $E_{\text{pré-trat}}$ ) por 30 min ( $t_{\text{pré-trat}}$ ), tempo necessário para se obter uma densidade de corrente catódica final de pré-tratamento ( $i_{\text{pré-trat,c,f}}$ ) de  $0,7$  mA cm<sup>-2</sup>. A seguir, o potencial foi deslocado para valores mais positivos, e, no potencial  $E_{i,\text{pré-trat}}$  de  $-1,8$  V fez-se uma segunda polarização de pré-tratamento, por um tempo de 3 min ( $t_{i,\text{pré-trat}}$ ), correspondente ao tempo para se obter densidade de corrente final ( $i_{i,\text{pré-trat,f}}$ ) de  $34$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Inverteu-se a voltametria em  $E_{+\lambda}$  de  $-0,1$  V e novamente inverteu-se em  $E_{-\lambda}$  de  $-2,5$  V, encerrando o ciclo em  $-2,3$  V. Na FIGURA 17 está apresentado um exemplo de um dos ciclos voltamétricos de estabilização, intermediado por polarizações catódicas.

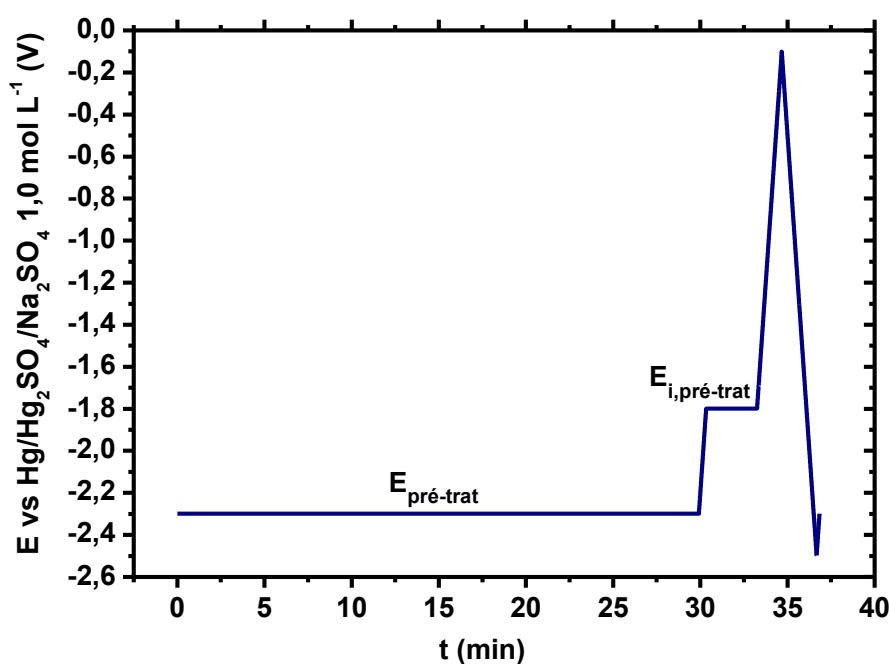


FIGURA 17 - Eletrodo plano de chumbo. Variação do potencial (V) com o tempo (min) para um ciclo voltamétrico de estabilização, intermediado por polarizações catódicas.  $E_{\text{pré-trat}} = -2,3$  V,  $t_{\text{pré-trat}} = 30$  min.  $E_{i,\text{pré-trat}} = -1,8$  V,  $t_{i,\text{pré-trat}} = 3$  min.  $E_{-\lambda} = -2,5$  V;  $E_{+\lambda} = -0,1$  V.  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>

Para a escolha dos valores de  $E_{\text{pré-trat}}$  e  $t_{\text{pré-trat}}$  foram feitos testes prévios detalhados no item 4.1.1.

### 3.3 TRATAMENTO ENTRE AS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA E POLARIZAÇÃO PROLONGADA PRÉVIA

Entre uma medida de EIS e a subsequente foi realizado um novo tratamento de polarizações catódicas potencioestáticas. Este procedimento consistiu na aplicação de um potencial de tratamento ( $E_{\text{trat}}$ ) de -2,3 V, por 30 minutos ( $t_{\text{trat}}$ ), correspondente a uma densidade de corrente catódica final ( $i_{\text{trat,c,f}}$ ) de  $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ . Fez-se varredura com velocidade de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  até o potencial de tratamento ( $E_i$ ) de -1,8 V, por 3 minutos ( $t_i$ ) com densidade de corrente catódica final ( $i_{i,c,f}$ ) de  $34 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ .

Para o eletrodo com poros fez-se tratamento adicional por polarização prolongada prévia ( $E_{\text{trat prev}}$ ) de -2,3 V, durante 12 h. O tratamento foi feito posteriormente a um conjunto de quatro medidas de EIS em um mesmo potencial e anteriormente ao polimento para outro conjunto de medidas.

Para a escolha dos valores de  $E_{\text{trat}}$  e  $t_{\text{trat}}$ , bem como do tratamento de polarização prolongada prévia para o eletrodo com poros foram feitos testes prévios detalhados e discutidos nos itens 4.1.2 e 4.1.3.

### 3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA EM ELETRODO PLANO E ELETRODO COM POROS

Para a realização das medidas de impedância aplicou-se um sinal alternado de 10 mV (rms) de amplitude, em uma faixa de frequências de 100 kHz a 10 mHz, com dez pontos por década. Os valores da amplitude e da faixa de frequência foram

testados e detalhados no item 4.2. Junto ao sinal alternado aplicou-se um sinal contínuo ( $E_{EIS}$ ).

Fez-se varredura de  $E_i$  até cada  $E_{EIS}$  e estabilizou-se a densidade de corrente em  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ , cujo tempo necessário para estabilização foi de 30 min.

Para o eletrodo plano e para o eletrodo com poros foram realizadas medidas em  $E_{EIS}$  de  $-0,85 \text{ V}$  e de  $-0,60 \text{ V}$ . Em cada potencial realizaram-se quatro medidas de impedância.

A aquisição dos dados para todas as medidas, incluindo as dos itens 3.1 a 3.3 foi feita utilizando um Potenciostato/Galvanostato Gamry PCI4-750.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação deste item está subdividida em três partes principais. Na primeira parte são apresentados os resultados da preparação do sistema eletroquímico, em especial da superfície do eletrodo de chumbo, desenvolvidas para obtenção de reprodutibilidade nas medidas de EIS. Na segunda parte, primeiramente são apresentados os resultados obtidos para caracterização do filme de  $\text{PbSO}_4$  formado na superfície externa do eletrodo e no interior dos poros, antes das medidas de EIS. Na sequência são detalhadas (os resultados são apresentados de forma mais descritiva) as medidas de EIS para diferentes configurações do eletrodo, com diferentes áreas, considerando a adição da área correspondente aos poros artificiais com diâmetro e profundidade controlados. Nesta parte do trabalho, as medidas de EIS são apresentadas separadamente, salientando os parâmetros de EIS, como resistência da solução ( $R_s$ ), resistência de polarização do primeiro arco capacitivo ( $R_{p,1}$ ) e resistência de polarização do segundo arco capacitivo ( $R_{p,2}$ ), com seus valores médios e desvios médios, nos dois potenciais aplicados na região de formação do filme de  $\text{PbSO}_4$  (-0,85 V e -0,60 V). A terceira parte dos resultados apresenta um estudo comparativo de EIS para as diferentes áreas do eletrodo, cuja análise inclui a discussão dos parâmetros de impedância, considerando principalmente: a relação da área com a resposta em corrente alternada do sinal de perturbação; a influência da frequência correspondente à região do diagrama de impedância em que é obtido cada parâmetro; a influência do filme de  $\text{PbSO}_4$  formado dentro e fora dos poros nos resultados das medidas de EIS.

### 4.1 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO PARA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA

Para a interpretação e a análise dos processos que ocorrem na interface eletrodo/solução de metais como o chumbo há necessidade de se obter

reprodutibilidade nos resultados experimentais. Particularmente, no caso de medidas de EIS, estudos prévios apontaram dificuldades nesse sentido. Propôs-se, então, desenvolver uma metodologia envolvendo eletrodos de chumbo (plano e poroso) para a obtenção de reprodutibilidade em medidas de EIS. Isto implicou preparar e recuperar devidamente a superfície do eletrodo antes e durante as medidas de impedâncias.

Algumas considerações acerca das peculiaridades da preparação do sistema eletroquímico prévia aos tratamentos precisam ser aludidas.

A construção do sistema eletroquímico foi feita de forma que a superfície do ET permanecesse voltada para cima. Sistemas prévios construídos com a superfície do ET voltada para baixo mostraram, para o caso de eletrodos com poros, a presença de hidrogênio em forma de bolhas (produzidas pela aplicação de potenciais muito catódicos ao longo dos tratamentos) na região interna dos poros, comprometendo as medidas eletroquímicas. Outra constatação, ainda se tratando do eletrodo de trabalho, foi que mesmo com sua superfície voltada para cima, as bolhas de hidrogênio na região interna dos poros não se desprendiam. Para sua retirada, bem como para buscar manter a mesma concentração de solução de trabalho no interior do poro, foi injetada, por meio de uma agulha, solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) no potencial de tratamento ( $E_i$ ) anterior à estabilização da corrente que precedia cada medida de EIS.

Vale ressaltar que, conforme mencionado, as medidas foram realizadas em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . A escolha deste eletrólito, e não da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , foi feita com o objetivo de se minimizar os efeitos do fenômeno de rompimento parcial do filme de  $\text{PbSO}_4$ . Sabe-se que este fenômeno ocorre para sistemas  $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>[33-34]</sup>. Ainda não há literatura publicada na direção da constatação de rompimento de filme para o sistema  $\text{Pb/PbSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  quando este é crescido por voltametria. No entanto, buscou-se desenvolver uma metodologia de tratamentos prévios às EIS e entre as medidas, considerando-se a possibilidade de rompimento após o crescimento do filme realizado mediante os dois regimes, voltamétrico e potencioestático.

Ainda é importante destacar que o CE e ER foram mantidos sempre na mesma posição. Estudos prévios<sup>[69]</sup> indicaram que, ao se alterar, por exemplo, a

posição do ER, observa-se um deslocamento das medidas de EIS, principalmente em altas frequências, região em que se observou a influência da resistência do eletrólito.

#### 4.1.1 Pré-tratamento

O pré-tratamento proposto para a superfície de um eletrodo metálico, neste caso, um eletrodo de chumbo, incluiu o polimento seguido de estabilização via voltametria cíclica intercalada por polarizações catódicas potenciostáticas.

O polimento gradativo do eletrodo de trabalho para um conjunto de medidas possibilitou a eliminação da memória física do sistema, por exemplo, pela retirada de óxidos da superfície, em especial em metais não nobres. Também foi realizado para homogeneizar a superfície, buscando-se eliminar regiões com elevadas energias livres.

A estabilização do eletrodo feita por voltametrias cíclicas intermediadas por tratamentos de potenciais catódicos teve o objetivo de recuperar o eletrodo, o que implicou reduzir os filmes formados<sup>[20]</sup>. Conforme apresentado na revisão bibliográfica, diferentes tipos de filmes de  $\text{PbSO}_4$  podem ser formados. Por meio das voltametrias reduziu-se o filme de  $\text{PbSO}_4$  contínuo formado acima da superfície por reações do estado sólido. Para filmes particulados, a redução se deu pela aplicação potenciostática de potenciais suficientemente catódicos, neste caso representados por  $E_{\text{pré-trat}}$  e  $E_{i,\text{pré-trat}}$ .

Na FIGURA 18 está apresentado um voltamograma (primeiro, quarto e quinto ciclos) de um eletrodo plano de chumbo em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

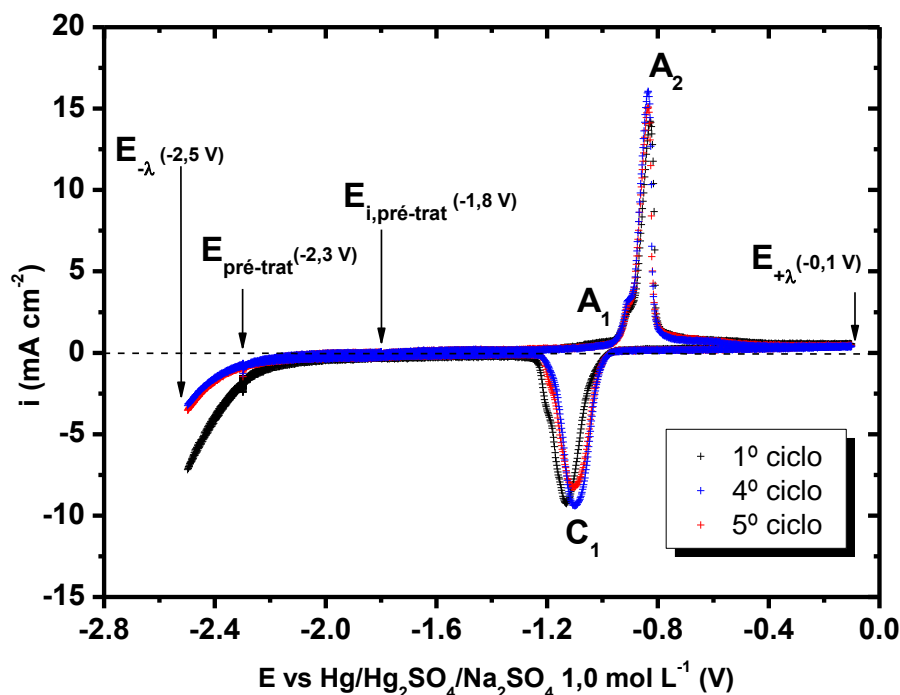


FIGURA 18 - Voltametrias de estabilização em eletrodo plano de chumbo (1<sup>o</sup>, 4<sup>o</sup> e 5<sup>o</sup> ciclos). Área 0,68 cm<sup>2</sup>. Solução Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup>. ER Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup>. CE de chumbo. E<sub>pré-trat</sub> = E<sub>im</sub> = -2,3 V (t<sub>im</sub> = 1,5 min), t<sub>pré-trat</sub> = 30 min, i<sub>pré-trat,c,f</sub> = 0,7 mA cm<sup>-2</sup>. E<sub>i,pré-trat</sub> = -1,8 V; t<sub>i,pré-trat</sub> = 3 min, i<sub>i,pré-trat,c,f</sub> = 34 μA cm<sup>-2</sup>. E<sub>-λ</sub> = -2,5 V; E<sub>+λ</sub> = -0,1 V. v = 20 mV s<sup>-1</sup>

Foram representados (FIGURA 18) os picos observados, indicados por A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e C<sub>1</sub>. Em regiões de densidades de corrente anódicas, visualizou-se um pico A<sub>1</sub> que está relacionado à formação de uma monocamada de PbSO<sub>4</sub>, conforme explanado no item 2.2.1. O pico A<sub>2</sub> refere-se à formação de PbSO<sub>4</sub> em que, a corrente, passando por um máximo, diminuiu de valor, indicando a passivação do eletrodo. O pico C<sub>1</sub> indica a redução do PbSO<sub>4</sub> a Pb metálico. Em potenciais mais negativos verificou-se o aumento da densidade de corrente catódica, mostrando a região de desprendimento de H<sub>2</sub>.

Foram também indicados (FIGURA 18) os potenciais de inversão (E<sub>-λ</sub> e E<sub>+λ</sub>) e de pré-tratamento (E<sub>pré-trat</sub>, E<sub>i,pré-trat</sub>). Os valores dessas quatro variáveis foram utilizados nas voltametrias de estabilização realizadas para o eletrodo plano e para o eletrodo com poros, antes de um conjunto de quatro medidas de EIS. No entanto, para se obter a reprodutibilidade dos dados da FIGURA 18, foram testados os valores de E<sub>pré-trat</sub>, inicialmente em um tempo de tratamento de 10 min. Os valores de E<sub>i,pré-trat</sub> e o tempo de tratamento neste potencial (t<sub>i,pré-trat</sub>) não foram alterados. Esse

tratamento ( $E_{i,pré-trat}$ ) foi aplicado para eliminar possíveis bolhas resultantes e qualquer possível resíduo dos tratamentos anteriores. Escolheu-se o valor do potencial de -1,8 V, pois potenciais mais positivos apresentaram oscilações de correntes anódicas e catódicas.

Na FIGURA 19 estão apresentados os resultados do teste de  $E_{pré-trat}$  para dois valores: -2,3 V e -2,0 V. A representação gráfica refere-se às densidades de cargas anódica e catódica totais ( $q_{tot,a}$  e  $q_{tot,c}$ ), que equivalem às regiões de formação e redução do filme de  $PbSO_4$  para cada voltametria. Para cada potencial testado foram realizadas voltametrias de nove ciclos, sendo selecionados o 1º, 4º, 8º e 9º ciclo para construção do gráfico. Os resultados para  $q_{tot,a}$  e  $q_{tot,c}$  foram obtidos pela integração da área, calculada a partir de gráficos de densidade de corrente ( $i$ ) versus tempo de reação ( $t$ ).

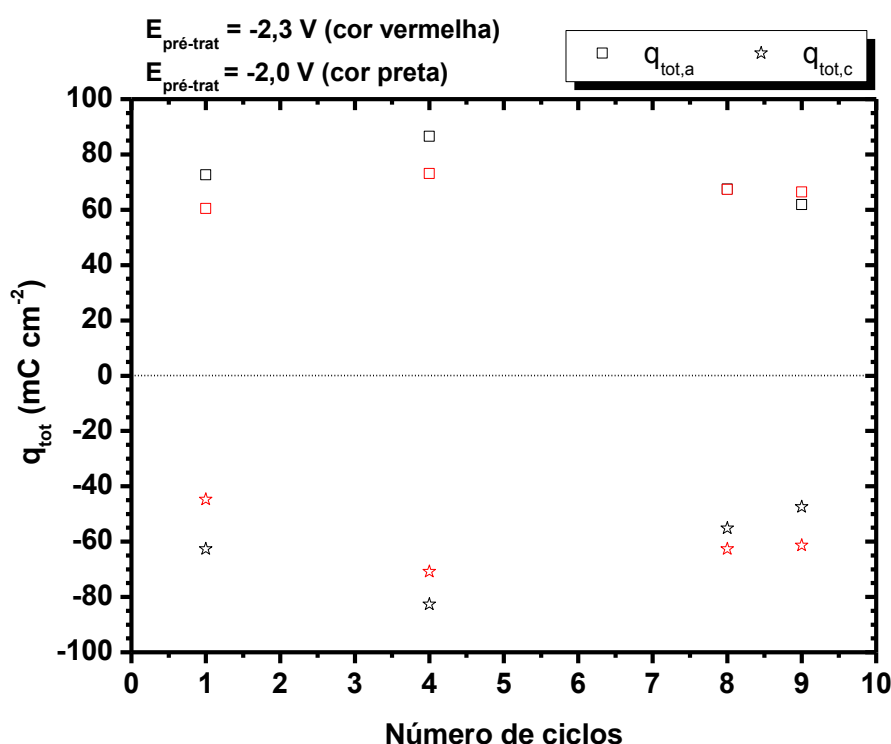


FIGURA 19 – Densidade de carga total anódica e catódica versus número de ciclos em voltametria cíclica de estabilização, para dois  $E_{pré-trat}$  (-2,3 V e -2,0 V)

De acordo com a FIGURA 19, para os dois potenciais observou-se um aumento da densidade de carga, seguido de uma diminuição. Para o potencial de

-2,0 V o valor médio de  $q_{\text{tot,a}}$  foi de  $72,1 \text{ mC cm}^{-2}$ , com desvio médio de  $\pm 7,5 \text{ mC cm}^{-2}$  ( $72,1 \pm 7,5 \text{ mC cm}^{-2}$ ) e para  $q_{\text{tot,c}}$  obteve-se  $62,0 \pm 10,7 \text{ mC cm}^{-2}$ . Para o potencial de -2,3 V, o valor médio de  $q_{\text{tot,a}}$  foi  $66,8 \pm 3,4 \text{ mC cm}^{-2}$  e  $59,9 \pm 7,6 \text{ mC cm}^{-2}$  para  $q_{\text{tot,c}}$ .

Analisando os últimos ciclos voltamétricos, tanto para valores anódicos quanto para catódicos, verificou-se que não houve estabilização do eletrodo, uma vez que as densidades de carga ainda variaram. No entanto, a variação foi menor para  $E_{\text{pré-trat}}$  de -2,3 V, comparada àquela para o potencial de -2,0 V.

Observou-se também que, para o último ciclo, a razão entre  $q_{\text{tot,a}}$  e  $q_{\text{tot,c}}$  foi de 1,3 para  $E_{\text{pré-trat}}$  de -2,0 V e de 1,1 para  $E_{\text{pré-trat}}$  de -2,3 V. Quando o valor da razão resulta em 1,0, indica que todo o filme oxidado foi reduzido. Dessa forma, o pré-tratamento com uma polarização de -2,3 V indicou maior recuperação do filme.

A próxima etapa foi testar o tempo de polarização em  $E_{\text{pré-trat}} = -2,3 \text{ V}$ . Os testes anteriores foram realizados para  $t_{\text{pré-trat}} = 10 \text{ min}$ . Para este tempo, a densidade de corrente catódica final ( $i_{\text{pré-trat,c,f}}$ ) foi de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Testou-se um maior tempo de tratamento (30 min), para melhorar a reprodutibilidade no que se refere a uma maior redução do filme formado.

Na FIGURA 20 estão apresentadas as densidades de carga totais anódica e catódica variando com o número de ciclos voltamétricos para  $t_{\text{pré-trat}} = 10 \text{ min}$  e de 30 min ( $i_{\text{pré-trat,c,f}} = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

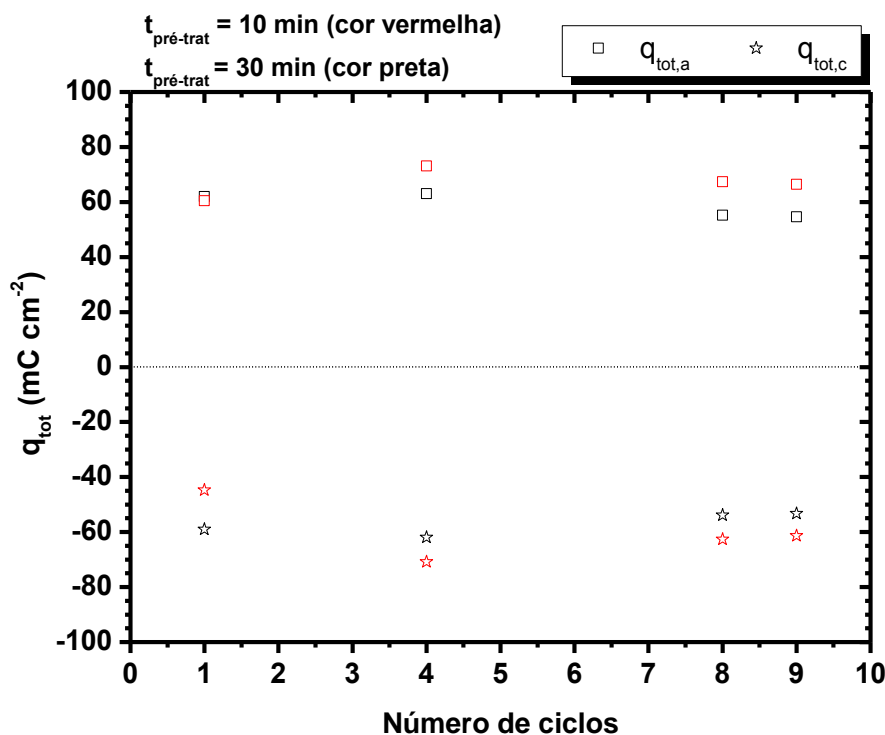


FIGURA 20 – Densidade de carga total anódica e catódica versus número de ciclos em voltametria cíclica de estabilização, para dois  $t_{\text{pré-trat}}$  (30 min e 10 min)

Verificou-se menor variação de  $q_{\text{tot,a}}$  e  $q_{\text{tot,c}}$  ao longo dos ciclos para  $t_{\text{pré-trat}}$  de 30 min, obtendo-se, para  $q_{\text{tot,a}}$ , um valor médio de  $58,7 \pm 3,9 \text{ mC cm}^{-2}$  e, para  $q_{\text{tot,c}}$ ,  $57,1 \pm 3,4 \text{ mC cm}^{-2}$ .

A variação para os dois últimos ciclos seguiu a mesma tendência para os dois tempos de tratamento. No entanto, para  $t_{\text{pré-trat}}$  de 30 min, a razão entre as densidades de carga anódica e catódica foi de 1,02, indicando uma melhor recuperação do eletrodo para este  $t_{\text{pré-trat}}$ , quando comparada para o tempo de 10 min.

A seguir são apresentados todos os valores resultantes das nove voltametrias de estabilização realizadas para  $E_{\text{pré-trat}}$  de -2,3 V e  $t_{\text{pré-trat}}$  de 30 min (FIGURA 21).

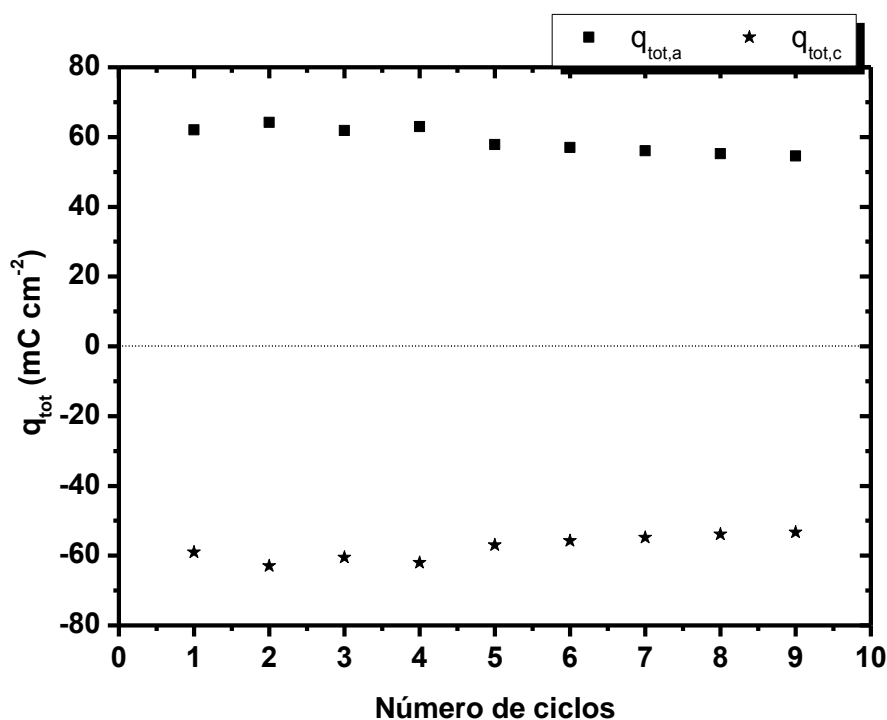


FIGURA 21 – Densidade de carga total anódica e catódica versus número de ciclos em voltametria cíclica de estabilização.  $E_{pré-trat} = -2,3$  V;  $t_{pré-trat} = 30$  min

A partir do quinto ciclo voltamétrico observou-se uma tendência linear dos pontos. Estipulou-se, então, um pré-tratamento com voltametrias de estabilização de cinco ciclos, com  $E_{pré-trat}$  de -2,3 V e  $t_{pré-trat}$  de 30 min. O gráfico com as voltametrias (1<sup>o</sup>, 4<sup>o</sup> e 5<sup>o</sup> ciclos) foi apresentado na FIGURA 18.

#### 4.1.2 Polarização catódica entre medidas de impedância

Durante um conjunto de quatro medidas de EIS, entre uma medida e a subsequente aplicaram-se potenciais suficientemente catódicos para garantir a recuperação da superfície pela redução dos filmes eventualmente formados.

Determinado o pré-tratamento a ser utilizado para a estabilização do eletrodo anterior às medidas de EIS, testou-se o tempo de tratamento ( $t_{trat}$ ) a ser utilizado para um potencial de tratamento ( $E_{trat}$ ) de -2,3 V entre as medidas de



impedâncias. Os valores de  $E_i$  e  $t_i$  não foram alterados (iguais aos de  $E_{i,\text{pré-trat}}$  e  $t_{i,\text{pré-trat}}$  com mesma função de recuperação).

A motivação para este teste se deu por observar que, mesmo com voltametrias de estabilização reprodutíveis não se verificou a reprodutibilidade nas medidas de EIS ao aplicar um tratamento entre medidas de 10 min (para  $E_{\text{trat}}$  de -2,3 V).

Testou-se então um tratamento por maior tempo (30 min, correspondendo a uma densidade de corrente de  $-0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ), cujos resultados constam na FIGURA 22. O parâmetro utilizado como indicativo de reprodutibilidade foi a resistência de polarização do primeiro arco capacitivo ( $R_{p,1}$ ), resultante das medidas de EIS e obtido pela sobreposição de uma elipse para cada um dos quatro arcos. Este parâmetro está relacionado à resistência do filme formado sobre a superfície do eletrodo e será melhor abordado no item 4.2.

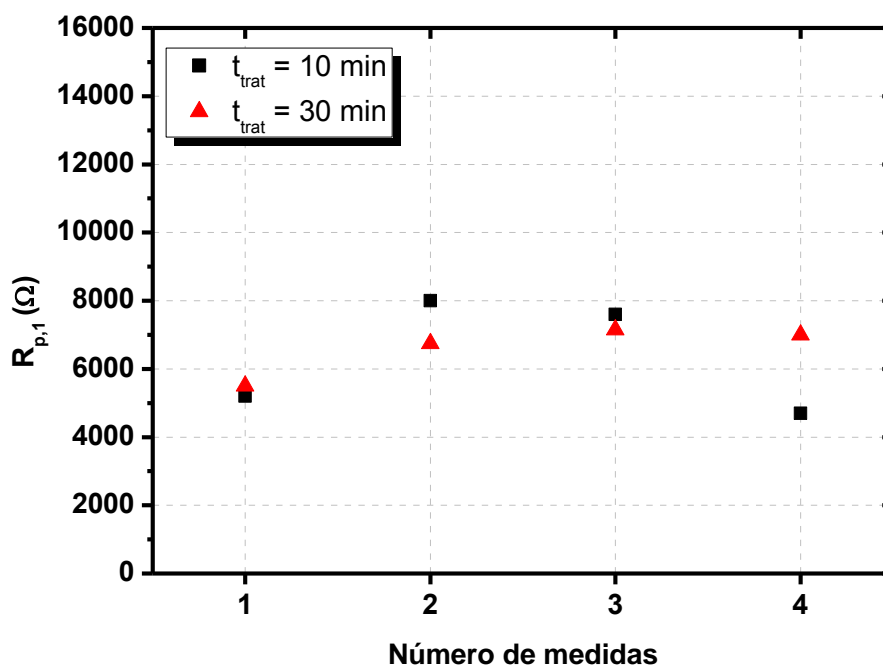


FIGURA 22 – Variação da resistência de polarização do primeiro arco capacitivo ( $R_{p,1}$ ) com o número de medidas para diferentes tempos de tratamentos (para  $E_{\text{trat}} = -2,3 \text{ V}$ ) entre as medidas de EIS.  $E_{\text{EIS}} = -0,85 \text{ V}$ . Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100 \text{ kHz}$  a 10 mHz

Os valores médios de  $R_{p,1}$  foram de  $6375 \pm 1425 \Omega$  para  $t_{\text{trat}} = 10$  min e de  $6600 \pm 550 \Omega$  para  $t_{\text{trat}} = 30$  min. Conforme observado, um tratamento potencioestático de  $-2,3$  V mais prolongado reflete em melhor reprodutibilidade das medidas de EIS.

#### 4.1.3 Polarização prolongada prévia para o eletrodo com poros

Os testes de estabilização do eletrodo apresentados até então foram realizados em eletrodo plano de chumbo. Ao se construir poros no eletrodo, de raio e profundidade controlados, observou-se maior dispersão nos resultados de EIS.

No caso de um eletrodo poroso, para a recuperação do interior de um poro, onde não pode haver polimento, além dos procedimentos elencados, podem-se fazer outras formas de recuperação da superfície interna por tratamentos catódicos mais prolongados posteriores a cada conjunto de quatro medidas de EIS e prévios ao polimento que dá início a um conjunto subsequente.

Na FIGURA 23 constam os resultados obtidos dos potenciais testados (chamados de  $E_{\text{trat prev}}$ ) para diferentes tratamentos. Novamente, o parâmetro selecionado de reprodutibilidade foi  $R_{p,1}$ .

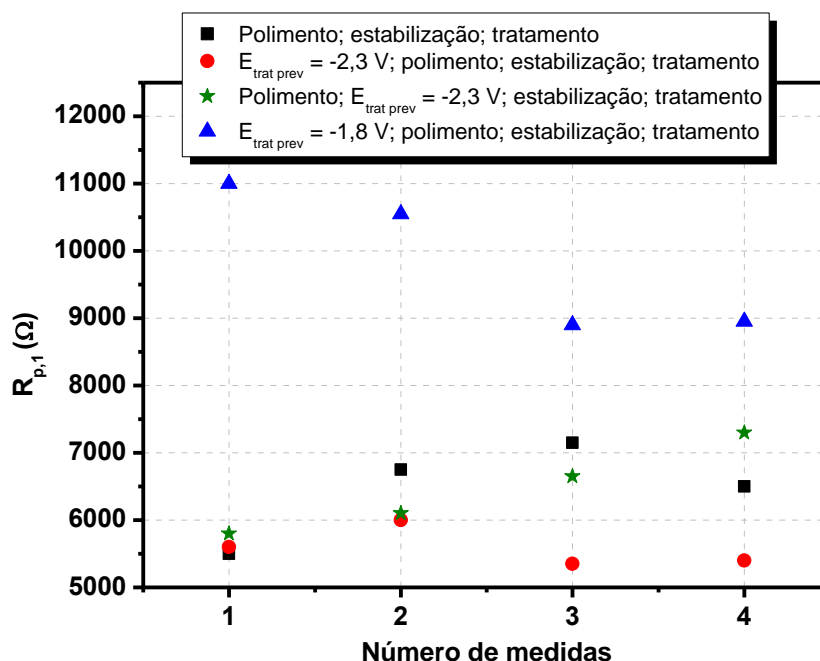


FIGURA 23 - Variação da resistência de polarização do primeiro arco capacitivo ( $R_{p,1}$ ) com o número de medidas para diferentes tratamentos prévios a cada conjunto de quatro EIS.  $E_{\text{trat prev}} = -2,3 \text{ V}$  ( $t_{\text{trat prev}} = 12 \text{ h}$ );  $E_{\text{trat prev}} = -1,8 \text{ V}$  ( $t_{\text{trat prev}} = 12 \text{ h}$ ).  $E_{\text{EIS}} = -0,85 \text{ V}$ . Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100 \text{ kHz}$  a 10 mHz

Os resultados da FIGURA 23 foram explicados de acordo com a sequência de testes. Primeiramente aplicou-se  $E_{\text{trat prev}}$  de -2,3 V por 12 h, anterior ao polimento. Os resultados foram comparados aos de medidas sem tratamento prévio (somente com polimento, estabilização e tratamento). Os valores médios de  $R_{p,1}$  foram de  $6462 \pm 512 \text{ } \Omega$  para medidas sem tratamento prévio e de  $5587 \pm 212 \text{ } \Omega$  para  $E_{\text{trat prev}}$  de -2,3 V por 12 h, o qual comprovou melhor reprodutibilidade. Em seguida testou-se, para o mesmo potencial e tempo, se o polimento deveria ocorrer antes ou depois do tratamento prévio. Para o polimento anterior ao tratamento prévio, obteve-se valor médio de  $6475 \pm 487 \text{ } \Omega$ . Verificou-se maior reprodutibilidade em tratamentos prévios anteriores ao polimento. Por fim, comparou-se o tratamento entre  $E_{\text{trat prev}}$  de -2,3 V e um tratamento menos catódico ( $E_{\text{trat prev}}$  de -1,8 V), cujo valor médio de  $R_{p,1}$  foi  $9850 \pm 925 \text{ } \Omega$ , em que se observou, para o último caso, grande dispersão dos resultados.

Dessa forma, para a preparação da superfície do eletrodo de trabalho em eletrodo com poros, aplicou-se a seguinte metodologia: tratamento prévio por polarização catódica prolongada (12h), polimento, estabilização via voltametrias

cíclicas intercaladas por polarizações potenciostáticas catódicas e medidas de EIS, também intermediadas por polarizações catódicas.

## 4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA APLICADA A ELETRODO PLANO E POROSO

Antes de iniciar os resultados e discussão acerca dos diagramas de impedância faz-se necessário apresentar algumas considerações.

A primeira consideração é garantir ao sistema uma condição de estado estacionário, em que os fluxos são constantes. Fora dessa condição não há uma relação unívoca entre o sinal de perturbação e a resposta a este sinal.

Para o caso deste trabalho, em que, após o pré-tratamento, chega-se a um potencial de estudo, por voltametria. Mantém-se este mesmo potencial (chamado de  $E_{EIS}$ ) por um tempo (via potenciostática) até a estabilização da corrente, antes de cada medida de EIS. Na FIGURA 24 mostra-se um experimento feito para verificação, em eletrodo plano de chumbo, (com configuração apresentada no item 3.1) na região de formação de filme, antes do pico  $A_2$ . O potencial aplicado durante a estabilização foi de  $-0,85$  V, por 24 h.

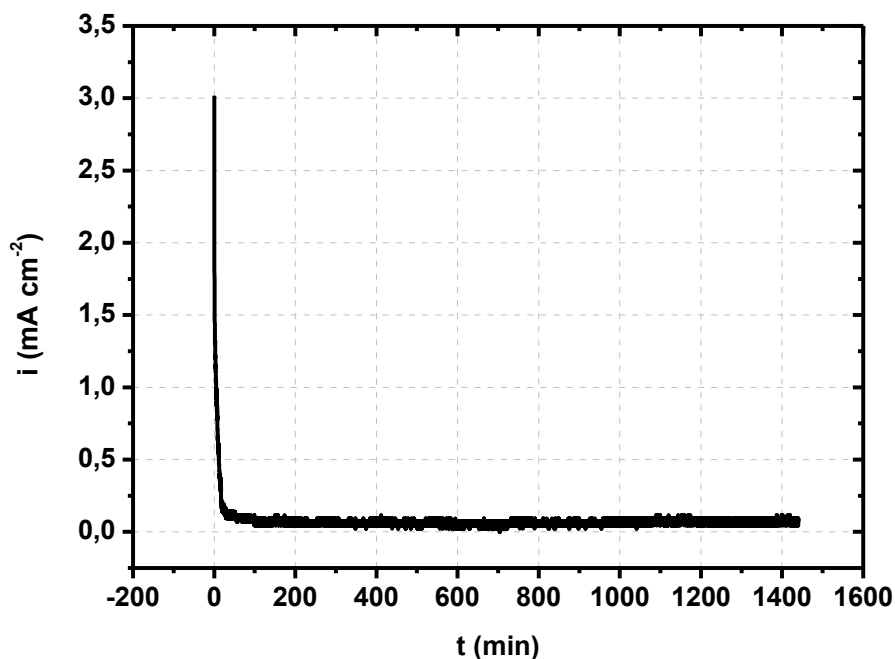


FIGURA 24 – Curva de densidade de corrente versus tempo durante estabilização da densidade de corrente com a aplicação potencioestática de  $E_{EIS}$  de -0,85 V

No experimento (FIGURA 24) observou-se que 30 min de tratamento potencioestático foram suficientes para se estabilizar a corrente em  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Outra consideração é a determinação do sinal de perturbação e a faixa de frequência para as medidas de EIS. Conforme apresentado no item 2.3.2, uma perturbação de pequena amplitude deve ser aplicada para satisfazer as condições de linearidade, uma vez que a impedância é definida dentro da Teoria dos Sistemas Lineares.

Podem-se verificar essas condições medindo-se a variação do módulo de impedância ( $|Z|$ ) ou do ângulo de fase ( $\phi$ ) em relação à variação da amplitude da perturbação (no caso deste trabalho, uma amplitude em potencial). Quando a quantidade avaliada não variar mais com o aumento do sinal de perturbação aplicado, tem-se uma condição de regime linear<sup>[35]</sup>. Na FIGURA 25 são apresentados os resultados de medidas de EIS realizadas, após estabilização da densidade de corrente ( $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ), em diferentes amplitudes de sinal de perturbação na faixa de frequências de  $10^5$  a  $10^{-3}$  Hz e 10 pontos por década. Junto ao sinal alternado aplicou-se sinal contínuo ( $E_{EIS}$ ) de -0,85 V.

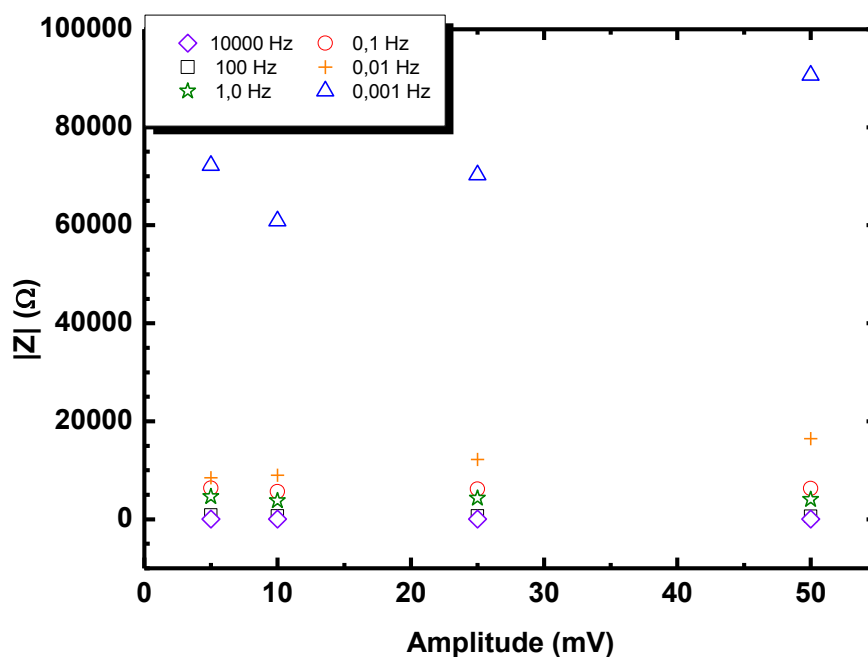


FIGURA 25 – EIS em eletrodo plano de chumbo. Área = 0,68 cm<sup>2</sup>. Estudo do comportamento do módulo de impedância ( $|Z|$ ) para diferentes amplitudes (5, 10, 15 e 50 mV (rms)) em um intervalo de frequências de  $10^5$  a  $10^{-3}$  Hz, com frequências selecionadas para o gráfico.  $E_{EIS} = -0,85$  V (30 min)

Para as frequências de 10000 Hz, 100 Hz, 1,0 Hz e 0,1 Hz observou-se uma linearidade na resposta de  $|Z|$  para as diferentes amplitudes. Já para frequências bem baixas (0,001 Hz), não se observou linearidade dos resultados. Para a frequência de 0,01 Hz houve pequena dispersão, e optou-se por delimitar as medidas de EIS nesta frequência. O sinal alternado escolhido para as medidas em uma faixa de frequências de  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz foi de 10 mV (rms), suficientemente baixo para garantir condições de linearidade, conforme mostrado na FIGURA 25.

#### 4.2.1 Características do filme de PbSO<sub>4</sub> formado previamente às medidas de impedância

Para análise das medidas de EIS são apresentadas a seguir algumas considerações relacionadas ao filme de PbSO<sub>4</sub> crescido sobre o eletrodo de chumbo.

Antes de cada conjunto de quatro medidas de EIS formou-se o filme de  $\text{PbSO}_4$  sobre a superfície do eletrodo (plano e com poros). O crescimento foi feito com uma contribuição voltamétrica seguida de outra potenciostática.

A FIGURA 26 apresenta a variação da densidade de corrente com o tempo de crescimento voltamétrico do filme antes de estabilização da corrente (na fase do crescimento potenciostático) para o potencial de  $-0,85 \text{ V}$  no eletrodo plano de chumbo.

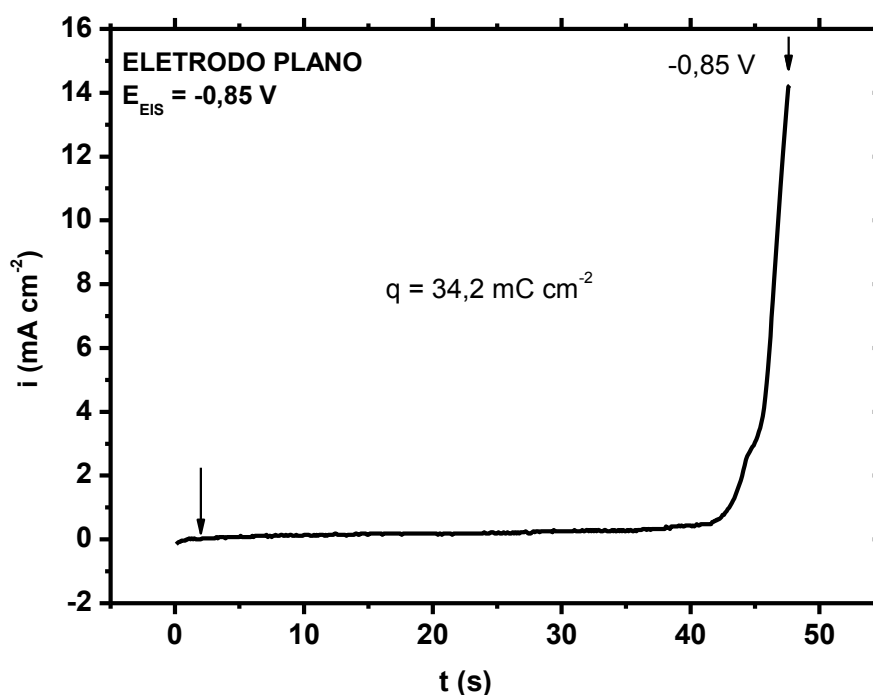


FIGURA 26 – Densidade de corrente versus tempo registrado durante um experimento voltamétrico para a produção do filme em eletrodo plano de chumbo antes do crescimento potenciostático.  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_{\text{pré-trat}} = -2,3 \text{ V}$ ,  $t_{\text{pré-trat}} = 30 \text{ min}$ ,  $E_i = -1,8 \text{ V}$ ,  $t_i = 3 \text{ min}$ ,  $i_{i,c,f} = 34 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Varreu-se até potencial de  $-0,85 \text{ V}$

A densidade de carga foi obtida pela integração da área abaixo da curva da FIGURA 26.

Calculada a contribuição voltamétrica de carga para o crescimento, obteve-se o valor da densidade de carga do filme após crescimento potenciostático (FIGURA 27).

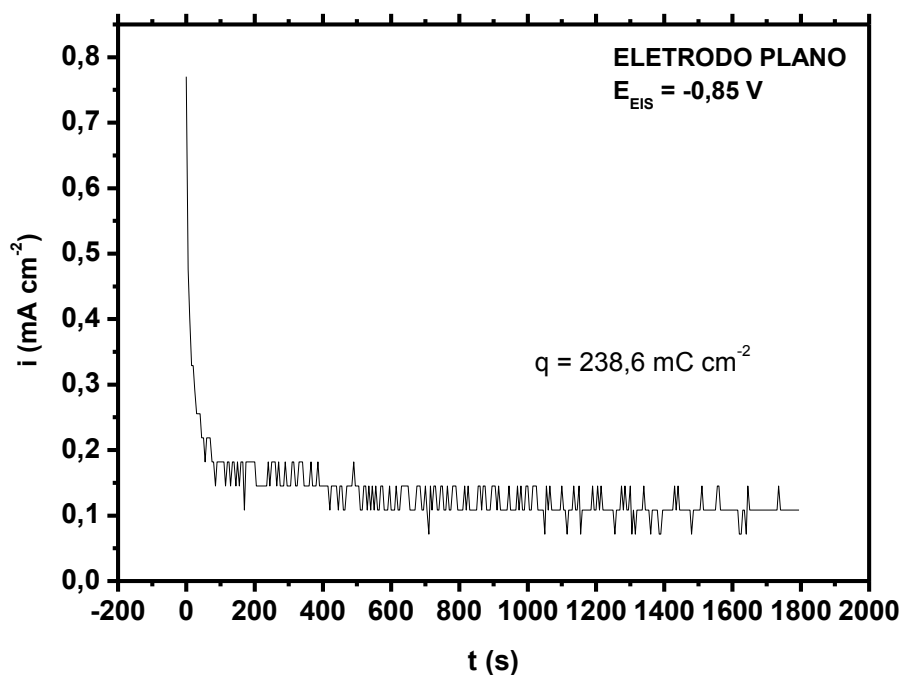


FIGURA 27 – Densidade de corrente para produção de filme potenciostático em eletrodo plano de chumbo antes da primeira EIS.  $E_{\text{trat}} = -2,3 \text{ V}$ ,  $t_{\text{trat}} = 30 \text{ min}$ ,  $i_{\text{trat,c,f}} = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $E_i = -1,8 \text{ V}$ ,  $t_i = 3 \text{ min}$ ,  $i_{i,c,f} = 34 \mu\text{Acm}^{-2}$ . Varreu-se até potencial de  $-0,85 \text{ V}$ , aguardou-se até estabilização da corrente ( $i_{\text{EIS,a}} = 0,1 \text{ mA cm}^{-2} - 30 \text{ min}$ )

A partir dos valores das densidades de carga obtidos nestas duas etapas foram calculados os valores das cargas totais,  $Q_T$ , (soma das duas cargas, após o crescimento voltamétrico e após o crescimento potenciostático do filme de  $\text{PbSO}_4$ ), obtidas antes de cada medida de EIS (FIGURA 28).



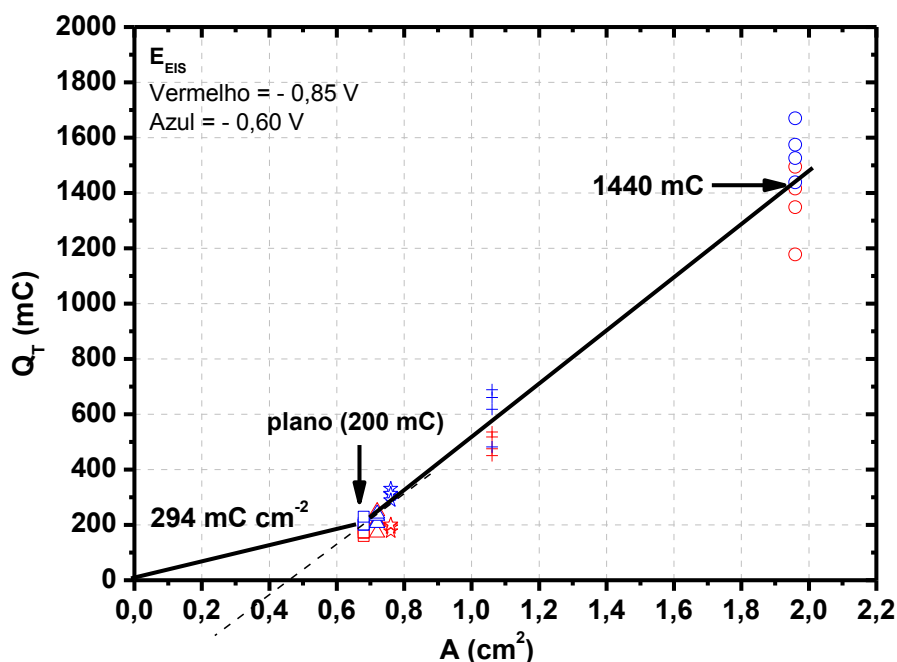


FIGURA 28 - Carga total do filme em eletrodo de chumbo após o crescimento da parte voltamétrica e potencioestática, para os potenciais  $E_{EIS} = -0,85$  V e  $E_{EIS} = -0,60$  V. Áreas =  $0,68$  cm<sup>2</sup> (plano);  $0,72$  cm<sup>2</sup> (um poro;  $h_p = 0,3$  cm);  $0,76$  cm<sup>2</sup> (um poro;  $h_p = 0,6$  cm);  $1,06$  cm<sup>2</sup> (cinco poros;  $h_p = 0,6$  cm);  $1,96$  cm<sup>2</sup> (dezesete poros;  $h_p = 0,6$  cm).

Em relação à FIGURA 28, o eixo das abscissas correspondeu às áreas geométricas obtidas do eletrodo plano e do eletrodo após a construção de poros artificiais. Para o eletrodo com um poro central, calculou-se a área geométrica total somando-se ao valor da área do eletrodo plano o valor da área lateral de um poro ( $2\pi r_p h_p$ ), para cada profundidade utilizada ( $0,3$  cm e  $0,6$  cm). Para o eletrodo com um poro de raio ( $r_p$ ) de  $0,02$  cm e profundidade de  $0,3$  cm obteve-se uma área geométrica total de  $0,72$  cm<sup>2</sup>. Para o eletrodo com poro de  $h_p = 0,6$  cm, o valor obtido foi de  $0,76$  cm<sup>2</sup>. Para o eletrodo com cinco poros somou-se ao valor da área do eletrodo plano o valor da área lateral de cinco poros ( $5 \times 2\pi r_p h_p$ ), com  $r_p$  de  $0,02$  cm e  $h_p$  de  $0,6$  cm para cada poro. O resultado obtido foi de  $1,06$  cm<sup>2</sup>. Da mesma forma foi calculada a área geométrica total do eletrodo com dezessete poros, resultando em  $1,96$  cm<sup>2</sup>.

Na FIGURA 28, a primeira reta construída para as áreas equivalentes até  $0,68$  cm<sup>2</sup> não foi baseada em dados experimentais. O objetivo de traçá-la foi de representar que, para o eletrodo plano, independente de sua área, o valor médio da densidade de carga necessária para recobrir a superfície externa do eletrodo com o

filme de  $\text{PbSO}_4$  deveria ser o mesmo, pois as condições de crescimento são iguais. Neste caso foi obtida uma densidade de carga de  $294 \text{ mC cm}^{-2}$ , calculada pela carga total ( $Q_T$ ) de  $200 \text{ mC}$  dividida pela área geométrica do eletrodo plano ( $0,68 \text{ cm}^2$ ).

A partir de  $0,68 \text{ cm}^2$ , a dependência da carga do filme depositado com o aumento da área geométrica seguiu uma relação linear até a área de  $1,96 \text{ cm}^2$  (eletrodo com dezessete poros). Verificou-se assim que a carga total variou linearmente com o aumento da área dos poros, tanto pelo aumento de sua profundidade, quanto pelo aumento do número de poros. O aumento linear de carga em função do aumento da área geométrica (que implicou um aumento da densidade de carga) se deve ao acréscimo de área do poro. Esta mudança no comportamento da carga ao se produzir poros pode ser explicada considerando que a rugosidade do interior do poro é diferente da rugosidade da área externa do eletrodo, ou seja, que a área real por unidade de área geométrica no interior do poro é maior que a área real por unidade de área geométrica na superfície externa do eletrodo. Atribuindo-se o aumento linear da carga ao acréscimo de área, pôde-se obter, a partir da FIGURA 28, o fator de rugosidade da área do interior do poro em relação à área da superfície e calcular uma nova área média corrigida para cada configuração de eletrodo. Esse fator foi obtido subtraindo-se a carga média para dezessete poros ( $1440 \text{ mC}$ ) da carga média do eletrodo plano ( $200 \text{ mC}$ ) e dividindo-se pela carga média do eletrodo plano, resultando em um valor de  $6,2$  (chamado de fator de rugosidade,  $fr$ ). De forma que a área média corrigida foi calculada por (Equação 21):

$$A_{\text{corrigida,poroso}} = A_{\text{plano}} + fr(A_{\text{poroso}} - A_{\text{plano}}) \quad (21)$$

Para o eletrodo com um poro central de  $0,3 \text{ cm}$  de profundidade e área de  $0,72 \text{ cm}^2$ , por meio da Equação 21, obteve-se:

$$A_{\text{corrigida,poroso}} = 0,68 + 6,2(0,72 - 0,68)$$

$$A_{\text{corrigida,poroso}} = 0,93 \text{ cm}^2$$

Pela Equação 21, a área média corrigida foi calculada para o eletrodo com poros com distintas configurações:  $1,18 \text{ cm}^2$  (um poro,  $h_p = 0,6 \text{ cm}$ );  $3,04 \text{ cm}^2$  (cinco poros,  $h_p = 0,6 \text{ cm}$ );  $4,65 \text{ cm}^2$  (dezesete poros,  $h_p = 0,3 \text{ cm}$ );  $8,62 \text{ cm}^2$  (dezesete poros,  $h_p = 0,6 \text{ cm}$ ).

Um questionamento que poderia surgir seria se a construção de um poro no eletrodo agregaria uma área real, em relação à mesma área geométrica da superfície externa do eletrodo, 6,2 vezes maior. Uma sustentação desse resultado é que se trata de um poro construído artificialmente, em que foi feita perfuração mecânica do eletrodo. Além disso, diferentemente da superfície, não foi feito polimento do interior do poro (somente um tratamento catódico prolongado) antes de um conjunto de quatro medidas de EIS. Nestas condições, comparado a um poro cilíndrico ideal, um poro construído artificialmente pode apresentar rugosidade significativa. Na FIGURA 29 é apresentada uma micrografia (por microscopia eletrônica de varredura) de uma secção transversal do eletrodo de chumbo com dezessete poros, em que é exposta a parte inicial (os primeiros 2,5 mm) da cavidade de um dos poros.

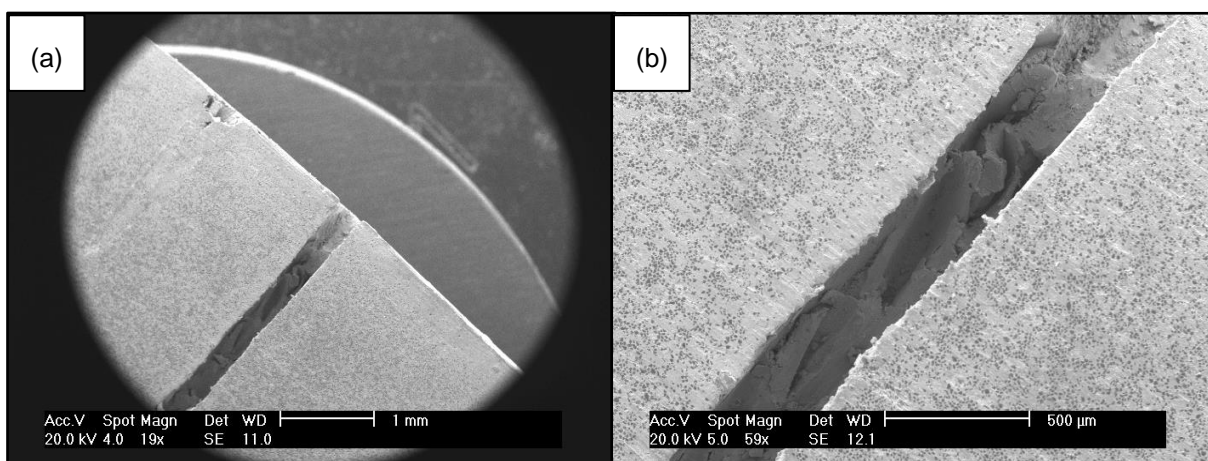


FIGURA 29 - Micrografia de eletrodo de chumbo com dezessete poros. Secção transversal com vista lateral de parte de um dos poros do eletrodo. Em a) ampliação de 19x . Em b) ampliação de 59x.

Conforme observado na FIGURA 29, a superfície interna do poro apresentou regiões irregulares, o que pode justificar maior área real por unidade de área geométrica nesta região.

Em relação à formação do filme de  $\text{PbSO}_4$  no eletrodo, outro questionamento a se fazer seria se na borda do poro (na região da superfície do eletrodo) não poderia crescer um filme mais espesso, uma vez que é sabido que há maior concentração de linhas de corrente em regiões de borda<sup>[70]</sup>. No entanto, em materiais metálicos como o chumbo, o efeito de presença de borda poderia ser minimizado ou excluído, considerando que nestes materiais sempre há filmes presentes, na forma de óxidos, ou de outro tipo, o que homogeneizaria a superfície do ponto de vista da distribuição de potenciais e linhas de corrente. A questão sobre a presença ou ausência de filmes mais espessos nas bordas será abordada nas análises das medidas de impedância, técnica que permite identificar as resistências do filme formado (ou dos filmes formados) nas diferentes regiões do eletrodo (na superfície externa do eletrodo e na região dos poros).

Dando continuidade ao estudo do filme formado, foram feitas medidas das cargas de formação e redução do filme de  $\text{PbSO}_4$ , em um eletrodo plano, após a construção de dezessete poros com profundidade de 0,3 cm e com profundidade de 0,6 cm (FIGURA 30). Os pontos na região anódica representam as cargas depositadas durante a etapa voltamétrica, potenciostática e a soma das cargas (carga total). Na região catódica são apresentados os valores das cargas de redução destes filmes.

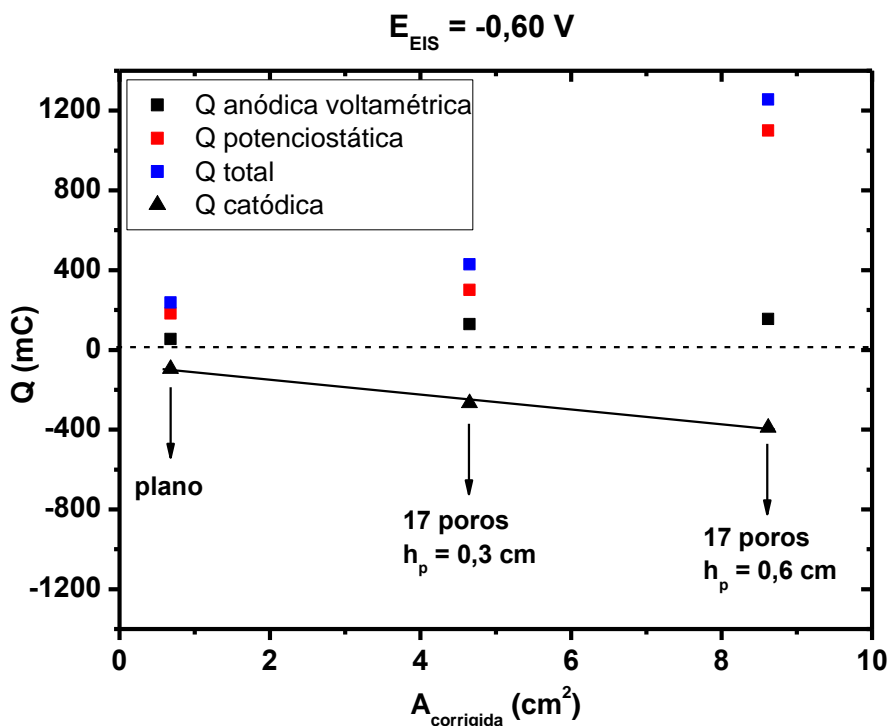


FIGURA 30 - Carga total do filme formado em eletrodo de chumbo após o crescimento da parte voltamétrica e potenciostática, para o potencial  $E_{EIS} = -0,60 \text{ V}$ , e do filme reduzido. Áreas corrigidas =  $0,68 \text{ cm}^2$  (plano);  $4,65 \text{ cm}^2$  (dezesete poros;  $h_p = 0,3 \text{ cm}$ );  $8,62 \text{ cm}^2$  (dezesete poros;  $h_p = 0,6 \text{ cm}$ )

Na FIGURA 30, a área do eletrodo representada (eixo das abscissas) foi corrigida, considerando o fator de rugosidade das áreas dos poros. A medida foi feita no potencial de  $-0,60 \text{ V}$ , pois neste potencial há o crescimento voltamétrico completo do filme. Para esta análise optou-se pela comparação dos filmes formados e reduzidos utilizando o eletrodo plano e o eletrodo com dezessete poros com diferentes profundidades para verificar se a profundidade do poro influenciaria na espessura do filme formado em seu interior. De acordo com a FIGURA 30, pode-se assumir que o filme crescido por voltametria cresceu linearmente com a área. Para o crescimento potenciostático observou-se um aumento exponencial de carga. O crescimento total do filme apresentou um comportamento exponencial pela contribuição de crescimento potenciostático. Em relação à redução observou-se uma relação linear entre a carga catódica e o aumento da área. Pela redução voltamétrica do filme formado pôde-se calcular a quantidade de carga necessária para formar o filme aderido após seu rompimento parcial sobre a superfície interna e externa do eletrodo de chumbo. Pela variação da carga ( $390,4 \text{ mC} - 94,8 \text{ mC}$ )

dividida pela variação da área ( $8,62 \text{ cm}^2 - 0,68 \text{ cm}^2$ ), obteve-se um valor de densidade de carga constante de  $37,2 \text{ mC cm}^{-2}$ . Portanto, o filme aderido contínuo formado no interior dos poros é constante em espessura por toda a área, e não varia com a profundidade. Para o eletrodo plano, a densidade de carga obtida foi de  $139,4 \text{ mC cm}^{-2}$ . Isto significa que na superfície externa o filme aderido é mais espesso que o formado no interior dos poros.

Para o cálculo da espessura do filme aderido levou-se em consideração a suposição de que a diferença entre a carga total anódica e a carga catódica se deve ao fato de que nem todo o filme formado foi reduzido, pois uma parte do filme se rompeu dificultando sua redução. Assim, além do filme reduzido, que corresponderia àquele aderido à superfície do eletrodo, haveria um filme rompido parcialmente responsável pelo acréscimo de cargas anódicas. O rompimento parcial de filme neste caso teria ocorrido tanto para a superfície externa do eletrodo quanto para o interior dos poros.

A partir das densidades de carga obtidas pela FIGURA 30 calculou-se a espessura do filme aderido (Equação 4) na superfície externa do eletrodo e no interior do poro, no potencial de  $-0,60 \text{ V}$ .

$$d = \frac{M}{zF\delta} q$$

$$d_{\text{superfície}} = \frac{(303,2 \text{ g mol}^{-1} \cdot 139,4 \times 10^{-3} \text{ C cm}^{-2})}{(2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 6,3 \text{ g cm}^{-3})} = 348 \text{ nm}$$

$$d_{\text{poro}} = \frac{(303,2 \text{ g mol}^{-1} \cdot 37,23 \times 10^{-3} \text{ C cm}^{-2})}{(2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 6,3 \text{ g cm}^{-3})} = 93 \text{ nm}$$

Observou-se que, a partir destes cálculos, o filme aderido formado na superfície é cerca de 3,7 vezes mais espesso que o formado no interior do poro.

## 4.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica para eletrodo plano de chumbo

Os resultados obtidos de EIS para eletrodo plano de chumbo são apresentados neste item. Na FIGURA 31 está apresentado o quinto ciclo de estabilização do pré-tratamento, indicando as regiões em que foram realizadas as medidas de EIS.

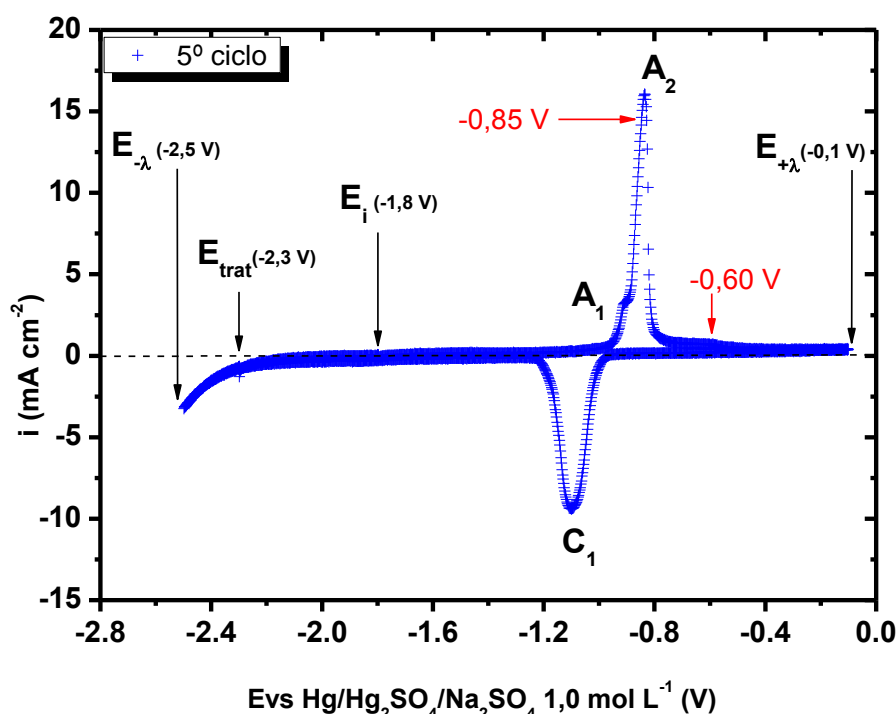


FIGURA 31 – Transiente voltamétrico do quinto ciclo de estabilização em eletrodo plano de chumbo, com localização de  $E_{EIS}$ . Área  $0,68 \text{ cm}^2$ . Solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . CE de chumbo.  $E_{\text{pré-trat}} = E_{\text{im}} = -2,3 \text{ V}$  ( $t_{\text{im}} = 1,5 \text{ min}$ ),  $t_{\text{pré-trat}} = 30 \text{ min}$ ,  $i_{\text{pré-trat,c,f}} = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $E_i = -1,8 \text{ V}$ ;  $t_i = 3 \text{ min}$ ,  $i_{i,c,f} = 34 \mu\text{A cm}^{-2}$ .  $E_{-\lambda} = -2,5 \text{ V}$ ;  $E_{+\lambda} = -0,1 \text{ V}$ .  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

Na FIGURA 31, iniciou-se o 5º ciclo no potencial de  $-2,3 \text{ V}$  encerrando-se a varredura no mesmo potencial. Seguiu-se para potenciais mais positivos por varredura linear até, por exemplo, o potencial de  $-0,85 \text{ V}$ . Neste potencial aguardou-se, por controle potenciostático, até a estabilização da corrente, em  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Foram feitas em sequência as medidas de impedância, intermediadas por tratamentos catódicos.

A FIGURA 32 apresenta resultados obtidos das medidas de EIS em eletrodo plano de chumbo, representados no diagrama de Nyquist, para  $E_{EIS}$  de  $-0,85$  V.

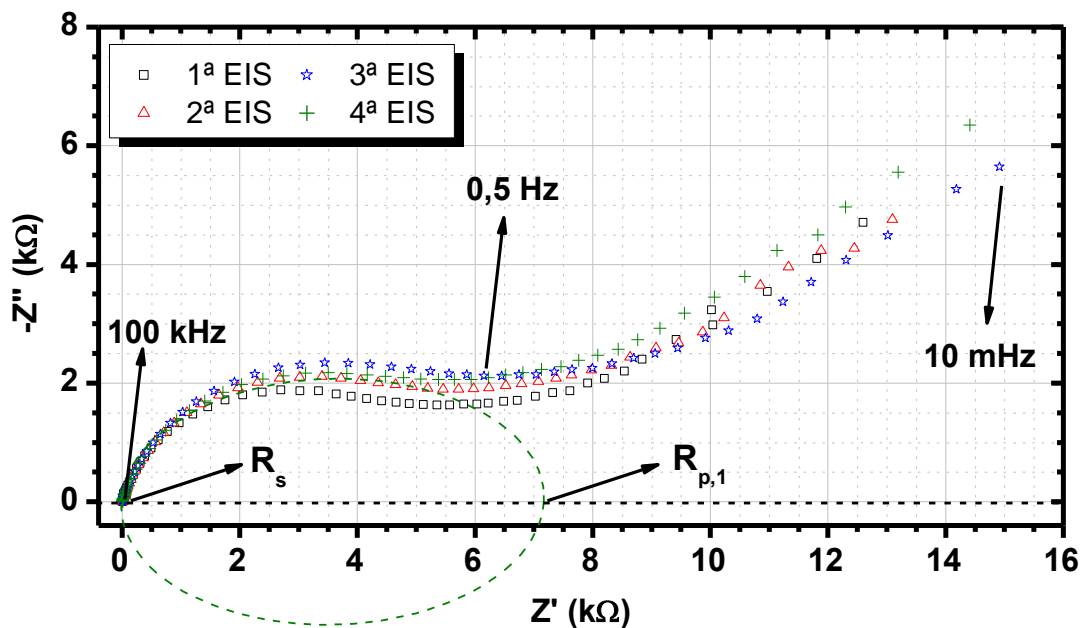


FIGURA 32 – EIS de eletrodo plano de chumbo.  $A = 0,68$  cm<sup>2</sup>.  $E_{trat} = -2,3$  V,  $t_{trat} = 30$  min,  $i_{trat,c,f} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$  μA cm<sup>-2</sup>.  $E_{EIS} = -0,85$  V, ( $i_{EIS,a} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

Nesta região (para o potencial de  $-0,85$  V) há a formação de filme de  $PbSO_4$  crescido sobre a superfície do chumbo.

Para a região de altas frequências (100 kHz), a interseção dos pontos com o eixo imaginário igual a zero resultou no valor do parâmetro  $R_s$ , que equivale a uma resistência em série. O valor de  $R_s$  depende da natureza e concentração do eletrólito, e da geometria da célula eletroquímica. Também pode ser associada à resistência dos conectores externos ligados à célula.

Além da resistência em série, pelo diagrama da FIGURA 32, foram observadas duas regiões distintas. Uma a médias frequências (faixa entre 100 kHz e



0,5 Hz), correspondente ao denominado primeiro arco capacitivo, e outra região a baixas frequências (faixa entre 0,5 Hz e 0,01 Hz).

Para o caso do eletrodo plano de chumbo com um filme de  $\text{PbSO}_4$  crescido sobre ele (FIGURA 32), pode-se relacionar o primeiro arco capacitivo aos processos que ocorrem na superfície deste eletrodo, mais especificamente às contribuições capacitivas da dupla camada elétrica formada e à resistência à transferência de carga. Neste caso, verificou-se uma deformação, ou achatamento, do arco capacitivo, possivelmente associado à rugosidade do eletrodo. Dessa forma, a capacitância da dupla camada elétrica pode ser substituída por um elemento de fase constante<sup>[54]</sup>. Além disso, com a extrapolação à direita do arco até o eixo imaginário igual a zero foram obtidos os valores da resistência da solução somados aos da resistência de polarização do primeiro arco capacitivo ( $R_{p,1}$ ).  $R_{p,1}$  representa a resistência que o filme formado oferece à transferência de carga com a passagem do sinal alternado<sup>[54-55]</sup>. O valor desse parâmetro, considerando a rugosidade da superfície do eletrodo, pôde ser obtido pela sobreposição de uma elipse ao primeiro arco (exemplo para a quarta EIS da FIGURA 32)<sup>[43]</sup>.

Observou-se também, em sequência ao primeiro arco capacitivo, um segundo comportamento. Para um eletrodo sem poros, este comportamento pode estar relacionado a um elemento de fase constante também devido à rugosidade do eletrodo<sup>[55]</sup>. Como a faixa de frequência estudada não permitiu visualizar este comportamento em sua totalidade, não se pode afirmar que sua projeção pudesse resultar em um segundo arco capacitivo ou em uma reta. Observou-se, porém, que no seu início possui ângulo diferente de  $45^\circ$ , o que descartou a possibilidade de o fenômeno estar associado a limitações difusionais (descartando a adição do parâmetro de impedância de Warburg).

Observou-se também que não houve contribuição de efeitos indutivos, que estariam presentes na parte inferior do diagrama, abaixo de  $-Z'' = 0$ , para altas frequências. Quando presente nesta região, os efeitos indutivos existentes podem ser relacionados aos conectores, coletores de corrente internos e externos. Esse efeito é geralmente observado em baterias primárias e secundárias, podendo estar relacionado, além das contribuições citadas, à estrutura porosa das placas de baterias<sup>[4, 67, 69]</sup>.

Na FIGURA 33 está apresentado um diagrama de Nyquist relacionado a medidas de EIS para  $E_{EIS}$  de  $-0,60$  V.

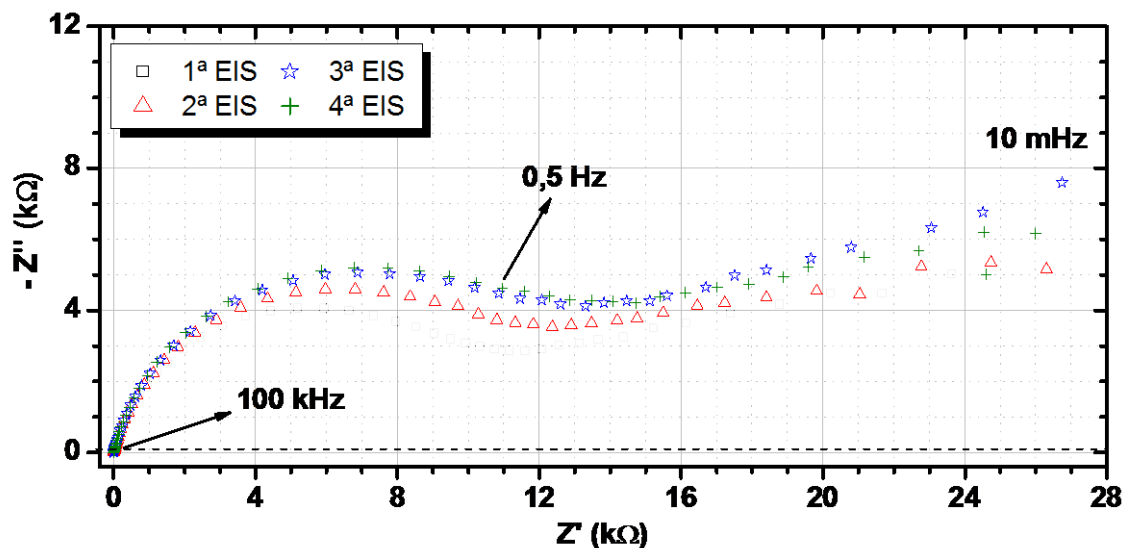


FIGURA 33 – EIS de eletrodo plano de chumbo.  $A = 0,68$  cm<sup>2</sup>.  $E_{trat} = -2,3$  V,  $t_{trat} = 30$  min,  $i_{trat,c,f} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.  $E_{EIS} = -0,60$  V, ( $i_{EIS,a} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min) Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

Com base nos resultados obtidos a partir dos diagramas de Nyquist para as FIGURAS 32 e 33, foram determinados os valores dos parâmetros  $R_s$  e  $R_{p,1}$  do primeiro arco capacitivo para cada medida.

Na FIGURA 34 são apresentados os resultados para os valores de  $R_s$  para os potenciais de  $-0,85$  V e  $-0,60$  V.

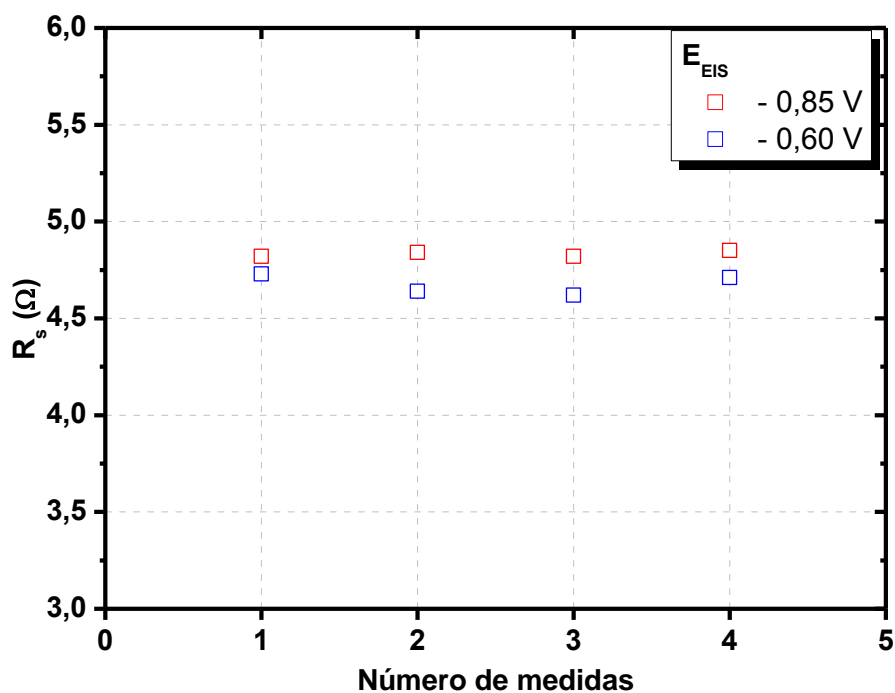


FIGURA 34 – Eletrodo plano de chumbo. Área = 0,68 cm<sup>2</sup>. Variação da resistência da solução do primeiro arco capacitivo ( $R_s$ ) com o número de medidas, em  $E_{EIS} = -0,85$  V e  $E_{EIS} = -0,60$  V.  $E_{trat} = -2,3$  V,  $t_{trat} = 30$  min,  $i_{trat,c,f} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.  $i_{EIS,a} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min. Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

De acordo com o gráfico (FIGURA 34), foram obtidos valores médios de  $R_s$  de  $4,83 \pm 0,01$   $\Omega$  para -0,85 V e de  $4,68 \pm 0,04$   $\Omega$  para -0,60 V (maior dispersão de dados e valores menores comparados aos para -0,85 V).

A FIGURA 35 apresenta resultados obtidos dos gráficos das FIGURAS 32 e 33 para o parâmetro  $R_{p,1}$  nos potenciais de -0,85 V e -0,60 V.

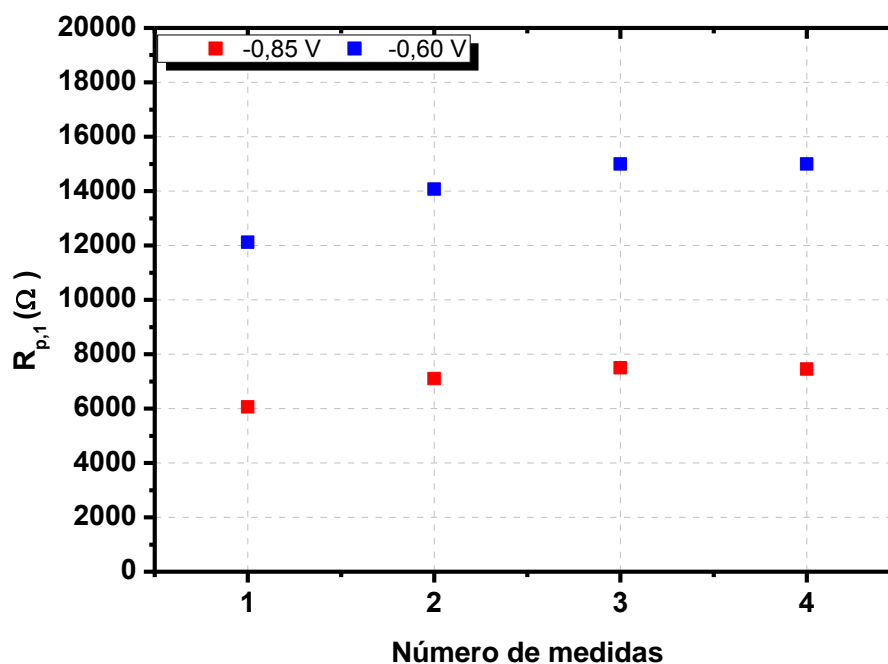


FIGURA 35 – Eletrodo plano de chumbo. Área = 0,68 cm<sup>2</sup>. Variação da resistência de polarização do primeiro arco capacitivo ( $R_{p,1}$ ) com o número de medidas, em  $E_{EIS} = -0,85$  V e  $E_{EIS} = -0,60$  V.  $E_{trat} = -2,3$  V,  $t_{trat} = 30$  min,  $i_{trat,c,f} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.  $i_{EIS,a} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min. Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

No que se refere à FIGURA 35, os valores médios obtidos para  $R_{p,1}$  foram de  $7029 \pm 485$   $\Omega$  para -0,85 V e de  $14048 \pm 965$   $\Omega$  para -0,60 V.

Constatou-se que os valores de  $R_{p,1}$  para o potencial de -0,60 V foram maiores que os valores de  $R_{p,1}$  para o potencial de -0,85 V.

Ainda em relação à FIGURA 35, observou-se que os valores de  $R_{p,1}$  para os dois potenciais aumentaram até a terceira medida (com maior aumento da primeira para a segunda medida), e diminuíram em menor proporção na quarta medida, sinalizando que os valores de  $R_{p,1}$  estabilizaram na última medida.

A discussão dos resultados dos parâmetros  $R_s$  e  $R_{p,1}$  para o eletrodo plano e também de  $R_{p,2}$  para o eletrodo com poros (4.2.3 a 4.2.5) será feita no item 4.3.

#### 4.2.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica para eletrodo de chumbo com um poro central

Este item aborda os resultados obtidos em eletrodo de chumbo após a construção de um poro central, primeiramente para uma profundidade ( $h_p$ ) de 0,3 cm e em seguida para uma profundidade de poro de 0,6 cm. As medidas de EIS foram realizadas para  $E_{EIS}$  de -0,85 V e -0,60 V.

##### 4.2.3.1 Profundidade do poro de 0,3 cm

Na FIGURA 36 estão apresentados os resultados de EIS para eletrodo com um poro de  $h_p$  de 0,3 cm, para o potencial de -0,85 V.

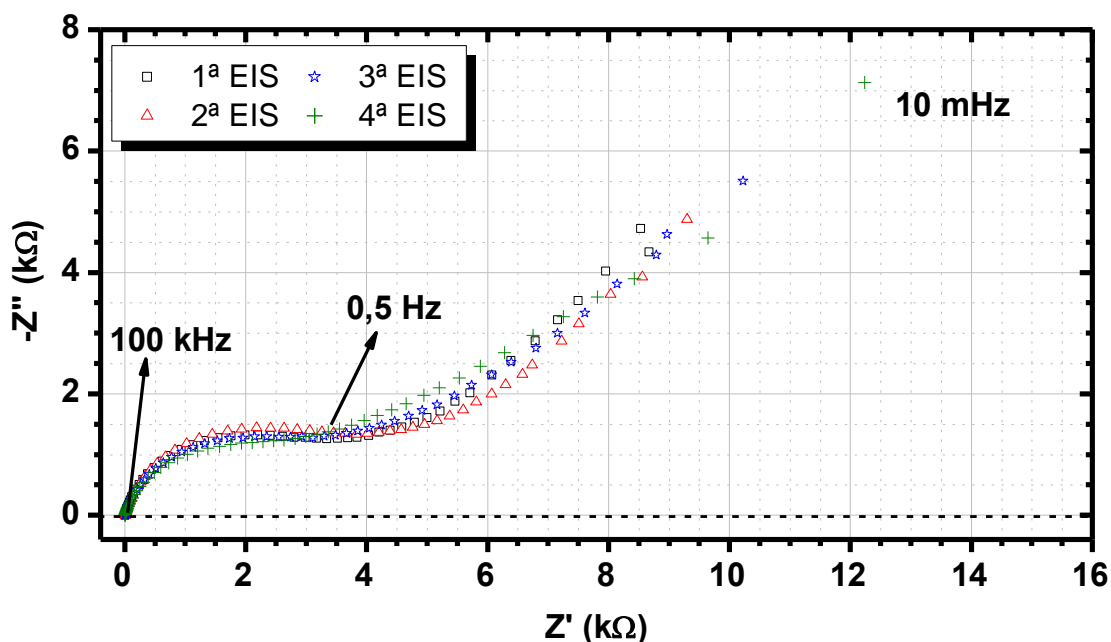


FIGURA 36 – EIS de eletrodo de chumbo com um poro central.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,3$  cm;  $A_{corrigida} = 0,93$  cm<sup>2</sup>.  $E_{trat} = -2,3$  V,  $t_{trat} = 30$  min,  $i_{trat,c,f} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.  $E_{EIS} = -0,85$  V ( $i_{EIS,a} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

Na FIGURA 37 está apresentado o diagrama de Nyquist de EIS obtido para  $E_{EIS}$  de  $-0,60$  V.

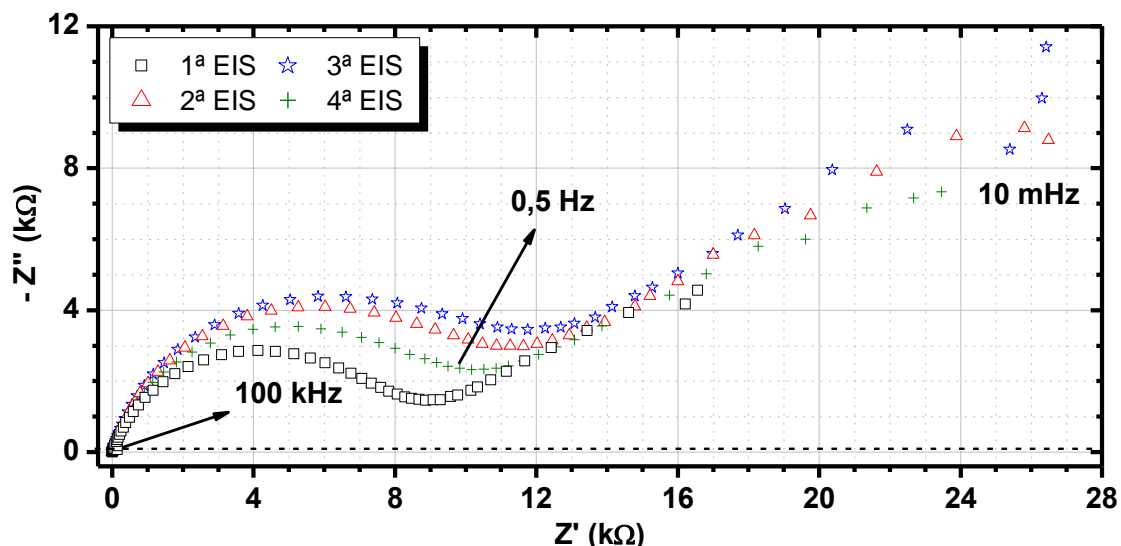


FIGURA 37 – EIS de eletrodo de chumbo com um poro central.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,3$  cm;  $A_{corrigida} = 0,93$  cm<sup>2</sup>.  $E_{trat} = -2,3$  V,  $t_{trat} = 30$  min,  $i_{trat,c,f} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.  $E_{EIS} = -0,60$  V ( $i_{EIS,a} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

Comparada à FIGURA 36, observou-se, na FIGURA 37, um aumento do vetor impedância para potenciais mais positivos, tendência também observada para o eletrodo plano.

Ao se construir um poro cilíndrico central artificial no eletrodo de chumbo observou-se a presença de um primeiro arco capacitivo a médias frequências (FIGURAS 36 e 37). Este comportamento também foi verificado no eletrodo plano. A região à direita da projeção do primeiro arco capacitivo até valores do eixo imaginário igual a zero resultou em  $R_{p,1}$ , que pode corresponder à resistência do filme formado de  $PbSO_4$  na superfície externa do eletrodo, bem como nas regiões de borda do poro construído (início do poro).

Para baixas frequências, observou-se (FIGURAS 36 e 37) um segundo comportamento, em que, como para o caso do eletrodo plano (FIGURAS 32 e 33) também não se pôde visualizá-lo em sua totalidade na faixa de frequência estudada. No entanto, baseando-se no modelo teórico da FIGURA 13<sup>[67-68]</sup>, atribuiu-se para

esse comportamento um segundo arco capacitivo, cuja intersecção, à direita com o eixo real, resultou em  $R_{p,2}$ . Este parâmetro, de acordo com o modelo, está associado à resistência do filme no interior do poro (na superfície interna do eletrodo). Isto é consistente, uma vez que, para altas e médias frequências, a profundidade de penetração do sinal alternado é menor, reduzindo as contribuições de impedância do interior do poro. Já para baixas frequências, a profundidade de penetração do sinal alternado aumenta, aumentando a relevância do comprimento do poro na resposta da perturbação<sup>[2, 68, 71]</sup>.

Para a projeção dos parâmetros  $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$  previstos para o eletrodo com poros, foi necessário propor um modelo de circuito equivalente para simulação do primeiro e do segundo arco capacitivo (FIGURA 38).

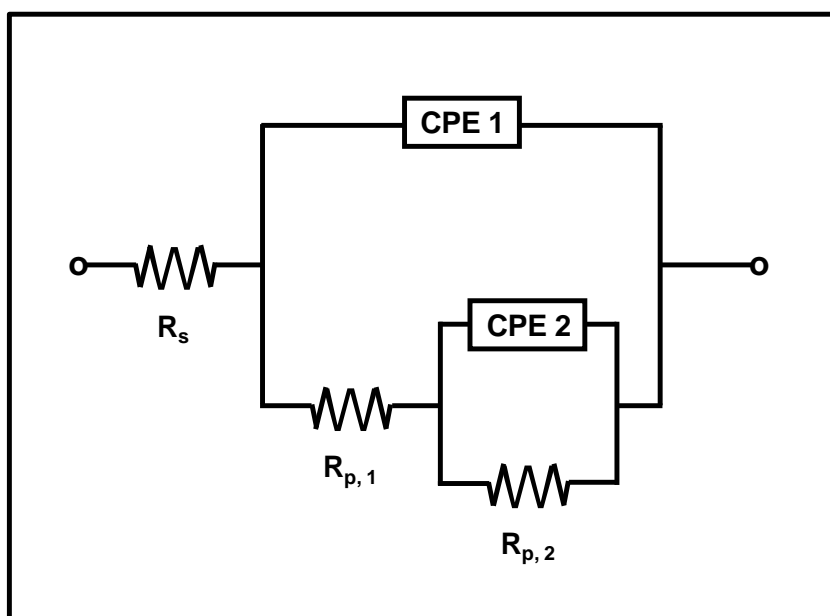


FIGURA 38- Representação esquemática do circuito equivalente para simulação dos arcos capacitivos do eletrodo com poros

Em relação à FIGURA 38, em série à  $R_s$  foram alocados: para o primeiro arco capacitivo o parâmetro  $R_{p,1}$  em paralelo a um elemento de fase constante (CPE 1); para o segundo arco capacitivo o parâmetro  $R_{p,2}$  em paralelo a um segundo elemento de fase constante (CPE 2). Os parâmetros CPE 1 e CPE 2 foram inseridos ao circuito para substituir a capacitância da dupla camada elétrica por elementos distribuídos que representam a rugosidade do eletrodo (em sua superfície externa e

interna)<sup>[54-55]</sup>. Um exemplo de aplicação deste modelo para simulação está apresentado na FIGURA 49.

A seguir (FIGURA 39) estão apresentados os valores de  $R_s$  obtidos, a partir das FIGURAS 36 e 37, e da simulação realizada a partir da FIGURA 38, para  $E_{EIS}$  de -0,85 V e de -0,60 V.

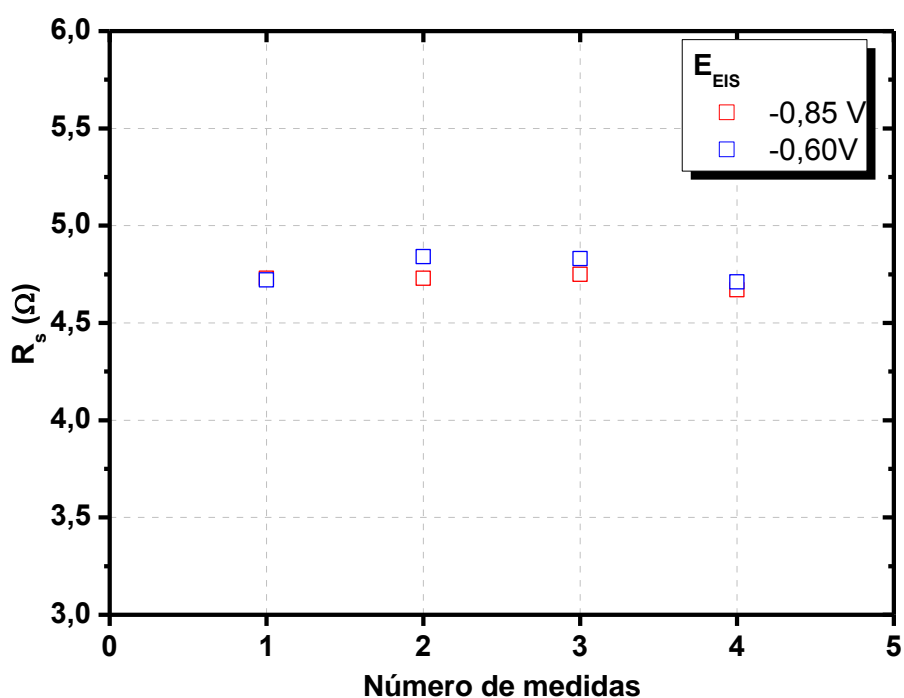


FIGURA 39 – Eletrodo de chumbo com um poro central.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,3$  cm;  $A_{corrigida} = 0,93$  cm<sup>2</sup>. Variação da resistência da solução do primeiro arco capacitivo ( $R_s$ ) com o número de medidas, em  $E_{EIS} = -0,85$  V e  $E_{EIS} = -0,60$  V. Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

De acordo com a FIGURA 39, foram obtidos valores médios de  $R_s$  de  $4,72 \pm 0,03$  Ω para -0,85 V e de  $4,78 \pm 0,06$  Ω para -0,60 V. Observou-se que  $R_s$  apresentou pouca dispersão para os dois potenciais aplicados.

Na FIGURA 40 estão apresentados os valores obtidos de  $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$  dos diagramas das FIGURAS 36 e 37.



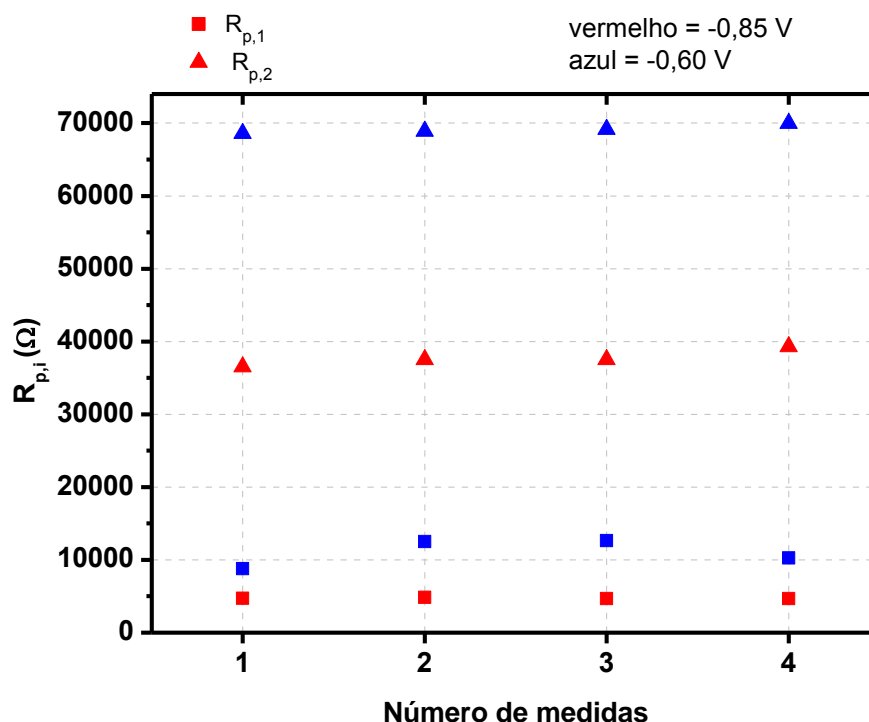


FIGURA 40 - Eletrodo de chumbo com um poro central.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,3$  cm;  $A_{\text{corrigida}} = 0,93$  cm<sup>2</sup>. Variação da resistência de polarização do primeiro e segundo arcos capacitivos ( $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$ ) com o número de medidas, em  $E_{\text{EIS}} = -0,85$  V e  $E_{\text{EIS}} = -0,60$  V. Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

Conforme observado na FIGURA 40, verificou-se, para o potencial de -0,60 V, valores maiores de  $R_{p,1}$  e de  $R_{p,2}$  (valores médios de  $11054 \pm 1520$   $\Omega$  para  $R_{p,1}$  e de  $69000 \pm 271$   $\Omega$  para  $R_{p,2}$ ), comparados aos para o potencial de -0,85 V (valores médios de  $4722 \pm 69,75$   $\Omega$  para  $R_{p,1}$  e de  $37705 \pm 794$   $\Omega$  para  $R_{p,2}$ ). Também se verificou que os valores de  $R_{p,2}$ , para os dois potenciais foram superiores que os de  $R_{p,1}$ .

Em relação aos dados obtidos para as quatro medidas em cada potencial, observou-se maior dispersão dos valores de  $R_{p,1}$  para o potencial de -0,60 V, indicando maior dificuldade para estabilização comparada aos valores para -0,85 V.

## 4.2.3.2 Profundidade do poro de 0,6 cm

Na FIGURA 41 são apresentados os resultados de EIS para eletrodo com um poro de  $h_p$  de 0,6 cm, para o potencial de -0,85 V.

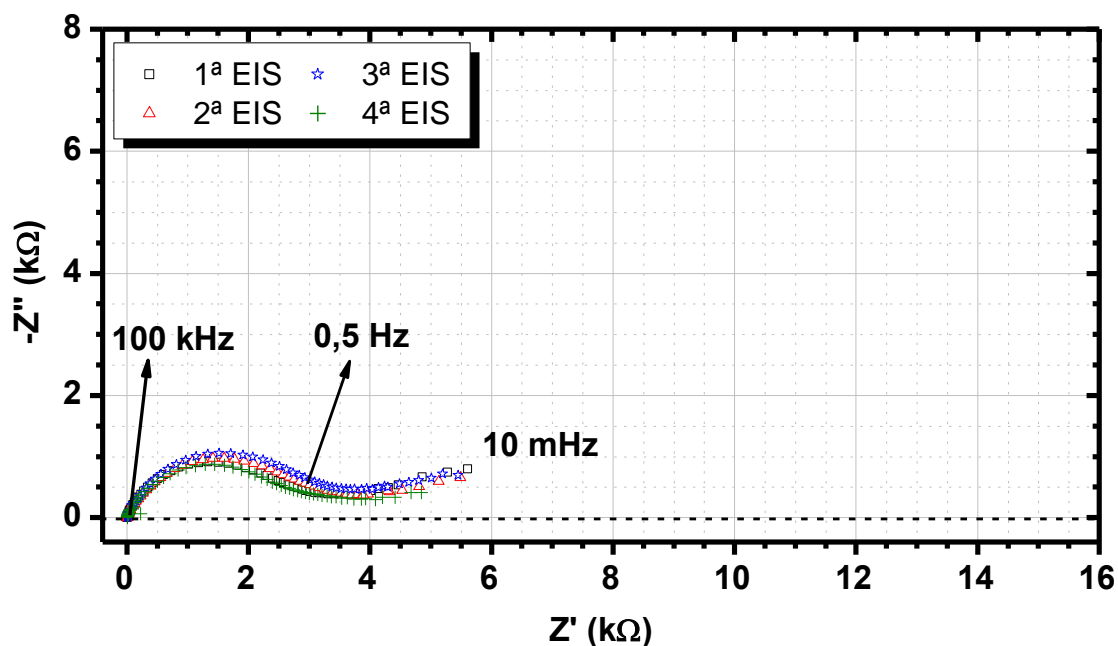


FIGURA 41 – EIS de eletrodo de chumbo com um poro central.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{\text{corrigida}} = 1,18$  cm<sup>2</sup>.  $E_{\text{trat}} = -2,3$  V,  $t_{\text{trat}} = 30$  min,  $i_{\text{trat,c,f}} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.  $E_{\text{EIS}} = -0,85$  V ( $i_{\text{EIS,a}} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

Na FIGURA 42 é apresentado o diagrama de Nyquist para  $E_{\text{EIS}}$  de -0,60 V.

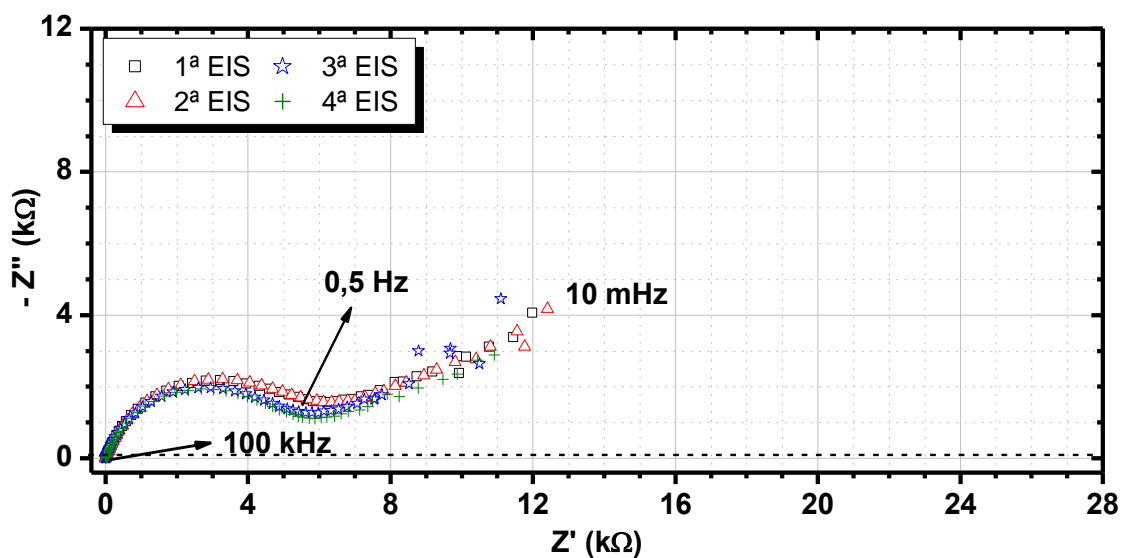


FIGURA 42 – EIS de eletrodo de chumbo com um poro central.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{\text{corrigida}} = 1,18$  cm<sup>2</sup>.  $E_{\text{trat}} = -2,3$  V,  $t_{\text{trat}} = 30$  min,  $i_{\text{trat,c,f}} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.  $E_{\text{EIS}} = -0,60$  V ( $i_{\text{EIS,a}} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

Em relação ao vetor de impedância, identificou-se novamente o aumento de seu valor para potenciais mais positivos, tendência também observada para o eletrodo plano e eletrodo com um poro de  $h_p$  igual a 0,3 cm.

Na FIGURA 43 estão indicados os valores de  $R_s$  obtidos, a partir das FIGURAS 41 e 42, para  $E_{\text{EIS}}$  de -0,85 V e de -0,60 V.

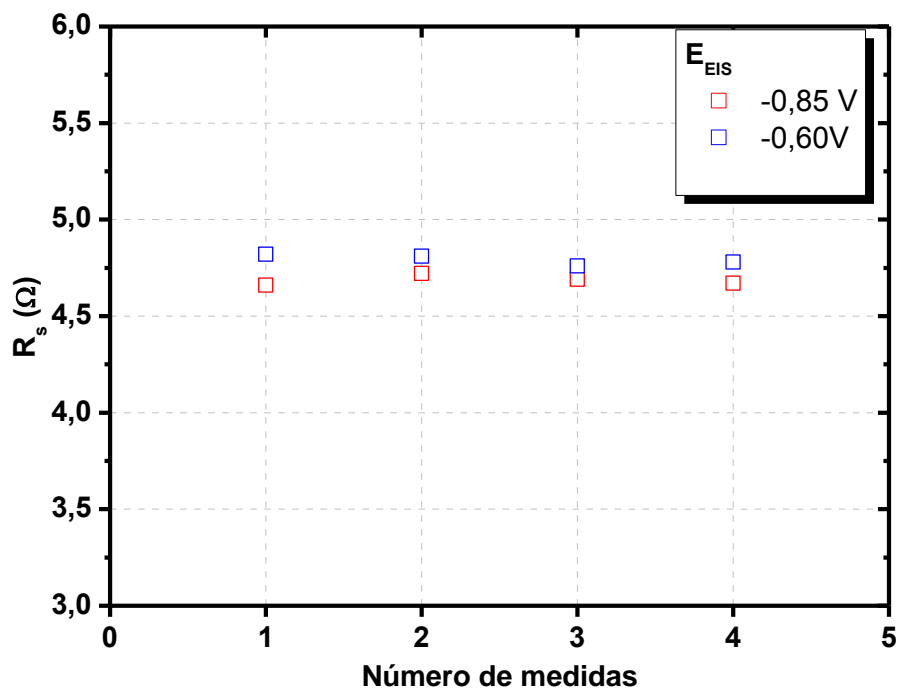


FIGURA 43 – Eletrodo de chumbo com um poro central.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{\text{corrigida}} = 1,18$  cm<sup>2</sup>. Variação da resistência da solução do primeiro arco capacitivo ( $R_s$ ) com o número de medidas, em  $E_{EIS} = -0,85$  V e  $E_{EIS} = -0,60$  V. Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

Conforme mostrado na FIGURA 43, observou-se que os valores médios de  $R_s$  para os dois potenciais e para as quatro medidas foram de  $R_s$  de  $4,69 \pm 0,02$   $\Omega$  para -0,85 V e de  $4,79 \pm 0,02$   $\Omega$  para -0,60 V

Na FIGURA 44 estão apresentados os valores obtidos de  $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$ , a partir das FIGURAS 41 e 42, para  $E_{EIS}$  de -0,85 V e de -0,60 V.

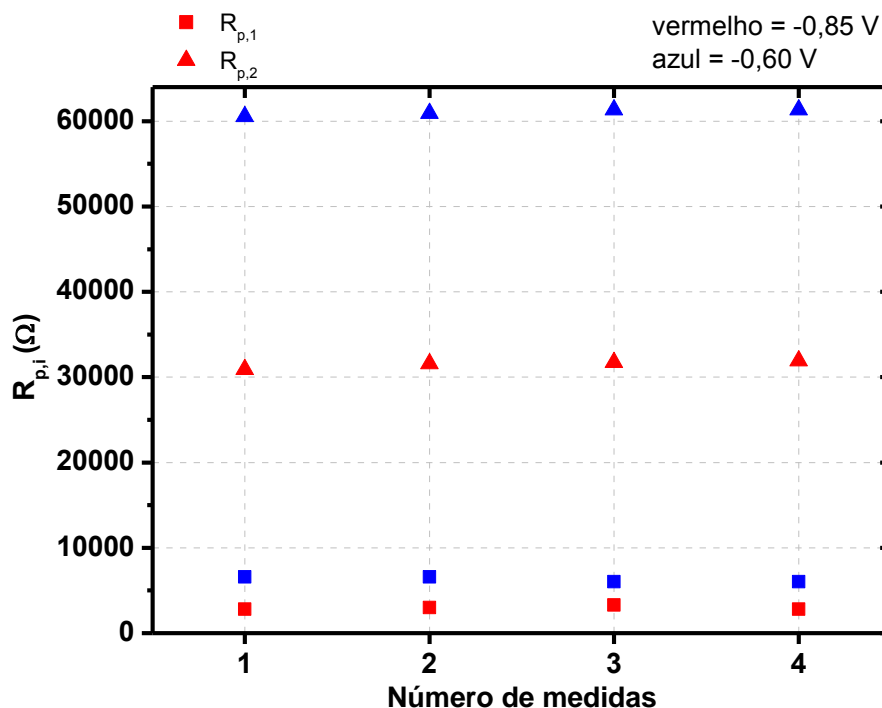


FIGURA 44– Eletrodo de chumbo com um poro central.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{\text{corrigida}} = 1,18$  cm<sup>2</sup>. Variação da resistência de polarização do primeiro e segundo arcos capacitivos ( $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$ ) com o número de medidas, em  $E_{\text{EIS}} = -0,85$  V e  $E_{\text{EIS}} = -0,60$  V. Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

Verificou-se (FIGURA 44), para o potencial de -0,60 V, valores maiores de  $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$ , comparados aos para o potencial de -0,85 V. Quanto aos valores de  $R_{p,2}$ , estes foram maiores que os de  $R_{p,1}$ . Para os dois potenciais houve pouca dispersão dos valores dos dois parâmetros, sendo que para -0,85 V foram obtidos valores médios de  $2964 \pm 175$   $\Omega$  para  $R_{p,1}$  e de  $31966 \pm 337$   $\Omega$  para  $R_{p,2}$ , e para -0,60 V os valores médios foram de  $6316 \pm 290$   $\Omega$  para  $R_{p,1}$  e de  $61040 \pm 290$   $\Omega$  para  $R_{p,2}$ .

#### 4.2.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica para eletrodo de chumbo com quatro poros equidistantes ao poro central

Na FIGURA 45 estão indicados os valores obtidos de impedância para  $E_{\text{EIS}}$  de -0,85 V.

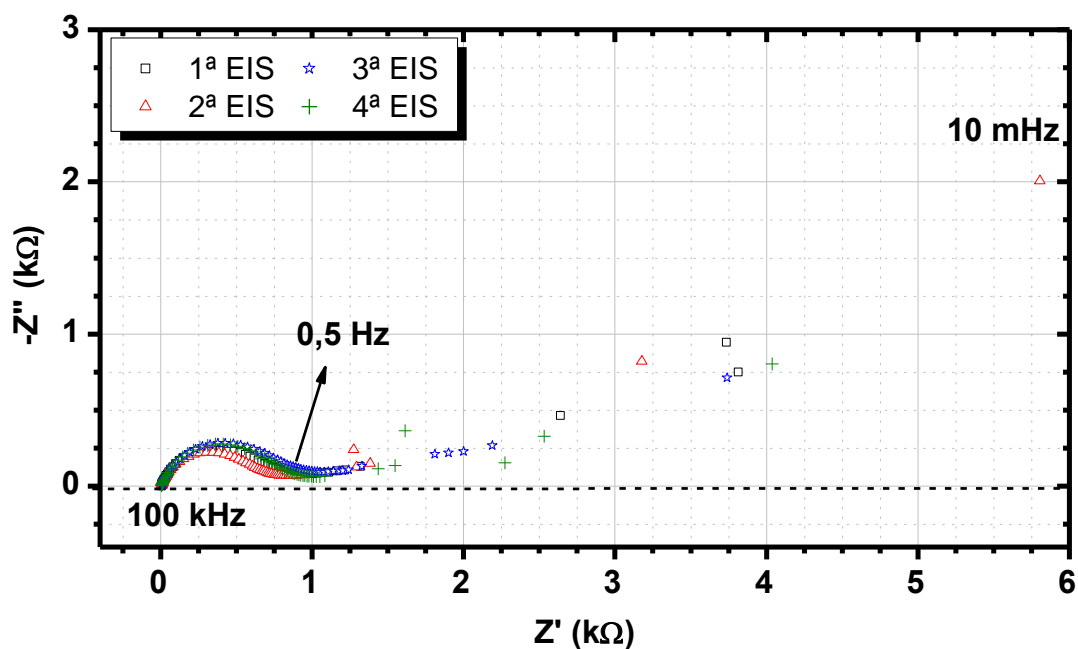


FIGURA 45 – EIS de eletrodo de chumbo com cinco poros.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{\text{corrigida}} = 3,04$  cm<sup>2</sup>.  $E_{\text{trat}} = -2,3$  V,  $t_{\text{trat}} = 30$  min,  $i_{\text{trat,c}} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$  μA cm<sup>-2</sup>.  $E_{\text{EIS}} = -0,85$  V ( $i_{\text{EIS,a}} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

Os resultados referentes ao diagrama de EIS para  $E_{\text{EIS}}$  de  $-0,60$  V constam na FIGURA 46.

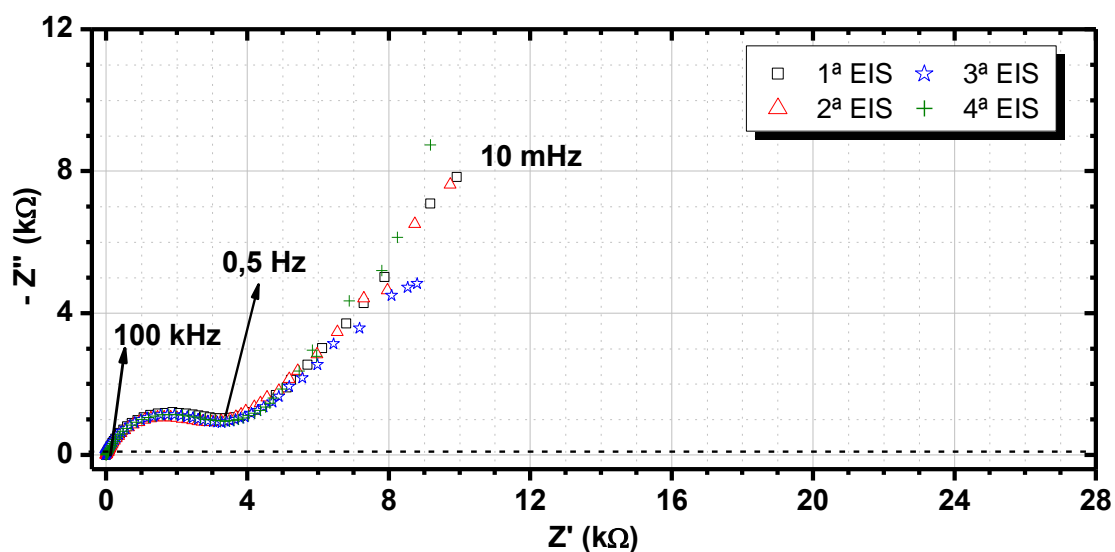


FIGURA 46 – EIS de eletrodo de chumbo com cinco poros.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{\text{corrigida}} = 3,04$  cm<sup>2</sup>.  $E_{\text{trat}} = -2,3$  V,  $t_{\text{trat}} = 30$  min,  $i_{\text{trat,c,f}} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$  μA cm<sup>-2</sup>.  $E_{\text{EIS}} = -0,60$  V ( $i_{\text{EIS,a}} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

Para o potencial de  $-0,60\text{ V}$  houve pouca dispersão dos dados, para os dois arcos capacitivos.

Comparando-se as FIGURAS 45 e 46, verificou-se que o valor de  $R_{p,1}$  foi maior para o potencial de  $-0,60\text{ V}$  (conforme observado nas demais medidas).

Na FIGURA 47 estão apresentados os valores de  $R_s$ , obtidos a partir dos diagramas das FIGURAS 45 e 46.

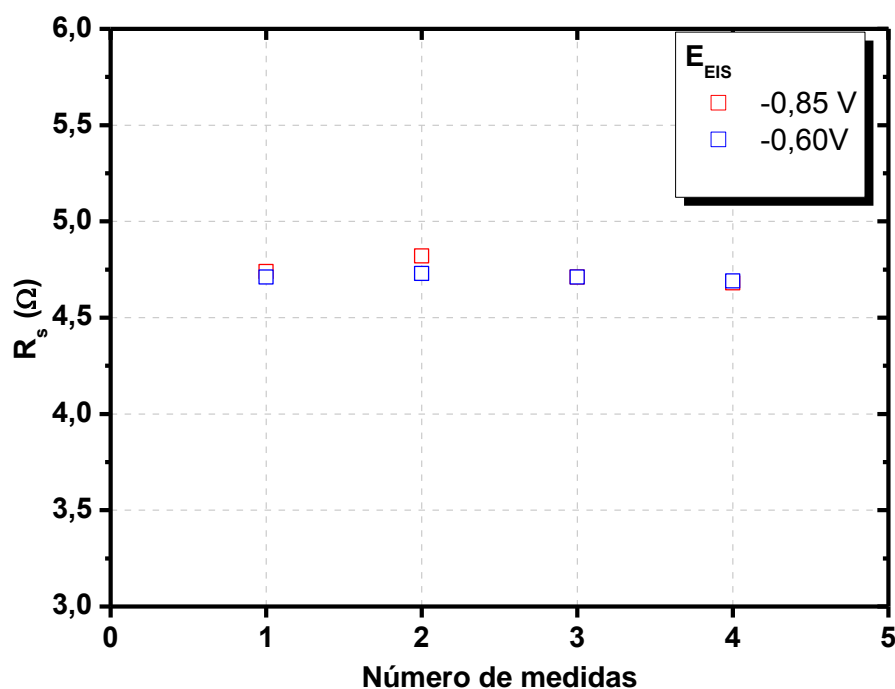


FIGURA 47 – Eletrodo de chumbo com cinco poros.  $r_p = 0,02\text{ cm}$ ;  $h_p = 0,6\text{ cm}$ ;  $A_{corrigida} = 3,04\text{ cm}^2$ . Variação da resistência da solução do primeiro arco capacitivo ( $R_s$ ) com o número de medidas, em  $E_{EIS} = -0,85\text{ V}$  e  $E_{EIS} = -0,60\text{ V}$ . Amplitude de  $10\text{ mV (rms)}$ .  $f = 100\text{ kHz}$  a  $10\text{ mHz}$

De acordo com a FIGURA 47, observaram-se valores praticamente constantes de  $R_s$ , nas regiões de  $E_{EIS}$  de  $-0,85\text{ V}$  e de  $-0,60\text{ V}$  ( $4,74 \pm 0,04\ \Omega$  para  $-0,85\text{ V}$  e de  $4,71 \pm 0,01\ \Omega$  para  $-0,60\text{ V}$ ), com maior dispersão de dados para o potencial de  $-0,85\text{ V}$ .

A FIGURA 48 apresenta os resultados referentes aos valores de  $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$  dos diagramas das FIGURAS 45 e 46.

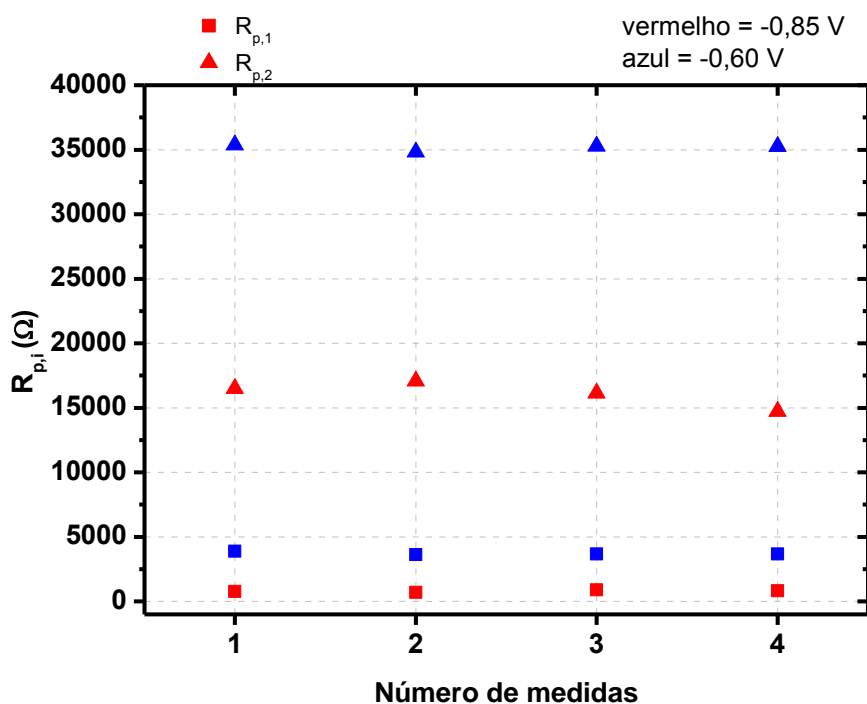


FIGURA 48 - Eletrodo de chumbo com cinco poros.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{\text{corrigida}} = 3,04\text{cm}^2$ . Variação da resistência de polarização do primeiro e segundo arcos capacitivos ( $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$ ) com o número de medidas, em  $E_{\text{EIS}} = -0,85$  V e  $E_{\text{EIS}} = -0,60$  V. Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

De acordo com a FIGURA 48, verificou-se, para o potencial de -0,60 V, valores maiores de  $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$  ( $3717 \pm 85$  Ω para  $R_{p,1}$  e de  $35184 \pm 186$  Ω para  $R_{p,2}$ ) comparados aos para o potencial de -0,85 V ( $800 \pm 59$  Ω para  $R_{p,1}$  e de  $16570 \pm 252$  Ω para  $R_{p,2}$ ), apresentando o mesmo comportamento nos valores das demais medidas para diferentes áreas de eletrodo.

Para os dois potenciais houve pouca dispersão dos valores de  $R_{p,1}$ , indicando estabilização desde a primeira medida. Para os valores de  $R_{p,2}$  no potencial de -0,85 V, observou-se uma diminuição na terceira e quarta medidas.



#### 4.2.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica para eletrodo de chumbo com dezessete poros

Na FIGURA 49 estão indicados os valores obtidos de impedância para E<sub>EIS</sub> de -0,85 V.

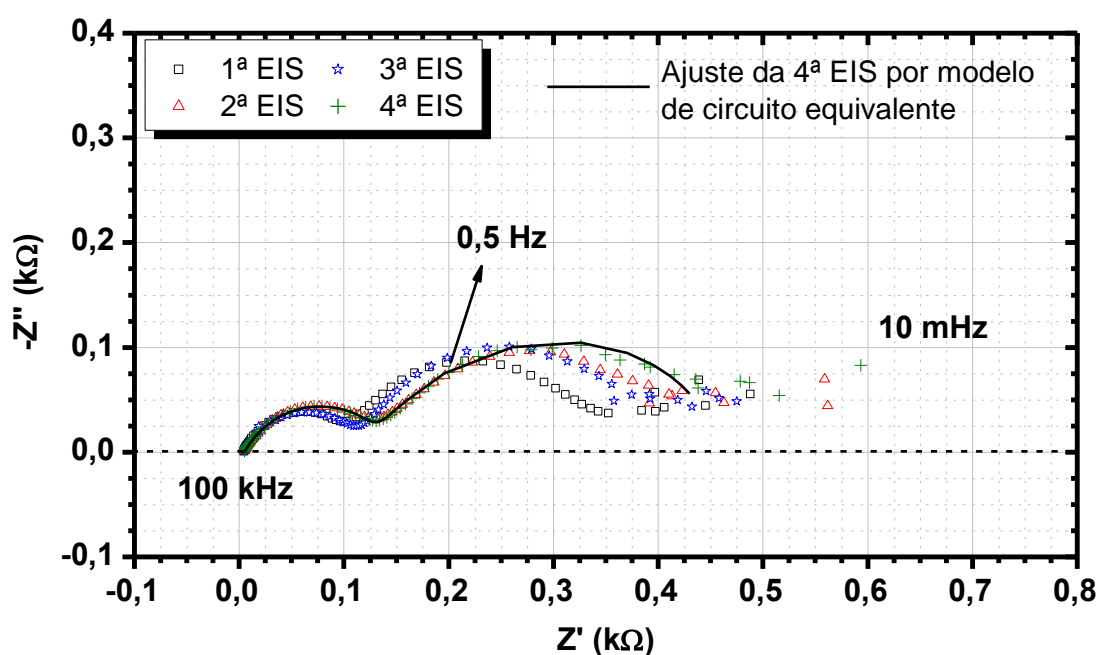


FIGURA 49 – EIS de eletrodo de chumbo com dezessete poros.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{\text{corrigida}} = 8,62$  cm<sup>2</sup>.  $E_{\text{trat}} = -2,3$  V,  $t_{\text{trat}} = 30$  min,  $i_{\text{trat,c,f}} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.  $E_{\text{EIS}} = -0,85$  V ( $i_{\text{EIS,a}} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

Para a mesma faixa de frequência utilizada nos experimentos anteriores observou-se, além do primeiro arco capacitivo, a evidência de um segundo arco capacitivo, o que corrobora a premissa da existência deste arco para o eletrodo com um poro central e com cinco poros (identificado parcialmente, conforme observado nas medidas anteriores).

Para a obtenção de  $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$  da FIGURA 49 (bem como para os demais diagramas para o caso do eletrodo com poros) utilizou-se, para simulação, o modelo de circuito equivalente (FIGURA 38). Na FIGURA 49 foi apresentado um exemplo de simulação para a quarta medida de EIS.

Na FIGURA 50 estão apresentados os valores obtidos de impedância para  $E_{EIS}$  de  $-0,60$  V

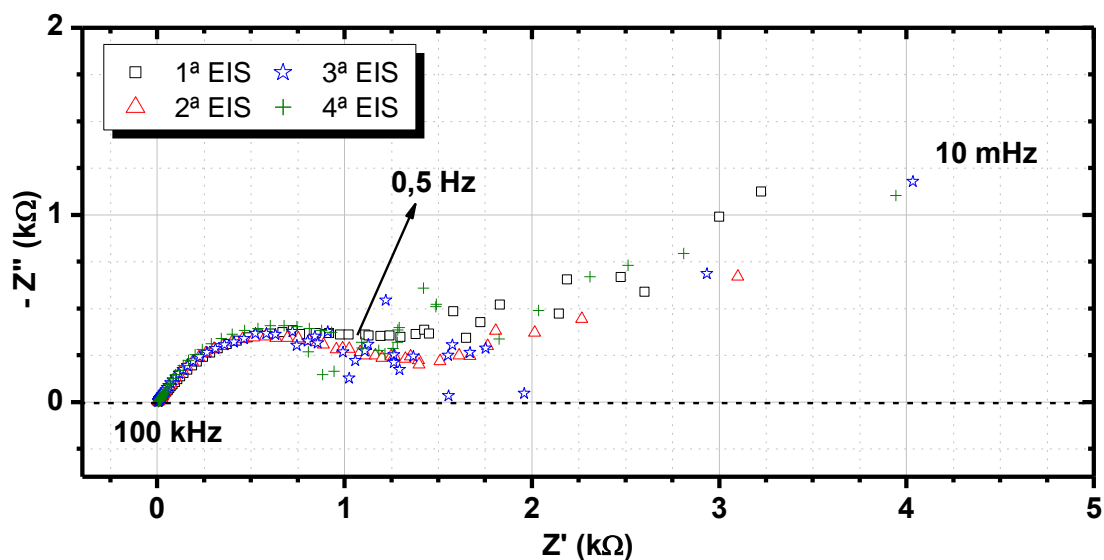


FIGURA 50– EIS de eletrodo de chumbo com dezessete poros.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{corrigida} = 8,62$  cm<sup>2</sup>.  $E_{trat} = -2,3$  V,  $t_{trat} = 30$  min,  $i_{trat,c,f} = 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>;  $E_i = -1,8$  V,  $t_i = 3$  min,  $i_{i,c,f} = 34$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.  $E_{EIS} = -0,60$  V ( $i_{EIS,a} = 0,1$  mA cm<sup>-2</sup> – 30 min). Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

Na FIGURA 50 observou-se a formação do primeiro arco capacitivo. Para a região de baixas frequências verificou-se dispersão dos dados, no entanto, ainda pôde-se observar um segundo comportamento, de um possível arco capacitivo. Vale ressaltar que o experimento foi repetido duas vezes, nas quais também se observou dispersão dos valores para a mesma região.

Na FIGURA 51 estão apresentados os valores obtidos de  $R_s$ , a partir das FIGURAS 49 e 50, para  $E_{EIS}$  de  $-0,85$  V e de  $-0,60$  V.

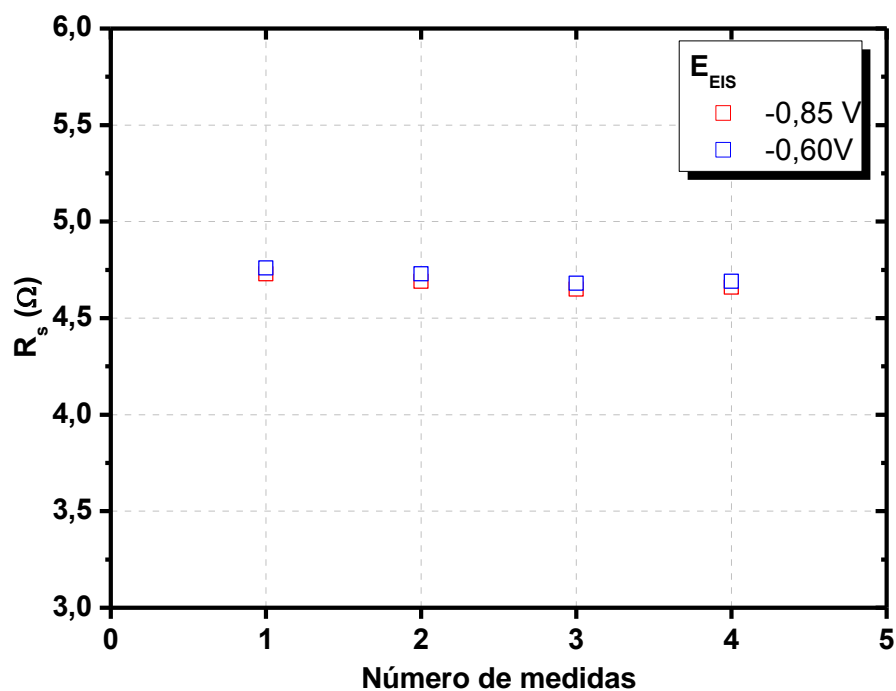


FIGURA 51 – Eletrodo de chumbo com dezessete poros.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{corrigida} = 8,62$  cm<sup>2</sup>. Variação da resistência da solução do primeiro arco capacitivo ( $R_s$ ) com o número de medidas, em  $E_{EIS} = -0,85$  V e  $E_{EIS} = -0,60$  V. Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

Conforme observado na FIGURA 51, verificou-se, para cada potencial, os valores de  $4,68 \pm 0,03 \Omega$  para  $-0,85$  V e de  $4,72 \pm 0,03 \Omega$  para  $-0,60$  V.

Na FIGURA 52 estão indicados os valores obtidos de  $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$ , a partir das FIGURAS 49 e 50, para  $E_{EIS}$  de  $-0,85$  V e de  $-0,60$  V.

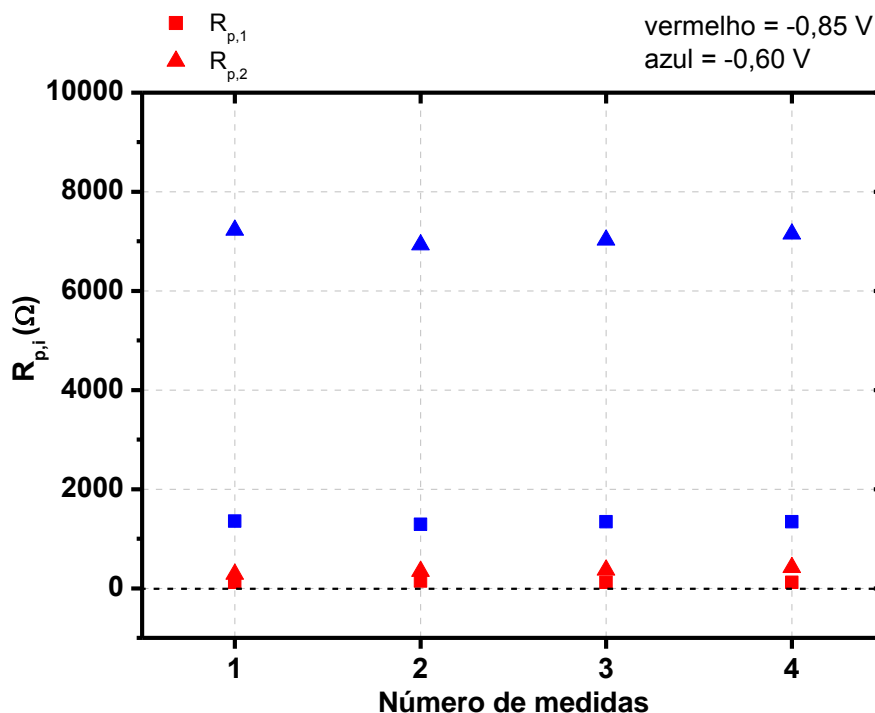


FIGURA 52– Eletrodo de chumbo com dezessete poros.  $r_p = 0,02$  cm;  $h_p = 0,6$  cm;  $A_{\text{corrigida}} = 8,62$  cm<sup>2</sup>. Variação da resistência de polarização do primeiro arco capacitivo ( $R_{p,1}$ ) com o número de medidas, em  $E_{\text{EIS}} = -0,85$  V e  $E_{\text{EIS}} = -0,60$  V. Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100$  kHz a 10 mHz

Para um eletrodo com dezessete poros (FIGURA 52), ambos os valores ( $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$ ) apresentaram-se abaixo para o potencial de -0,85 V em relação ao potencial de -0,60 V. Para -0,85 V foram obtidos valores médios de  $126 \pm 9$   $\Omega$  para  $R_{p,1}$  e de  $355 \pm 41$   $\Omega$  para  $R_{p,2}$ , e para -0,60 V os valores médios foram de  $1333 \pm 21$   $\Omega$  para  $R_{p,1}$  e de  $7083 \pm 106$   $\Omega$  para  $R_{p,2}$ .

#### 4.3 ESTUDO COMPARATIVO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE ELETRODO

Neste item é abordado um estudo do comportamento dos parâmetros  $R_s$  e  $R_{p,1}$  obtidos a partir dos diagramas de Nyquist de impedância para eletrodo plano, eletrodo com um poro e profundidade de poro de 0,3 cm, eletrodo com um poro e profundidade de poro de 0,6 cm e eletrodo com cinco e com dezessete poros, com

profundidade de 0,6 cm para cada poro. O parâmetro  $R_{p,2}$  foi obtido somente para o eletrodo com poros.

Na FIGURA 53 constam os resultados referentes às EIS (da quarta medida) para todas as configurações do eletrodo de chumbo, no potencial de -0,85 V.

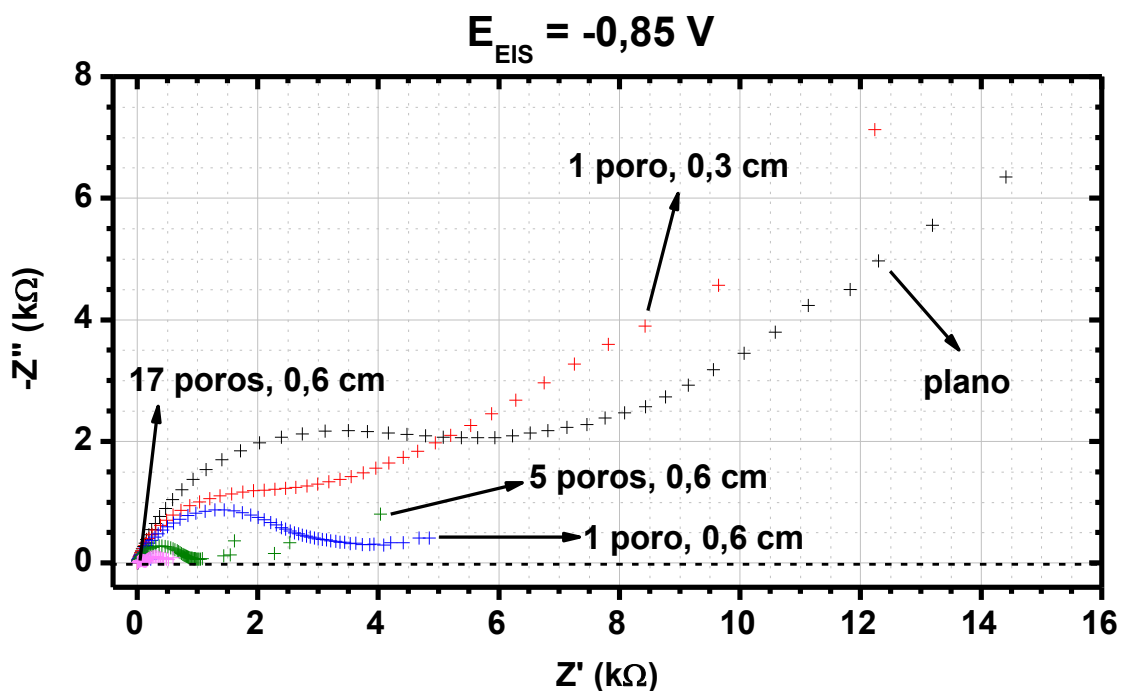


FIGURA 53 – EIS de eletrodo de chumbo (da quarta medida de EIS) com diferentes configurações para o potencial de -0,85 V. Amplitude de 10 mV (rms).  $f = 100 \text{ kHz}$  a  $10 \text{ mHz}$ .

Na FIGURA 54 são apresentados os resultados referentes às medidas de EIS (da quarta medida) para todas as configurações do eletrodo de chumbo, no potencial de -0,60 V.

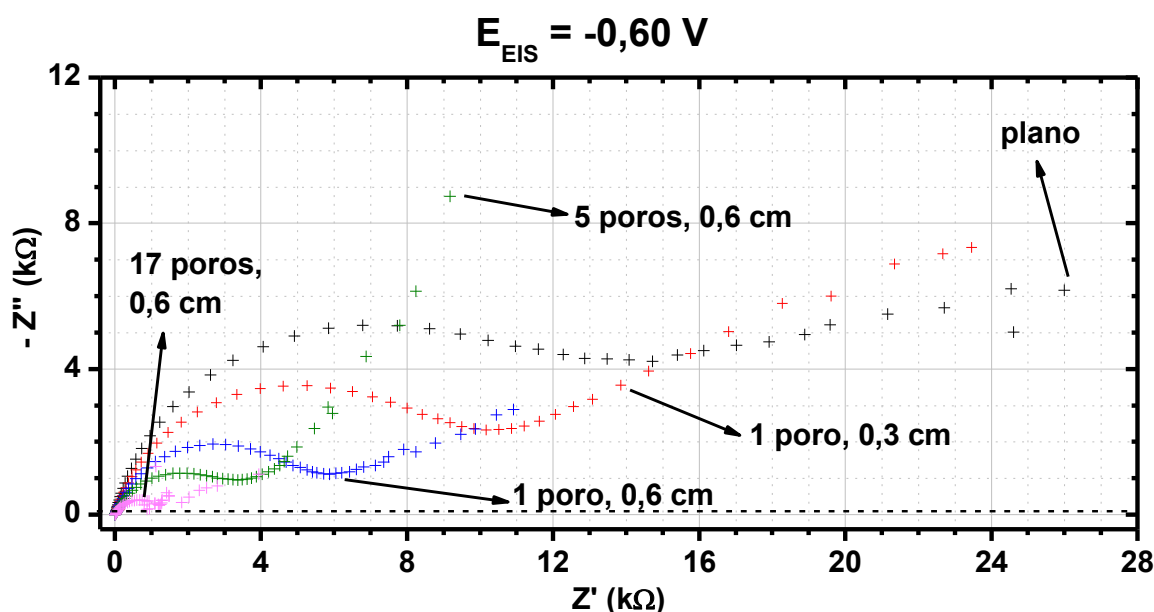


FIGURA 54 – EIS de eletrodo de chumbo (da quarta medida de EIS) com diferentes configurações para o potencial de  $-0,60$  V. Amplitude de  $10$  mV.  $f = 100$  kHz a  $10$  mHz.

De acordo com os itens 4.2.2 a 4.2.5, de um conjunto de quatro medidas de EIS para um determinado potencial e para uma área constatou-se que na quarta medida chegava-se a uma estabilização. Por esta razão, para as FIGURAS 53 e 54, a quarta medida de EIS foi considerada como representativa para as diferentes configurações de eletrodo nos dois potenciais.

Em relação às FIGURAS 53 e 54 observou-se que, à medida que se aumentou a área do eletrodo, tanto pelo aumento da profundidade do poro como pelo aumento do número de poros, os dois arcos capacitivos diminuíram seu tamanho na representação  $-Z''$  versus  $Z'$ . Isto significa que, para uma mesma frequência, o módulo de impedância diminuiu quando, por efeito da construção de poros, aumentou-se a área. Como a medida de EIS foi feita utilizando uma perturbação por potencial, e esta perturbação foi sempre mantida a mesma ( $10$  mV de amplitude), o resultado anterior significa que a resposta do sistema à perturbação, dada em corrente alternada, aumentou com o aumento da área devido a presença dos poros, considerando que há uma relação inversa entre a resposta em corrente alternada e impedância.

A diminuição dos dois arcos capacitivos implica na diminuição dos valores de  $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$ . A seguir são explicados os fenômenos físicos que estão relacionados

a esse comportamento. Antes disso, é abordado o estudo do parâmetro  $R_s$ , em que são apresentados os valores de todas as medidas.

#### 4.3.1 Estudo do parâmetro $R_s$

A FIGURA 55 apresenta os valores obtidos de  $R_s$  para todas as áreas do eletrodo, nos potenciais  $E_{EIS}$  de -0,85 V e -0,60 V.

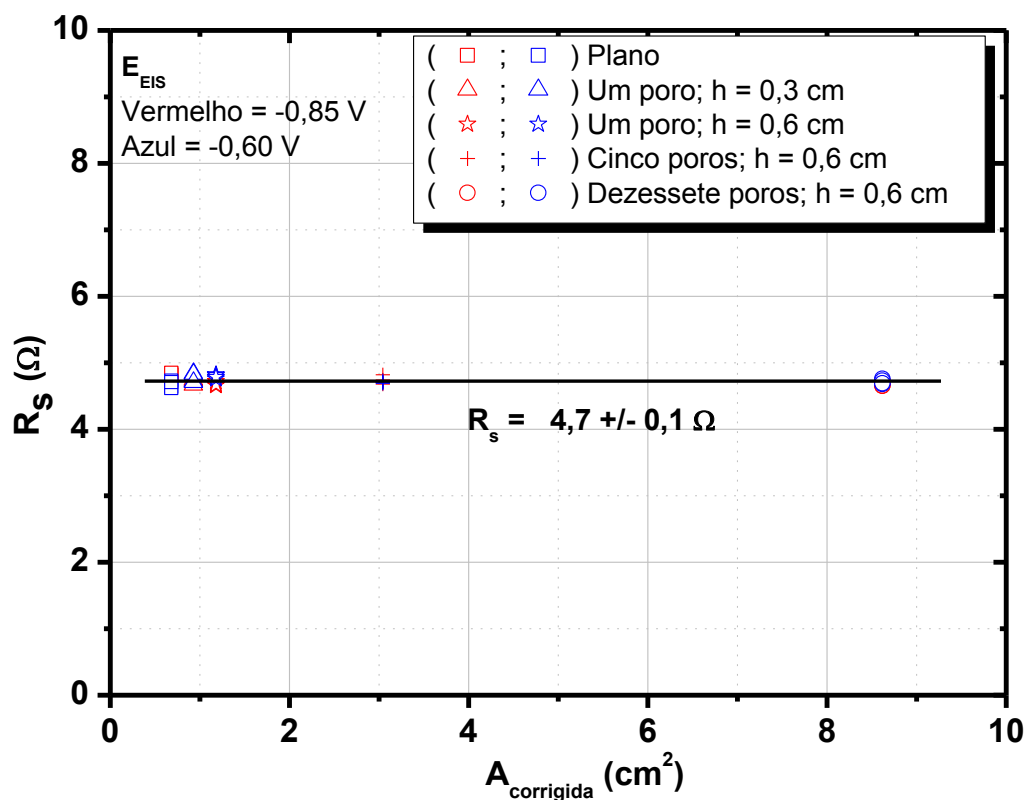


FIGURA 55 - Variação da resistência em série do primeiro arco capacitivo ( $R_s$ ) com a área corrigida do eletrodo com diferentes configurações para a quarta medida de EIS.  $E_{EIS} = -0,85$  V e  $E_{EIS} = -0,60$  V. Áreas corrigidas =  $0,68$   $cm^2$  (plano);  $0,93$   $cm^2$  (um poro;  $h_p = 0,3$  cm);  $1,18$   $cm^2$  (um poro;  $h_p = 0,6$  cm);  $3,04$   $cm^2$  (cinco poros;  $h_p = 0,6$  cm);  $8,62$   $cm^2$  (dezesete poros;  $h_p = 0,6$  cm).

De acordo com os resultados (FIGURA 55), à medida que se aumentou a área do eletrodo, pelo aumento da profundidade do poro e pelo número de poros,

para os dois potenciais estudados, o valor médio de  $R_s$  manteve-se constante em  $4,7 \Omega$ , com um erro experimental de mais ou menos  $0,1 \Omega$ . O resultado é consistente, uma vez que este parâmetro foi observado para região de altas frequências (100 kHz) no diagrama de impedância e, em altas frequências, o sinal alternado atravessa a solução fora dos poros e entra pela superfície externa do eletrodo, não entrando nos poros. Assim, o valor constante de  $R_s$ , e o fato de ser um valor obtido sobre o eixo real, implica que este parâmetro está relacionado a uma resistência em série externa aos poros (contatos elétricos, eletrólito, etc). Como a elevadas frequências a resistência dos contatos elétricos é desprezível comparada com a resistência da solução fora dos poros (nesta frequência a profundidade de penetração do sinal não vai além da superfície externa do eletrodo, ou seja, não vai para o interior dos poros), este parâmetro foi correlacionado com a resistência do eletrólito.

#### 4.3.2 Estudo dos parâmetros $R_{p,1}$ e $R_{p,2}$

Na FIGURA 56 são indicados os valores de  $R_{p,1}$  obtidos para eletrodo plano e com poros, representados em relação à área de cada eletrodo.



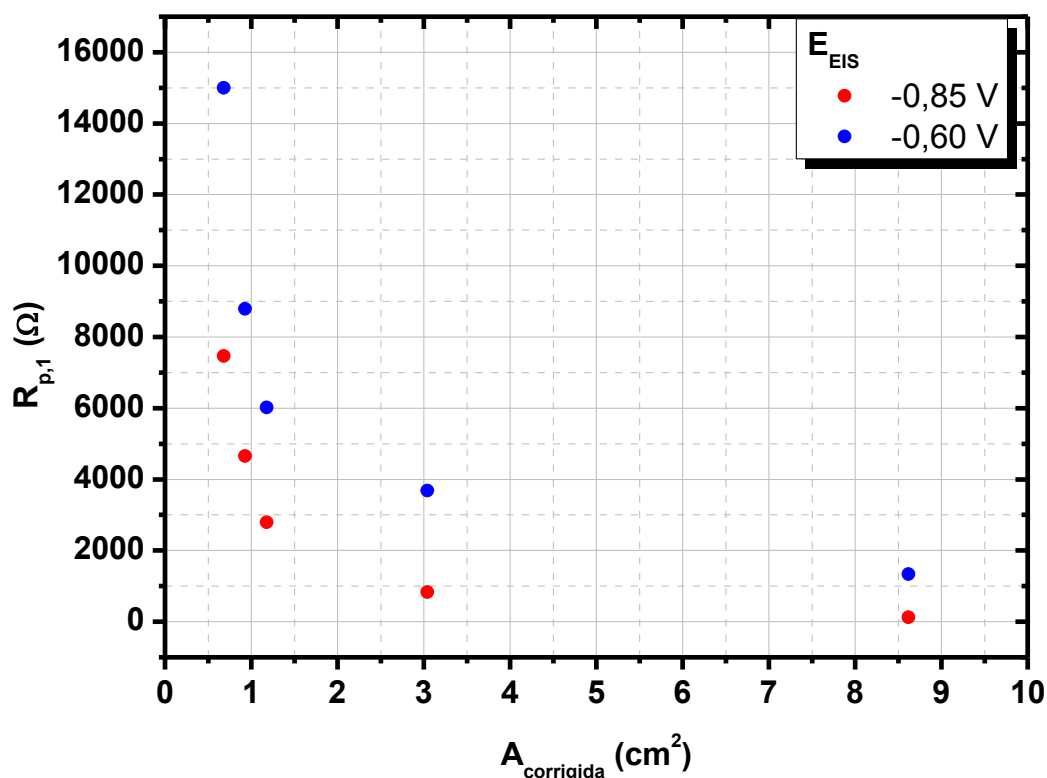


FIGURA 56— Variação da resistência de polarização do primeiro arco capacitivo com a área corrigida do eletrodo de chumbo com diferentes configurações (quarta medida de EIS).  $E_{\text{EIS}} = -0,85 \text{ V}$  e  $E_{\text{EIS}} = -0,60 \text{ V}$ . Áreas corrigidas =  $0,68 \text{ cm}^2$  (plano);  $0,93 \text{ cm}^2$  (um poro;  $h_p = 0,3 \text{ cm}$ );  $1,18 \text{ cm}^2$  (um poro;  $h_p = 0,6 \text{ cm}$ );  $3,04 \text{ cm}^2$  (cinco poros;  $h_p = 0,6 \text{ cm}$ );  $8,62 \text{ cm}^2$  (dezessete poros;  $h_p = 0,6 \text{ cm}$ ).

Pela FIGURA 56 pôde-se verificar que os valores de  $R_{p,1}$  diminuíram com o aumento da área, tanto pelo aumento da profundidade do poro quanto pelo aumento do número de poros, o que pressupõe que a resposta do sinal de perturbação em corrente alternada aumentou com o aumento da área, diminuindo o módulo de impedância e, por consequência, diminuindo o parâmetro  $R_{p,1}$ . Nos dois potenciais de crescimento do filme estudado ( $-0,85 \text{ V}$  e  $-0,60 \text{ V}$ ), para o eletrodo plano, o valor de  $R_{p,1}$  foi muito maior que para o eletrodo com poros. Considerando que o valor de  $R_{p,1}$  para o eletrodo plano está relacionado ao filme aderido à sua superfície (após formação e rompimento parcial somente o filme aderido pode ser reduzido por voltametria nos tempos de uma varredura de potencial), este parâmetro corresponde a um valor médio da resistência do filme na superfície externa somada à resistência do filme no início dos poros (a elevadas e médias frequências o sinal de perturbação parece ser atribuído às contribuições da superfície externa do eletrodo e uma parte

das entrada dos poros). Uma vez que o valor de  $R_{p,1}$  diminuiu com o aumento do número de poros, há uma indicação de que o filme aderido formado no interior dos poros é menos espesso que o filme formado na superfície externa. Desta forma haveria uma diminuição do valor médio do parâmetro  $R_{p,1}$ , pela presença de um filme menos espesso, com menor resistência no interior dos poros. Isto é consistente, uma vez que, o valor da densidade de carga obtida pela redução do filme aderido (FIGURA 30) indicou um valor médio menor para o filme no interior dos poros comparado à superfície externa. Quanto à diminuição de  $R_{p,1}$  com o aumento de profundidade dos poros (de eletrodo com um poro de 0,3 cm de profundidade para um poro de 0,6 cm de profundidade), significa que este parâmetro sofre influência das linhas de corrente alternada que conseguem penetrar a uma profundidade maior que 0,3 cm. Ou seja, para essas frequências, a perturbação penetra uma distância superior a 0,3 cm.

Outro comportamento observado (FIGURA 56), foi que para  $E_{EIS}$  de -0,60 V foram obtidos valores maiores de  $R_{p,1}$ , comparados aos valores para o potencial de -0,85 V. Essa tendência se deu tanto para eletrodo plano como para o poroso, e este comportamento era esperado, pois, para potenciais mais positivos (-0,60 V) são formados filmes mais espessos (por consequência possuem maior resistência), comparados com o potencial de -0,85 V, o que resulta em um resposta em corrente alternada menor após filmes formados em um potencial de -0,60 V.

Com os resultados obtidos dos valores de  $R_{p,1}$  (FIGURA 56) pôde-se retomar a questão da influência das bordas na distribuição de corrente, e, portanto, na espessura do filme formado. A partir desta figura pôde-se concluir que não houve influência de efeito de presença de borda do poro na região da superfície do eletrodo e, portanto, não foram formados filmes mais espessos nesta região. Se esta situação ocorresse, esperar-se-ia um aumento do valor médio de  $R_{p,1}$  com o aumento do número de poros, e não uma diminuição. Conforme discutido no item 4.2.1, a ausência de efeito de borda pode ter sido consequência da homogeneização da superfície pela presença de filmes em forma de óxidos, ou de outros filmes na superfície.

Na FIGURA 57 estão apresentados os valores de  $R_{p,2}$  em relação à área obtidos para eletrodo plano e com poros.

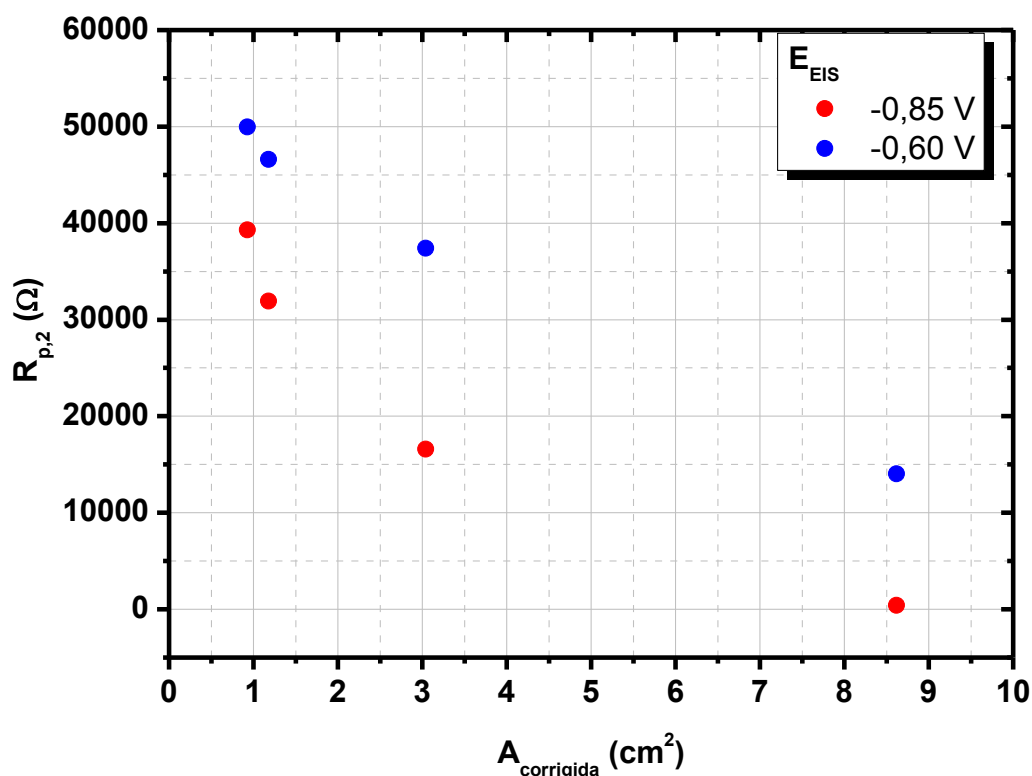


FIGURA 57 – Variação da resistência de polarização do segundo arco capacitivo com a área corrigida do eletrodo de chumbo com diferentes configurações, para a quarta medida de EIS.  $E_{\text{EIS}} = -0,85 \text{ V}$  e  $E_{\text{EIS}} = -0,60 \text{ V}$ . Áreas corrigidas =  $0,93 \text{ cm}^2$  (um poro;  $h_p = 0,3 \text{ cm}$ );  $1,18 \text{ cm}^2$  (um poro;  $h_p = 0,6 \text{ cm}$ );  $3,04 \text{ cm}^2$  (cinco poros;  $h_p = 0,6 \text{ cm}$ );  $8,62 \text{ cm}^2$  (dezesete poros;  $h_p = 0,6 \text{ cm}$ ).

De acordo com a FIGURA 57, observou-se que os valores de  $R_{p,2}$  diminuíram com o aumento da área do eletrodo (com o aumento da profundidade do poro e do número de poros). Semelhantemente ao parâmetro  $R_{p,1}$ , esta diminuição para  $R_{p,2}$  se deu porque aumentou a resposta em corrente alternada em consequência do aumento da área.

Partindo-se da premissa que  $R_{p,2}$  também está relacionado à resistência do filme aderido de  $\text{PbSO}_4$  após rompimento parcial, só que para este caso na região do interior dos poros, e que este filme é menos espesso que o formado na superfície externa (conforme verificado a partir dos valores das cargas necessárias para formar o filme aderido dentro e fora do poro da FIGURA 30), o que se esperaria, em uma primeira análise, seriam valores de  $R_{p,2}$  menores que os de  $R_{p,1}$ . No entanto, esses valores foram muito maiores que os de  $R_{p,1}$ . Isto pode ser explicado se considerar

que, em regiões de baixas frequências (em que se foi observado o parâmetro  $R_{p,2}$ ), a área abrangida pela resposta em corrente alternada (denominada zona reacional) é bem menor para o segundo arco capacitivo em relação àquela abrangida para o primeiro arco em altas e médias frequências. Se a área é menor, por consequência, o valor de  $R_{p,2}$  é maior.

Também se observou que, para o potencial de formação de filme de  $-0,60$  V, os valores de  $R_{p,2}$  foram superiores aos obtidos para o filme formado no potencial de  $-0,85$  V, o que era esperado, pois, da mesma forma que para  $R_{p,1}$ , para o parâmetro  $R_{p,2}$ , em  $-0,60$  V são formados filmes mais espessos, cuja resposta em corrente alternada é menor, resultando em um valor maior de resistência.

## 5 CONCLUSÃO

A reprodutibilidade de medidas de EIS para o sistema eletroquímico estudado foi obtida mediante um pré-tratamento anterior às medidas de EIS e um tratamento entre elas. Para o caso do eletrodo com poros, tratamentos prévios ao polimento foram necessários. A metodologia desenvolvida, de acordo com os resultados de reprodutibilidade, pode ser aplicada a outros sistemas eletroquímicos, com ajustes quanto aos valores dos potenciais de tratamento, dada a particularidade de cada sistema em relação a esta variável.

De acordo com as cargas obtidas após a formação dos filmes de  $\text{PbSO}_4$  e as espessuras calculadas, concluiu-se que o filme formado sofreu ruptura parcial durante sua formação, e que o filme aderido na superfície externa após rompimento parcial é mais espesso que o formado no interior do poro. Além disso, o filme aderido no interior dos poros é igual em toda sua extensão de área interna.

Em relação às medidas de EIS, à medida que se aumentou a área do eletrodo, tanto pelo aumento da profundidade do poro como para o número de poros, os dois arcos capacitivos se reduziram em tamanho. Como as medidas de EIS foram feitas com uma perturbação por potencial de amplitude constante, e esta perturbação foi sempre mantida a mesma, a resposta da perturbação, dada em corrente alternada, aumentou com o aumento da área dos poros.

Quanto ao parâmetro  $R_s$ , obteve-se um valor constante de  $4,7 \Omega$  com o aumento das áreas e para distintos potenciais, sinalizando que a adição de poros no eletrodo não influenciou este parâmetro, o qual foi relacionado à resistência da solução na região externa.

Houve uma diminuição dos valores dos parâmetros  $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$  com o aumento da área do eletrodo, tanto pela profundidade do poro quanto para o número de poros. Os parâmetros  $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$  foram relacionados, respectivamente, à resistência do filme aderido da superfície externa após rompimento parcial e à resistência do filme aderido da superfície interna dos poros do eletrodo. Essa diminuição foi atribuída ao aumento da resposta da perturbação em corrente alternada com o

aumento da área. Em relação a  $R_{p,1}$ , sua diminuição com o aumento do número de poros foi atribuída ao acréscimo de área no início dos poros, região em que foi verificado um filme de menor espessura, diminuindo o valor médio da resistência do filme.

Foram obtidos valores de  $R_{p,2}$  maiores que os de  $R_{p,1}$ . Isto ocorreu porque em regiões de baixas frequências a área abrangida pela resposta em corrente alternada (zona reacional) é bem menor para o segundo arco capacitivo em relação àquela abrangida para o primeiro arco em altas e médias frequências.

Para um eletrodo de mesma área houve um aumento do valor de  $R_{p,1}$  e  $R_{p,2}$  para o potencial de -0,60 V comparado com o potencial de -0,85 V, pois no potencial de -0,60 V houve formação de filmes mais espessos que os filmes formados no potencial de -0,85 V.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos desta dissertação, propõe-se, para trabalhos futuros, realizar medidas de EIS em um eletrodo poroso ideal experimental com diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , eletrólito utilizado nesta dissertação. Variando-se a concentração da solução pode-se fazer uma relação entre o aumento da concentração do ânion formado do filme de  $\text{PbSO}_4$  e a sua resistividade.

Nesta direção, sugere-se também utilizar como eletrólito a solução de ácido sulfúrico, para realização de um estudo comparativo entre o eletrodo com poros em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e eletrodo com poros em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Estudar os filmes formados, dentro e fora do poro e o comportamento das EIS quando se utiliza este eletrólito.

Outra proposta de continuidade deste trabalho é realizar medidas de EIS em eletrodo plano, e em seguida em eletrodo com um poro aumentando-se somente a profundidade do poro e estudar a modificação do espectro de impedância com o aumento da profundidade de um poro. Neste trabalho, para um poro, foram utilizadas duas profundidades, e as medidas subsequentes foram feitas com o aumento do número de poros. Observou-se uma tendência quanto aos parâmetros estudados, no entanto, como foram feitas medidas somente para duas profundidades de um poro, não se pôde concluir até qual profundidade cada parâmetro era influenciado.

Outra sugestão é de realizar medidas galvanostáticas de EIS para eletrodo plano e com poros. Fazer um estudo comparativo entre os dois modos de controle: galvanostático e potenciostático.

Ainda propõe-se realizar medidas de microimpedância no interior do poro do eletrodo, com o objetivo de estudar o comportamento da solução eletrolítica e do filme formado dentro dos poros, sem a contribuição da superfície externa do eletrodo.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] DE LEVIE, R. On porous electrodes in electrolyte solutions—IV. **Electrochimica Acta**, v. 9, p.1231-1245, 1964.
- [2] DE LEVIE, R. Electrochemical Responses of Porous and Rough Electrodes. P. 329-397 in Delahay, P. (ed.). **Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering**. Interscience, New York, 1967.
- [3] DE LEVIE, R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. **Electrochimica Acta**, v. 8, p.751-780, 1963.
- [4] HUET, F. A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries. **Journal of Power Sources**, v. 70, p.59-69, 1998.
- [5] BLANKE, H.; BOHLEN, O.; BULLER, S.; DE DONCKER, R. W.; FRICKE, B.; HAMMOUCHE, A.; LINZEN, D.; THELE, M.; SAUER, D. U. Impedance measurements on lead–acid batteries for state-of-charge, state-of-health and cranking capability prognosis in electric and hybrid electric vehicles. **Journal of Power Sources**, v. 144, p.418-425, 2005.
- [6] REZAEI NIYA, S. M.; HEJABI, M.; GOBAL, F. Estimation of the kinetic parameters of processes at the negative plate of lead-acid batteries by impedance studies. **Journal of Power Sources**, v. 195, p.5789-5793, 2010.
- [7] CATHERINO, H. A.; FERES, F. F.; TRINIDAD, F. Sulfation in lead–acid batteries. **Journal of Power Sources**, v. 129, p.113-120, 2004.
- [8] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**, São Paulo, 1998.
- [9] GUIMARÃES, L. D. M. **Eletrodeposição galvanostática de telureto de cádmio sobre silício monocristalino (111)**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, 2006.



- [10] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods**, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [11] CROW, D. R. **Principles and Applications of Electrochemistry**, Chapman & Hall, London, 1994.
- [12] PLETCHER, D.; GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; ROBINSON, J. **Instrumental Methods in Electrochemistry**, Horwood Publishing Limited, Chichester, 2001
- [13] BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electroquímica – princípios, métodos e aplicações**, Almeida, Coimbra, 1996.
- [14] HELMHOLTZ, H. Studien über electriche Grenzschichten. **Annalen der Physik**, v. 243, p.337-382, 1879.
- [15] CHAPMAN, D. L. A contribution to the theory of electrocapillarity. **Philosophical Magazine Series 6**, v. 25, p.475-481, 1913.
- [16] STERN, O. Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht. **Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie**, v. 30, p.508-516, 1924.
- [17] GRAHAME, D. C., The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. **Chemical Reviews**, v. 41, p.441-501, 1947.
- [18] BOCKRIS, J. O.; DEVANATHAN, M. A. V.; MULLER, K. Structure of Charged Interfaces. **Proceedings of the royal society of london series a-mathematical and physical sciences**, v. 274, p.55, 1963.
- [19] ANDRADE, J.; IMPINNISI, P. R. Anodic Pre-Peack in the Pb/PbSO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> system. **10<sup>o</sup> Passivity Meeting**. Florianópolis, Brasil, 2011.
- [20] RODRIGUES, S. E. B. **Aplicação do modelo ôhmico na redução do sulfato de chumbo**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2009.
- [21] MOTTA, H. N. **Estudo da cinética de crescimento de óxidos sobre metais. O caso do cádmio em meio alcalino**, Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2005.

- [22] OGURA, K. A dissolution—precipitation model for metal passivation. **Electrochimica Acta**, v. 25, p.335-339, 1980.
- [23] MACDONALD, D. D.; URQUIDI-MACDONALD, M. Theory of Steady-State Passive Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, p.2395-2402, 1990.
- [24] BOSCHETO, E. P. **Simulação do crescimento de filmes sobre metais. O caso voltamétrico**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [25] D'ALKAINE, C. V. The growth kinetics of passivating films through the Hopping Motion model. **Trends in Corrosion Research**, v. 1, p.91-110, 1993.
- [26] ANDRADE, J. **Um estudo crítico sobre análises morfológicas *ex situ* de sistemas passíveis do fenômeno de corrosão: o caso de filmes de PbSO<sub>4</sub> crescidos eletroquimicamente sobre Pb**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [27] FERNANDES, F. P. **O problema dos fenômenos de interrupção e de reação zonal no sistema Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2007.
- [28] VARELA, F. E.; VELA, M. E.; VILCHE, J. R.; ARVIA, A. J. Kinetics and mechanism of PbSO<sub>4</sub> electroformation on Pb electrodes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 38, p.1513-1520, 1993.
- [29] ARCHDALE, G.; HARRISON, J. A. The electrochemical dissolution of Pb to form PbSO<sub>4</sub> by a solution-precipitation mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 34, p.21-26, 1972.
- [30] ZEN-ICHIRO, T. Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead acid battery. **Journal of Power Sources**, v. 85, p.29-37, 2000.

- [31] AVACA, L. A.; GONZALEZ, E. R.; TREMILOSI-FILHO, G.; D'ALKAINE, C. V. Film formation in the Pb(II) region of the Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> system. **Journal of Power Sources**, v. 30, p.161-167, 1990.
- [32] VILCHE, J. R.; VARELA, F. E. Reaction model development for the Pb/PbSO<sub>4</sub> system. **Journal of Power Sources**, v. 64, p.39-45, 1997.
- [33] D'ALKAINE, C. V.; GARCIA, C. M.; DE O. BRITO, G. A.; PRATTA, P.; FERNANDES, F. P. Disruption processes in films grown and reduced electrochemically on metals. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, p.1575-1583, 2007.
- [34] D'ALKAINE, C. V., DE O. BRITO, G. A. Negative plate macropore surfaces in lead-acid batteries: Porosity, Brunauer-Emmett-Teller area, and capacity. **Journal of Power Sources**, v. 191, p.159-164, 2009.
- [35] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**, John Wiley & Sons, New York, 2008.
- [36] DIGBY D, M. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, p.1376-1388, 2006.
- [37] AYLLÓN, D. **Methods for Cole Parameter Estimation from Bioimpedance Spectroscopy Measurements. A Comparative Study**, Master Degree Thesis, University of Borås, 2009.
- [38] MACDONAL, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, p.1376-1388, 2006.
- [39] ROY, S. K.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. Interpretation of Low-Frequency Inductive Loops in PEM Fuel Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, p.B1378-B1388, 2007.
- [40] STOYNOV, Z. B.; VLADIKOVA, D. E. Measurement methods | Electrochemical: Impedance Spectroscopy. **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, p. 632-642, Amsterdam. 2009.

- [41] ALEXANDER, C. K.; SADIKU, M. N. O. **Fundamentos de Circuitos Elétricos**, Bookman 1ª Edição, Porto Alegre, 2003.
- [42] MACDONALD, D. D.; SIKORA, E.; ENGELHARDT, G. Characterizing electrochemical systems in the frequency domain. **Electrochimica Acta**, v. 43, p.87-107, 1998.
- [43] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy – theory, experiment, and applications**, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
- [44] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, Editora USP, São Paulo, p 115-145, 2003.
- [45] COGGER, N. D.; EVANS, N. J. **An introduction to electrochemical impedance measurement**. Technical report nº 6.
- [46] CARVALHO, L. A. D.; ANDRADE, A. R. D.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, p.796-804, 2006.
- [47] WALTER, G. W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. **Corrosion Science**, v. 26, p.681-703, 1986.
- [48] DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, v. 27, p.970-979, 2004.
- [49] VLADIKOVA, D.; STOYNOV, Z. Secondary differential impedance analysis – a tool for recognition of CPE behavior. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 572, p.377-387, 2004.
- [50] CHANG, B.-Y.; PARK, S.-M. Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 3, p.207-229, 2010.
- [51] RAISTRICK, I. D. Application of Impedance Spectroscopy to Materials Science. **Annual Review of Materials Science**, v. 16, p.343-370, 1986.

- [52] BRUCE, P. G. **Solid state electrochemistry**, Cambridge University Press, Cambridge, 1995, 345 p.
- [53] BABIK, A.; BORKOWSKA, R. Impedance characterization of Pb electrode. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 9, p.391-394, 2006.
- [54] CANDY, J.-P.; FOUILLOUX, P.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H. The characterization of porous electrodes by impedance measurements. **Electrochimica Acta**, v. 26, p.1029-1034, 1981.
- [55] HAMPSON, N. A.; MCNEIL, A. J. S. The electrochemistry of porous electrodes: Flooded, static (natural) electrodes, **The Royal Society of Chemistry**. 1983
- [56] VARELA, F. E.; GASSA, L. M.; VILCHE, J. R. Characterization of passive layers formed on lead by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 353, p.147-160, 1993.
- [57] BRINIĆ, S.; METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; BABIC, R. Characterization of anodic films on lead and lead alloys by impedance spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 55, p.19-24, 1995.
- [58] ZHANG, B.; ZHONG, J.; LI, W.; DAI, Z.; CHENG, Z. Transformation of inert PbSO<sub>4</sub> deposit on the negative electrode of a lead-acid battery into its active state. **Journal of Power Sources**, v. 195, p.4338-4343, 2010.
- [59] FRUMKIN, A. N. Distribution of the Corrosion Process Along the Tube Length. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 23, p.1477, 1949.
- [60] SONG, H.-K.; JUNG, Y.-H.; LEE, K.-H.; DAO, L. H. Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution. **Electrochimica Acta**, v. 44, p.3513-3519, 1999.
- [61] BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; FERRIOLS, N. S.; BOGDANOFF, P.; PEREIRA, E. C. Doubling Exponent Models for the Analysis of Porous Film Electrodes by Impedance. Relaxation of TiO<sub>2</sub> Nanoporous in Aqueous Solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 104, p.2287-2298, 2000.

- [62] ITAGAKI, M.; HATADA, Y.; SHITANDA, I.; WATANABE, K. Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure. **Electrochimica Acta**, v. 55, p.6255-6262, 2010.
- [63] LASIA, A. Impedance of porous electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 397, p.27-33, 1995.
- [64] LASIA, A. Porous electrodes in the presence of a concentration gradient. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 428, p.155-164, 1997.
- [65] TREMBLAY, M. L.; MARTIN, M. H.; LÉBOUIN, C.; LASIA, A., GUAY, D. Determination of the real surface area of powdered materials in cavity microelectrodes by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 55, p.6283-6291, 2010.
- [66] KEISER, H.; BECCU, K. D.; GUTJAHR, M. A. Abschätzung der Porenstruktur poröser Elektroden aus Impedanzmessungen. **Electrochimica Acta**, v. 21, p.539-543, 1976.
- [67] D'ALKAINE, C. V.; MENGARDA, P.; IMPINNISI, P. R. Discharge mechanisms and electrochemical impedance spectroscopy measurements of single negative and positive lead-acid battery plates. **Journal of Power Sources**, v. 191, p.28-35, 2009.
- [68] D'ALKAINE C, V.; DE OLIVEIRA BRITO G, A.; GARCIA C, M.; IMPINNISI P, R. Experimental critical analysis of plate impedance. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 41, p.176-184, 2009.
- [69] VICHESSI, R. B. **Estudo das condições de formação de placas negativas de baterias chumbo-ácido e caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [70] POPOV, K. I. Ž.; P. M.; NIKOLIĆ, N. D. A mathematical model of the current density distribution in electrochemical cells. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 76, p.805-822, 2011.

[71] MACDONALD, D. D.; URQUIDI-MACDONALD, M.; BHAKTA, S. D.; POUND, B. G. The Electrochemical Impedance of Porous Nickel Electrodes in Alkaline Media. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 138, p.1359-1363, 1991.