

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“ESTUDO MECANÍSTICO DE REAÇÕES DE ESTADO
SÓLIDO. O CASO DO SISTEMA Pb/PbSO₄/Na₂SO₄”**

Heverson Renan de Freitas*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

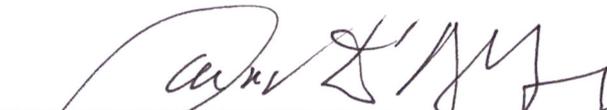
Orientador: Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine

*** bolsista CNPq**

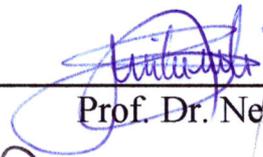
**São Carlos - SP
2012**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato Heverson Renan de Freitas, realizada em 21 de novembro de 2012:



Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine



Prof. Dr. Nerilso Bocchi



Prof. Dr. Patrício Rodolfo Impinnisi

"O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis."

José de Alencar

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, José Vlademir de Freitas, famoso Piá, por exercer o papel de pai com maestria, prezando a todo instante pela felicidade da família.

À minha mãe, Maria Santana Piotto de Freitas, pelo exemplo de mulher guerreira.

Ao meu irmão, Rodrigo E. de Freitas, meu eterno companheiro.

À minha avó, Tereza Pavanelli Piotto, que mesmo sem saber ler e escrever, sempre me incentivou a estudar.

Ao professor Carlos Ventura D'Alkaine pelo conhecimento e pelo exemplo de profissional dedicado, competente e apaixonado por aquilo que faz.

A todos os meus amigos.

A todos os meus familiares.

Aos companheiros do Grupo de Eletroquímica e Polímeros.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Departamento de Química.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 2.1 – Esquema em corte, segundo VARELA et al. (1993), do eletrodo de Pb durante o processo de passivação. θ' : camada condutora de PbSO_4 ; θ'' : camada passivante de PbSO_4 ; j_g : densidade de corrente de nucleação e crescimento instantâneo; j_d : densidade de corrente de dissolução do Pb a partir da superfície ainda não recoberta do eletrodo; j_f : densidade de corrente de dissolução do Pb através do filme θ' de PbSO_4 05
- FIGURA 2.2 – Resultados voltamétricos em eletrodo anel-disco rotatório para: (a) disco de Pb; (b) anel de Pb. Velocidade de varredura v de 20 mV s^{-1} . Velocidade de rotação ω entre 0 e 2500 rpm. Solução de H_2SO_4 5 mol L^{-1} (VARELA et al., 1993). 06
- FIGURA 2.3 – Imagem de MEV *ex situ* da superfície do eletrodo de Pb após descarga galvanostática a $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (TAKEHARA, 2000). 07
- FIGURA 2.4 – Imagem de AFM *in situ* da superfície do eletrodo de Pb após descarga voltamétrica a 1 mV min^{-1} (VERMESAN et al., 2004). 07
- FIGURA 2.5 – Imagem de MEV *ex situ* da superfície do eletrodo de Pb após descarga voltamétrica a 20 mV s^{-1} em Na_2SO_4 1 mol L^{-1} . Eletrodo retirado polarizado da solução, imediatamente seco e levado ao vácuo. Todo procedimento realizado em atmosfera de N_2 com o auxílio de uma *glove box* (FERNANDES, 2012). 08
- FIGURA 2.6 – Imagem de MEV *ex situ* da superfície do eletrodo de Pb após descarga voltamétrica a 20 mV s^{-1} em Na_2SO_4 1 mol L^{-1} . Eletrodo retirado polarizado da solução, imediatamente seco e levado ao vácuo. Todo procedimento realizado ao ar (FERNANDES, 2012). 09
- FIGURA 2.7 – Representação esquemática do crescimento de núcleos hemisféricos. A representação leva em conta que o sobrepotencial ôhmico através de cada núcleo gera uma distribuição não homogênea da densidade de corrente sobre a superfície. A distribuição não homogênea é representada pelo número de setas (D'ALKAINE et al., 1997). 11
- FIGURA 2.8 – Resultados obtidos por FLETCHER (1981) através da técnica voltamétrica para detecção de núcleos durante estágio inicial de crescimento de filmes de passivação. (a) inversão da voltametria antes do choque entre os núcleos (corrente maior após inversão); (b) inversão da voltametria após a formação de um filme contínuo (corrente menor após inversão). 12
- FIGURA 2.9 – Representação esquemática do sistema metal/filme/solução em que ocorre a recombinação de defeitos. $M^{Z+}_{(m)}$: cátion metálico na fase metal; $M^{Z+}_{(i)}$: cátion metálico em posição intersticial no filme; $V_{(m)}$: vacância metálica na fase metal; $V_{(c)}$: vacância catiônica na sub-rede catiônica do filme; $O^{2-}_{(f)}$: ânion oxigênio na sub-rede aniônica do filme; $V_{(a)}$: vacância aniônica na sub-rede aniônica do filme (BOSCHETO, 2008). 14

- FIGURA 2.10 – Variação do potencial interno nas interfaces do sistema metal/filme aderido/solução. (a) crescimento do filme em um potencial E (linha contínua; $i \neq 0$); (b) sistema em equilíbrio no potencial de Flade E_F (linha tracejada; $i = 0$) (D'ALKAINE et al., 2012)..... 15
- FIGURA 2.11 – Representação esquemática de resultados voltamétricos i/E junto com uma representação esquemática da Equação 2.5. O potencial de Flade também foi indicado. Para alguns valores de E e suas respectivas i , os valores de $\eta_{m/f}$ e η_f correspondentes estão representados (D'ALKAINE et al., 2004)..... 19
- FIGURA 2.12 – Curvas voltamétricas anódica e catódica com os diferentes parâmetros utilizados. $E_{\lambda+}$: potencial máximo de varredura; $E_{\lambda-}$: potencial mínimo de varredura; $E_{p,a}$: potencial de pico anódico; $i_{p,a}$: densidade de corrente de pico anódica; $q_{p,a}$: densidade de carga de pico anódica; $E_{p,c}$: potencial de pico catódico; $i_{p,c}$: densidade de corrente de pico catódica; $q_{p,rema,c}$: densidade de carga de pico remanescente catódica21
- FIGURA 2.13 – Representação esquemática das interfaces metal/filme/solução de um filme parcialmente disrupto mostrando também o filme aderido remanescente (D'ALKAINE et al., 2007)..... 22
- FIGURA 4.1 – Micrografia dos contornos de grão do chumbo sem tratamento térmico. Região assinalada na figura encontra-se amplificada na Figura 4.227
- FIGURA 4.2 – Detalhe assinalado na Figura 4.1. Micrografia dos contornos de grão do chumbo sem tratamento térmico 28
- FIGURA 4.3 – Micrografia dos contornos de grão do chumbo após tratamento térmico a 60°C por 10 dias sob vácuo. Região assinalada na figura encontra-se amplificada na Figura 4.428
- FIGURA 4.4 – Detalhe assinalado na Figura 4.3. Micrografia dos contornos de grão do chumbo após tratamento térmico a 60°C por 10 dias sob vácuo. Após ataque, lavagem com água e secagem com papel absorvente 29
- FIGURA 4.5 – Visão em corte do eletrodo de trabalho e imagem do eletrodo terminado 30
- FIGURA 4.6 – Esquematização em corte do eletrodo de referência $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ 31
- FIGURA 4.7 – Esquematização em corte do contra eletrodo e quarto eletrodo 31
- FIGURA 4.8 – Esquematização da célula eletroquímica utilizada nos experimentos 32
- FIGURA 4.9 – Esquematização do borbulhador utilizado. Saída 1 utilizada para desoxigenar a solução. Saída 2 utilizada para manter saturada de N_2 a atmosfera acima da solução 33

FIGURA 4.10 - Voltametria típica da oxidação/redução de Pb em Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo os principais parâmetros que serão utilizados na discussão das medidas voltamétricas. E_{trat} : potencial de tratamento; E_i : potencial inicial; $E_{\lambda+}$: potencial máximo de varredura; $E_{\lambda-}$: potencial mínimo de varredura; q_a : densidade de carga anódica; q_c : densidade de carga catódica. $q_{\text{rema,c}}$: densidade de carga remanescente catódica.....35

FIGURA 4.11 – Micrografia do eletrodo de trabalho após polimento mecânico até lixa 1200 utilizando água como lubrificante, lavagem com água e secagem com jato de nitrogênio gasoso. Região assinalada na figura encontra-se amplificada na Figura 4.1238

FIGURA 4.12 – Detalhe assinalado na Figura 4.11. Micrografia do eletrodo de trabalho após polimento mecânico até lixa 1200 utilizando água como lubrificante, lavagem com água e secagem com jato de nitrogênio gasoso38

FIGURA 4.13 – Micrografia do eletrodo de trabalho após polimento mecânico até lixa 1200, polimento químico por 5 minutos em uma solução de ácido acético glacial: H_2O_2 30% 5:1, lavagem com água e secagem com jato de nitrogênio gasoso. Região assinalada na figura encontra-se amplificada na Figura 4.1439

FIGURA 4.14 – Detalhe assinalado na Figura 4.13. Micrografia do eletrodo de trabalho após polimento mecânico até lixa 1200, polimento químico por 5 minutos em uma solução de ácido acético glacial: H_2O_2 30% 5:1, lavagem com água e secagem com jato de nitrogênio gasoso39

FIGURA 4.15 – Duas voltametrias repetidas após estabilização voltamétrica/potenciostática do eletrodo de trabalho. **Sem envelhecimento potenciostático do filme.** Reprodutibilidade obtida de $\pm 2\%$. E_{trat} : potencial de tratamento; E_i : potencial inicial; $E_{\lambda+}$: potencial máximo de varredura; $E_{\lambda-}$: potencial mínimo de varredura; t_{trat} : tempo de tratamento; v : velocidade de varredura. Solução Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ 40

FIGURA 4.16 – Duas voltametrias repetidas após estabilização voltamétrica/potenciostática do eletrodo de trabalho. **Com envelhecimento potenciostático do filme em E_c .** Reprodutibilidade obtida de $\pm 2\%$. E_{trat} : potencial de tratamento; E_c : potencial de crescimento; $E_{\lambda+}$: potencial máximo de varredura; $E_{\lambda-}$: potencial mínimo de varredura; t_{trat} : tempo de tratamento; v : velocidade de varredura. Solução Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ 41

FIGURA 4.17 – Duas voltametrias repetidas após estabilização voltamétrica/potenciostática do eletrodo de trabalho. **Com envelhecimento potenciostático do filme em E_c , despolarização do eletrodo de trabalho e transferência para outra solução.** Reprodutibilidade obtida de $\pm 4\%$. E_{trat} : potencial de tratamento; E_c : potencial de crescimento; $E_{\lambda+}$: potencial máximo de varredura; $E_{\lambda-}$: potencial mínimo de varredura; t_{trat} : tempo de tratamento; v : velocidade de varredura. Solução Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ 42

- FIGURA 5.1 – Comprovação do fenômeno de nucleação para o sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹. Setas indicam a direção da varredura com inversão. Uma voltametria completa anódica foi adicionada para fim de comparação. E_{λ+}: potencial máximo de varredura; v: velocidade de varredura. Solução Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹45
- FIGURA 5.2 – Voltametrias em várias velocidades de varredura. E_{trat}: potencial de tratamento; E_i: potencial inicial; E_{λ+}: potencial máximo de varredura; E_{λ-}: potencial mínimo de varredura; t_{trat}: tempo de tratamento em E_{trat}. Velocidade de varredura anódica igual à catódica. Solução Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹47
- FIGURA 5.3 – Cargas voltamétricas totais anódicas e catódicas obtidas da Figura 5.2 versus a velocidade de varredura47
- FIGURA 5.4 – Densidade de carga total do pico c₂ em função da velocidade de varredura48
- FIGURA 5.5 – Esquematização dos filmes formados no sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ sem envelhecimento potencioestático para: (a) baixas velocidades de redução; (b) altas velocidades de redução49
- FIGURA 5.6 – Voltametrias até diferentes valores de E_{λ-}. E_i: potencial inicial; E_{λ+}: potencial máximo de varredura; E_{λ-}: potencial mínimo de varredura; v_a: velocidade de varredura anódica; v_c: velocidade de varredura catódica; q_{T,a}: densidade de carga total anódica; q_{T,c}: densidade de carga total catódica. Solução Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹49
- FIGURA 5.7 – Comprovação da nucleação logo após voltametrias da Figura 5.6. E_{λ-}(prévios): potencial mínimo de varredura; v: velocidade de varredura. Solução Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹50
- FIGURA 5.8 – Voltametrias com v_a e v_c igual a 1000 mV s⁻¹ até diferentes valores de E_{λ-}. E_{λ+}: potencial máximo de varredura; E_{λ-}: potencial mínimo de varredura; v: velocidade de varredura; q_{T,a}: densidade de carga total anódica; q_{T,c}: densidade de carga total catódica nas distintas condições indicadas na figura. Solução Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹51
- FIGURA 5.9 – Teste de nucleação logo após voltametrias da Figura 5.8. (a) E_{λ-}(prévios) = -2,5 V; (b) E_{λ-}(prévios) = -1,9 V. E_{λ-}(prévios): potencial mínimo de varredura; v: velocidade de varredura; q_{T,a}: densidade de carga total anódica; q_{T,c}: densidade de carga total catódica. Solução Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹52
- FIGURA 5.10 – Voltametrias anódicas em várias velocidades de varredura. Solução Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹53
- FIGURA 5.11 - Densidade de corrente de pico anódica versus raiz quadrada da velocidade de varredura segundo modelo ôhmico. i_p: densidade de corrente de pico; ρ_{f,p}: resistividade iônica do filme nas condições de pico; i_{diss}: densidade de corrente de dissolução; v: velocidade de varredura; V_f: volume por unidade de carga no filme55

FIGURA 5.12 – Representação esquemática para o sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ durante crescimento do filme que ocorre pela injeção de defeitos pontuais não recombinantes (**não ocorre a recombinação de defeitos**). $\text{Pb}^{2+}_{(m)}$: cátion metálico na fase metal; $\text{Pb}^{2+}_{(f)}$: cátion metálico na sub-rede catiônica do filme; $V_{(m)}$: vacância metálica na fase metal; $V_{(c)}$: vacância catiônica na sub-rede catiônica do filme; $\text{SO}_4^{2-}_{(f)}$: ânion sulfato na sub-rede aniônica do filme; $V_{(a)}$: vacância aniônica na sub-rede aniônica do filme. **1** - formação de V_c e crescimento do filme para a solução; **2** - colapso de V_c e formação de V_m ; **3** - colapso de V_m e formação de V_a com crescimento do filme para o interior do metal; **4** - colapso de V_a . Setas indicam direção dos processos ou correntes.....56

Figura 5.13 - Densidade de carga de pico anódica versus velocidade de varredura. Dois patamares “a” e “b” estão assinalados Figura 5.1457

FIGURA 5.14 – Densidade de corrente anódica versus densidade de carga anódica durante crescimento de um filme de PbSO_4 em diferentes velocidades de varredura. Linhas pontilhadas referentes aos patamares “a” e “b” da Figura 5.1358

FIGURA 5.15 – Curvas de logaritmo da densidade de corrente de pico anódico versus o potencial de pico corrigido pela queda ôhmica através do filme para diferentes valores hipoteticamente supostos de q_0 . Processo na interface Pb/PbSO_4 59

FIGURA 5.16 – Relação de Tafel obtida da Figura 5.15 para a interface Pb/PbSO_4 . $q_0 = 4,0 \text{ mC cm}^{-2}$. E_F : potencial de Flade; $E_{p,a}$: potencial de pico anódico; $\eta_{f,p,c}$: sobrepotencial do filme de pico anódico; α_a : coeficiente de transferência anódica; $i^0_{\text{Pb/PbSO}_4}$: densidade de corrente de troca na interface Pb/PbSO_4 ; $i_{p,a}$: densidade de corrente de pico anódica.....60

FIGURA 5.17 – Voltametrias anódicas de crescimento de um filme de PbSO_4 em várias velocidades junto com a relação determinada $[i/(E - \eta_f)]$ para a interface metal/filme e o potencial de Flade. E_F : potencial de Flade; E : potencial ou potencial corrigido pela queda ôhmica através do filme; i : densidade de corrente; $\eta_{m/f}$: sobrepotencial na interface metal/filme; η_f : sobrepotencial no filme. Solução Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ 61

FIGURA 5.18 – Resistividade iônica no filme versus densidade de carga anódica do filme durante crescimento de um filme de PbSO_4 em diferentes velocidades de varredura assinaladas na figura62

FIGURA 5.19 – Voltametrias catódicas em diferentes velocidades de varredura. Filme sempre crescido voltamétrica + potenciostaticamente previamente até 70 mC cm^{-2} . Círculo tracejado assinalando o retardo observado ao começo do pico. $E_{\lambda-}$: potencial mínimo da varredura. Solução Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ 64

FIGURA 5.20 – Densidade de corrente de pico catódica versus raiz quadrada da velocidade de varredura segundo modelo ôhmico. i_p : densidade de corrente de pico; $\rho_{f,p}$: resistividade iônica do filme nas condições de pico; i_{diss} : densidade de corrente de dissolução; v : velocidade de varredura; V_f : volume por unidade de carga no filme65

FIGURA 5.21(a) Representação esquemática do sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ durante redução do filme durante as condições voltamétricas transientes (defeitos pontuais recombinantes). Pb²⁺_(m): cátion metálico na fase metal; Pb²⁺_(f): cátion metálico na sub-rede catiônica do filme; Pb²⁺_(i): cátion metálico na sub-rede intersticial do filme; V_(m): vacância metálica na fase metal; V_(c): vacância catiônica na sub-rede catiônica do filme; SO₄²⁻_(f): ânion sulfato na sub-rede aniônica do filme; SO₄²⁻_(s): ânion sulfato na solução 67

FIGURA 5.21(b) Representação esquemática do sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ durante redução do filme na condição quase-estacionária (defeitos pontuais não recombinantes). Pb²⁺_(m): cátion metálico na fase metal; Pb²⁺_(f): cátion metálico na sub-rede catiônica do filme; V_(m): vacância metálica na fase metal; V_(c): vacância catiônica na sub-rede catiônica do filme; SO₄²⁻_(f): ânion sulfato na sub-rede aniônica do filme; V_(a): vacância aniônica na sub-rede aniônica do filme; SO₄²⁻_(s): ânion sulfato na solução 68

FIGURA 5.22 – Densidade de carga total de redução do filme $q_{T,c}$ versus velocidade de varredura catódica v_c . $q_{T,a}$: densidade de carga total anódica (70 mC cm⁻²). Região hachurada amplificada na Figura 5.23. Cada medida representa a preparação de um novo filme 70

FIGURA 5.23 – Região hachurada amplificada da Figura 5.22. Densidade de carga total de redução do filme $q_{T,c}$ versus velocidade de varredura catódica v_c . $q_{T,a}$: densidade de carga total anódica; v_a : velocidade de varredura anódica. Cada medida representa a preparação de um novo filme 70

FIGURA 5.24 – Densidade de carga de pico catódica $q_{p,c}$ versus a velocidade de varredura. $q_{T,a}$: densidade de carga total anódica. $q_{p,a}$ para comparação 71

FIGURA 5.25(a) Densidade de carga de pico remanescente catódica $q_{p,rema,c}$ versus a velocidade de varredura, calculada diretamente por integração das densidades de corrente após o pico; (b) Densidade de carga de pico remanescente catódica $q_{p,rema,c}$ versus a velocidade de varredura, calculada pela diferença entre densidades de carga total anódica e catódica até o pico 72

FIGURA 5.26 – Densidade de corrente catódica na redução voltamétrica versus densidade de carga remanescente catódica calculada indiretamente durante redução de um filme anódico crescido sempre até 70 mC cm⁻² de PbSO₄. Linhas tracejadas referentes a diferentes densidades de carga remanescente 73

FIGURA 5.27 – Densidade de corrente catódica versus raiz quadrada da velocidade de varredura nas três diferentes densidades de carga remanescente do filme das três densidades de carga assinaladas como linhas tracejadas da Figura 5.26. $q_{rema,c}$: densidade de carga remanescente catódica calculada indiretamente 74

FIGURA 5.28 – Relação de Tafel para a redução do filme de PbSO₄ sobre Pb em Na₂SO₄ 1 mol L⁻¹. E_F : potencial de Flade; $E_{p,c}$: potencial de pico catódico; $\eta_{f,rema,p,c}$: sobrepotencial do filme remanescente de pico catódico calculado indiretamente; α_c : coeficiente de transferência catódica; $i_{Pb/PbSO_4}^0$: densidade de corrente de troca na interface Pb/PbSO₄; $i_{p,c}$: densidade de corrente de pico catódica 75

FIGURA 5.29 - Relações de Tafel para o crescimento e a redução dos dois filmes de PbSO_4 sobre Pb em Na_2SO_4 1 mol L^{-1} . E_F : potencial de Flade; E_p : potencial de pico; $\eta_{f,p}$: sobrepotencial do filme de pico; α_c : coeficiente de transferência catódica; α_a : coeficiente de transferência anódico; $i_{p,c}$: densidade de corrente de pico..... 76

FIGURA 5.30 – Relação determinada de $[i/(E - \eta_f)]$ para a interface metal/filme com as voltametrias catódicas em várias velocidades de redução do filme de PbSO_4 . E_F : potencial de Flade; E : potencial; $E_{m/f}$: potencial na interface metal/filme; i : densidade de corrente; $\eta_{m/f}$: sobrepotencial na interface metal/filme; η_f : sobrepotencial no filme. Solução Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ 77

FIGURA 5.31 – Resistividade iônica versus densidade de carga remanescente catódica calculadas indiretamente durante redução de um filme de PbSO_4 para diferentes velocidades de varredura 78

FIGURA 5.32 – Curvas anódicas sempre em Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e catódicas dos respectivos mesmos filmes em soluções de Na_2SO_4 com distintas concentrações assinaladas na figura. Carga anódica sempre de 60 mC cm^{-2} em todos os casos. E_i : potencial inicial; $E_{\lambda+}$: potencial máximo de varredura; $E_{\lambda-}$: potencial mínimo de varredura; E_c : potencial de crescimento; E_{trat} : potencial de tratamento; t_{trat} : tempo de tratamento em E_{trat} ; v : velocidade de varredura; $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$: concentração da solução de sulfato de sódio 80

FIGURA 5.33 – Densidades de cargas de pico remanescentes e totais catódicas da redução do filme de PbSO_4 obtidas da Figura 5.32. Para comparação se coloca o dado da densidade de carga de formação sempre constante. $q_{T,a}$: densidade de carga total anódica; $q_{T,c}$: densidade de carga total catódica; $q_{p,\text{rema},c}$: densidade de carga de pico remanescente catódica..... 80

RESUMO

ESTUDO MECANÍSTICO DE REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO. O CASO DO SISTEMA Pb/PbSO₄/Na₂SO₄. Neste trabalho, caracteriza-se, por reações de estado sólido, o crescimento e a redução de PbSO₄ sobre Pb em solução de Na₂SO₄ sob condições transientes. Um novo método de preparação da superfície do eletrodo de trabalho antes da estabilização permitiu uma melhora da reprodutibilidade nas medidas voltamétricas. A nucleação durante os primeiros estágios de crescimento foi demonstrada. Propõe-se um novo mecanismo para o crescimento do filme através da injeção de defeitos pontuais não recombinantes. A redução, por sua vez, se dá pela injeção de defeitos pontuais recombinantes. Demonstrou-se a validade da equação de Tafel para caracterização da interface metal/filme e o modelo ôhmico para o filme. As análises permitiram a determinação do potencial de Flade do sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ além do coeficiente de transferência e a densidade de corrente de troca da reação $Pb^{2+}_{(metal)}/Pb^{2+}_{(filme)}$, na interface Pb/PbSO₄. Em relação ao filme, foi determinada, durante o transiente, sua resistividade iônica em função da velocidade de varredura e de sua espessura. A dirupção (ruptura parcial do filme de passivação em partículas nanométricas) também foi analisada. Determinações de cargas anódicas e catódicas mostraram que a dirupção não ocorre quando não há envelhecimento potencioestático do filme. A variação do potencial interno da solução também não afeta a estabilidade do filme de passivação. Porém, quando o filme é sujeito a um envelhecimento potencioestático após o crescimento voltamétrico, se a velocidade de varredura catódica é maior que a de crescimento, ocorre uma pequena taxa de dirupção de até 10%, dependendo da taxa de redução. Estes aspectos são diferentes do que ocorre para o sistema Pb/H₂SO₄, no qual o fenômeno de dirupção chega a ser da ordem de 60%.

ABSTRACT

MECHANISTIC STUDY OF SOLID STATE REACTIONS. THE CASE OF THE Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ SYSTEM. In this work, the growth and reduction of PbSO₄ in Na₂SO₄ solution under transient conditions was characterized. A novel methodology for the working-electrode surface preparation before stabilization enhanced the voltametric measurements reproducibility. It was demonstrated a nucleation process during the growth first steps. It is suggested a new mechanism for the film growth by injection of non-recombining point defects. On the other hand, the reduction occurs by injection of recombining point defects. It was demonstrated the validity of the Tafel equation for characterization of the metal/film interface and the ohmic model for the film. It was determined the Flade potential for the system Pb/PbSO₄/Na₂SO₄. From the linear region on the Tafel plot, it was possible to determine the charge transfer coefficient and the exchange current density of the reaction $\text{Pb}^{2+}_{(\text{metal})}/\text{Pb}^{2+}_{(\text{film})}$ at the Pb/PbSO₄ interface. The ionic resistivity of the film was calculated versus the film thickness and the sweep rate during the transient. The disruption, which is the partial rupture of the passivation film into nanometric particles, was also analyzed. The anodic and cathodic charges determined here showed that the disruption does not occur when there is no potentiostatic aging of the film. Variation of the solution internal potential also does not affect the passivation film stability. However, when the film is subjected to a potentiostatic aging step after the voltammetric growth, if the cathodic sweep rate is bigger than the anodic one, the disruption can reach 10% of the total anodic charge, depending on reduction rate. Those aspects are different from what happens in the Pb/H₂SO₄ system, for which the disruption process can reach 60% of the film.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	01
2 – ESTADO DA ARTE: MECANISMOS DE DISSOLUÇÃO/PRECIPITAÇÃO E REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO	03
2.1 – Dissolução/precipitação	03
2.2 – Reação de estado sólido	09
2.2.1 – Nucleação	10
2.2.2 – Crescimento do filme contínuo	12
2.2.3 – Equações do modelo utilizado	14
2.2.4 – Dirupção parcial do filme de passivação	21
3 – OBJETIVOS.....	25
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 – Materiais.....	26
4.1.1 – Eletrodo de trabalho	26
4.1.2 – Eletrodo de referência, contra eletrodo e quarto eletrodo	30
4.1.3 – Célula eletroquímica.....	32
4.1.4 – Soluções	33
4.1.5 – Equipamentos	33
4.1.6 – Parâmetros das medidas voltamétricas	34
4.2 – Métodos	35
4.2.1 – Reprodutibilidade das medidas voltamétricas	35
4.2.1.1 – Estabilização voltamétrica e potenciostática	36
4.2.1.1 – Melhora da reprodutibilidade.....	37
4.2.1.3 – Transferência do eletrodo de trabalho entre soluções de Na ₂ SO ₄ sem perda da reprodutibilidade	41

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 – Estudo voltamétrico qualitativo de crescimento e redução do filme no caso do sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.....	44
5.1.1 – Demonstração da nucleação no processo inicial de crescimento do PbSO ₄ sobre Pb.....	44
5.1.2 – Voltametrias anódicas/catódicas sem envelhecimento potencioestático intermediário	45
5.1.2.1 – Voltametria anódica/catódica e a não existência do fenômeno de dirupção nesta condição	46
5.1.2.2 – Considerações qualitativas sobre o pico c ₂	48
5.2 – Estudo voltamétrico quantitativo de crescimento e redução do filme no caso do sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.....	52
5.2.1 – Estudo do crescimento do PbSO ₄	52
5.2.1.1 – Voltametrias e mecanismo envolvido.....	52
5.2.1.2 – Aplicação quantitativa do modelo cinético de crescimento de filmes de passivação em condições transientes.....	58
5.2.2 – Estudo da redução do PbSO ₄	63
5.2.2.1 – Voltametrias, dirupção e mecanismo envolvido	63
5.2.2.2 – Aplicação quantitativa do modelo cinético de crescimento de filmes de passivação em condições transientes.....	74
5.2.3 – Efeito do potencial interno da solução de Na ₂ SO ₄ na estabilidade do filme de PbSO ₄	75
6 – CONCLUSÕES	81
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1 – Introdução

Alguns dos estudos cinéticos realizados sobre os processos de carga/descarga das baterias de chumbo-ácido, tratando de descobrir os mecanismos das reações envolvidas, são realizados sobre eletrodos planos (YAMAGUCHI et al., 2000) (TAMAGUCHI et al., 2001) (TRETTHAHN et al., 1993) (TRETTHAHN et al., 1996) (VARELA et al., 1993) (VILCHES e VARELA, 1997). Estes estudos têm se mostrado de fundamental importância para a compreensão dos processos nos materiais ativos porosos das placas porque nos eletrodos planos não existe a complicação da presença de poros que gera complexas distribuições da densidade de corrente na superfície interna dos mesmos.

Nos resultados de estudos desse tipo, tanto em eletrodos planos, como em porosos (placas), as interpretações atuais podem ser resumidas em duas propostas. Uma considera que o processo se baseia num mecanismo de dissolução/precipitação, tanto no caso da placa negativa, em que o Pb (material ativo) produz Pb^{2+} em solução e, em seguida, precipita como $PbSO_4$, quanto no caso da placa positiva, em que o PbO_2 (material ativo) também produz Pb^{2+} em solução e, em seguida, precipita como $PbSO_4$ (TAKEHARA, 2000) (TAKEHARA, 2006). Outra interpretação baseia-se em um mecanismo de estado sólido com alto campo elétrico (D'ALKAINE et al., 2006) (D'ALKAINE et al., 2007). Tal mecanismo dá origem a um filme aderido sobre a superfície metálica que, assim que o campo elétrico desaparece ou diminui dentro dele, sofre um processo de ruptura parcial (ruptura parcial do filme em partículas nanométricas). Durante o processo de carga, apenas o filme que permanece aderido ao metal pode ser reduzido por uma reação de estado sólido. O filme dirupto é reduzido por um mecanismo de dissolução/precipitação, de tempo de relaxação maior, o que acarreta em um tempo de carga maior que o de descarga.

A discussão sobre estes dois modelos vem se desenvolvendo na literatura ao longo dos anos, pois dada à complexidade dos eletrodos porosos das baterias de chumbo-ácido, os dados experimentais ainda não permitem dirimir entre ambos os modelos. É nessa situação que os estudos sobre eletrodos planos se voltam muito importantes, pois os problemas de poros (FERG et al., 2005), possibilidade da presença de reações zonais nas placas (D'ALKAINE et al., 2009), entre outros, não estão presentes.

Sabe-se que, em solução de ácido sulfúrico, os filmes de PbSO_4 sofrem dirupção (D'ALKAINE et al., 2006) (D'ALKAINE et al., 2007). Por outro lado, numa tese recente (ANDRADE, 2010) foi comprovado que no crescimento dos mesmos filmes de PbSO_4 sobre Pb, mas em solução de Na_2SO_4 , não ocorre o processo de dirupção. Este fato, que pode ter importantes consequências tecnológicas, foi também comprovado usando baterias com Na_2SO_4 em vez de H_2SO_4 (FERNANDES, 2012). Existem poucos artigos tratando do tema da presença de Na_2SO_4 na solução para o caso de baterias de chumbo-ácido (CHEN, 2000), mas já apontam aplicações tecnológicas, em especial nas baterias reguladas por válvula (VRLA). Tudo isto faz com que o sistema $\text{Pb}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ deva então ser estudado.

A presente dissertação está dividida em 7 capítulos.

No Capítulo 2, **Estado da Arte: Mecanismos de Dissolução/Precipitação e Reação de Estado Sólido**, estão descritas as duas principais interpretações para os mecanismos de carga e descarga. O primeiro, dissolução/precipitação, é apresentado de maneira mais resumida tratando de mostrar pontos falhos na aplicação do mecanismo. O segundo, reação de estado sólido, é mostrado para condições transientes. Inicia-se pela nucleação nos estágios iniciais do crescimento do filme, seguido pelo crescimento desse filme pela injeção de defeitos pontuais recombinantes. Apresentam-se então as equações para o modelo ôhmico, utilizado na análise quantitativa do sistema estudado. Por fim, o fenômeno de dirupção é discutido.

No Capítulo 3, **Objetivos**, estão descritos os principais objetivos desta dissertação.

No Capítulo 4, **Materiais e Métodos**, são mostrados os materiais e os métodos com o objetivo de permitir a reprodução dos experimentos. Nos métodos, a reprodutibilidade nas medidas voltamétricas é a principal questão discutida.

No Capítulo 5, **Resultados e Discussão**, são apresentados e discutidos os resultados obtidos. O capítulo é dividido em duas partes. Na primeira, faz-se uma análise qualitativa e na segunda uma análise quantitativa dos resultados pela aplicação das equações do modelo ôhmico.

No Capítulo 6 encontram-se as **Conclusões**.

No Capítulo 7 estão relacionadas as **Referências Bibliográficas** utilizadas.

2 – Estado da arte: Mecanismos de dissolução/precipitação e reação de estado sólido

Neste capítulo serão apresentados os dois principais mecanismos de passivação de metais: dissolução/precipitação e reação de estado sólido. O mecanismo de dissolução/precipitação será apresentado rapidamente. De forma resumida, serão mostrados os conceitos envolvidos e alguns resultados que acabam por indicar que uma interpretação do ponto de vista de uma reação de estado sólido é uma maneira mais poderosa para entendimento da cinética do crescimento e da redução de filmes de passivação em soluções nas quais a solubilidade do filme é muito baixa (em especial em baterias de chumbo/ácido). O mecanismo de reação de estado sólido será apresentado começando pela nucleação, seguindo com o crescimento do filme contínuo, as equações do modelo utilizado para a análise quantitativa e, por fim, apresentando o fenômeno de interrupção.

A ideia de se estudar a cinética do crescimento e da redução do filme de PbSO_4 no sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ surgiu a partir de resultados prévios obtidos em estudos sobre o mesmo filme no sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Tais estudos tinham como objetivo o entendimento dos mecanismos e a quantificação de certos parâmetros envolvidos no processo de carga e descarga da placa negativa das baterias de chumbo/ácido. Dessa forma, os conceitos mostrados neste capítulo estão, em alguns casos, apresentados de forma diretamente relacionada com o mecanismo envolvido na descarga e carga de baterias de chumbo ácido (em especial da placa negativa). A literatura do sistema $\text{Pb/Na}_2\text{SO}_4$ é praticamente inexistente (ABD EL AAL, 2001) (EL-SHERBINI e ABD EL REHIM, 2004), ficando restrita a voltametrias com caráter qualitativo desde a evolução de hidrogênio até a de oxigênio em diferentes condições.

2.1 – Dissolução/precipitação

Em um mecanismo de dissolução/precipitação o filme de passivação é formado a partir dos produtos da dissolução do metal nas vizinhanças do eletrodo, reagindo com o ânion proveniente da solução e precipitando sobre o metal. Dessa forma, o filme acaba por inibir o processo de dissolução. O filme cresce pela saturação dos íons que se dissolvem na superfície do eletrodo, em meios em que a

solubilidade dos mesmos é importante. O fenômeno de dissolução/precipitação pode ser investigado através de medidas com eletrodos anel-disco rotatórios, em que existem condições hidrodinâmicas bem definidas (ARMSTRONG e HARRISON, 1972). Nessa técnica, as correntes de dissolução dos íons provenientes do disco são detectadas no anel, podendo assim quantificar a dissolução.

VARELA et al. (1993) propuseram um mecanismo via dissolução/precipitação para formação do filme de PbSO_4 sobre Pb em solução de H_2SO_4 5 mol L^{-1} . A esquematização encontra-se na Figura 2.1. A densidade de corrente total pode ser dividida em três componentes: j_g - densidade de corrente de nucleação e crescimento instantâneo; j_d - densidade de corrente de dissolução do Pb a partir da superfície ainda não recoberta do eletrodo; e j_f - densidade de corrente de dissolução do Pb através do filme θ' (condutor) de PbSO_4 . Num primeiro estágio de crescimento, logo após a formação dos primeiros núcleos, todas as componentes j_g , j_d e j_f estão presentes. Neste estágio ocorre a formação da camada condutora θ' de PbSO_4 . Esta camada θ' cresce em duas dimensões e, acima dela, uma camada passivante θ'' começa a se formar. O crescimento de θ' prossegue até se formar uma camada contínua. A partir desse momento, apenas a componente j_f está presente, o que faz com que a camada θ'' continue crescendo até que o eletrodo se torne passivado.

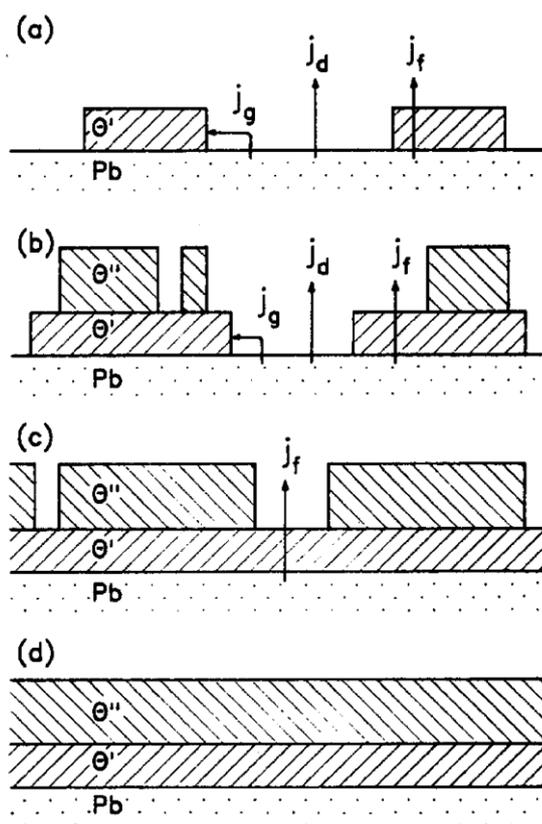


FIGURA 2.1 – Esquema em corte, segundo VARELA et al. (1993), do eletrodo de Pb durante o processo de passivação. θ' : camada condutora de PbSO_4 ; θ'' : camada passivante de PbSO_4 ; j_g : densidade de corrente de nucleação e crescimento instantâneo; j_d : densidade de corrente de dissolução do Pb a partir da superfície ainda não recoberta do eletrodo; j_f : densidade de corrente de dissolução do Pb através do filme θ' de PbSO_4 .

A Figura 2.2 mostra os resultados de medidas em eletrodo anel-disco rotatório neste mesmo trabalho de VARELA et al. (1993). Em uma primeira análise pode-se ter a impressão de que os picos observados apresentam a mesma amplitude, mas, ao se observar com mais atenção as escalas, nota-se que são diferentes. Na verdade, o pico no disco apresenta corrente de pico de 13 mA cm^{-2} enquanto que no anel é de cerca de $12 \text{ } \mu\text{A}$ (área não é informada). Conforme calculado por FERNANDES (2012), as cargas no anel representam menos de 0,5% do esperado pela teoria de eletrodos anel-disco rotatórios. Portanto, ao contrário do afirmado por VARELA et al. (1993), não há dissolução no crescimento voltamétrico de PbSO_4 sobre Pb em solução de H_2SO_4 5 mol L^{-1} . A pequena corrente de dissolução observada estaria relacionada ao fenômeno de nucleação durante o estágio inicial de crescimento.

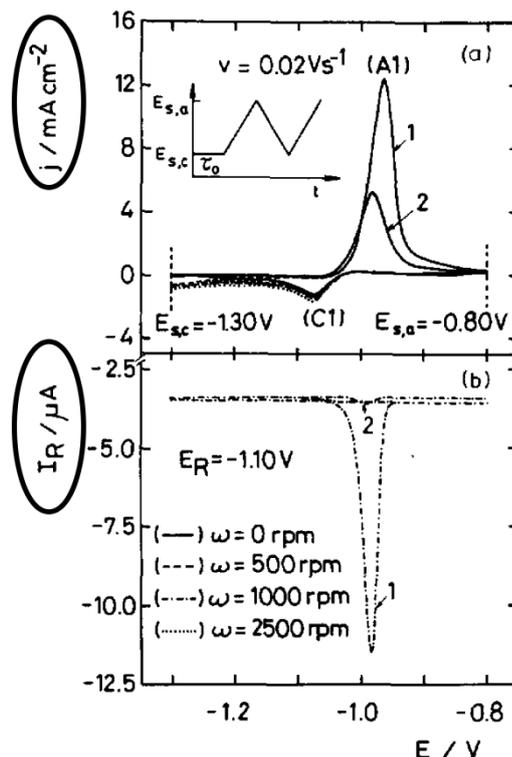


FIGURA 2.2 – Resultados voltamétricos em eletrodo anel-disco rotatório para: (a) disco de Pb; (b) anel de Pb. Velocidade de varredura v de 20 mV s^{-1} . Velocidade de rotação ω entre 0 e 2500 rpm. Solução de H_2SO_4 5 mol L^{-1} (VARELA et al., 1993).

Ainda em relação ao mecanismo de dissolução/precipitação, medidas morfológicas *in situ* e *ex situ* na literatura são contraditórias. TAKEHARA (2000) explica a formação de cristais durante a descarga de um eletrodo de Pb através de um mecanismo de dissolução/precipitação. Os íons Pb^{2+} se dissolveriam na solução de H_2SO_4 até atingir um estado de supersaturação na superfície do eletrodo. Haveria então a o início da formação dos núcleos de PbSO_4 por toda a superfície do eletrodo. Entre os núcleos, a dissolução dos íons Pb^{2+} continuaria. Haveria a difusão de tais íons, cristalizando ao redor dos núcleos e fazendo os cristais de PbSO_4 crescerem até o choque entre eles, formando um filme de passivação de PbSO_4 .

A Figura 2.3 (TAKEHARA, 2000) mostra uma medida de microscopia eletrônica de varredura (MEV) *ex situ* da superfície do eletrodo de Pb após descarga galvanostática em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Nota-se a existência dos cristais formados pelo mecanismo proposto anteriormente. Os cristais têm de 1 a 3 μm de comprimento. Para crescimento desses cristais, seria necessária uma densidade de carga de 10 C cm^{-2} (FERNANDES, 2012), o que não corresponde à densidade de carga do

crescimento galvanostático de 160 mC cm^{-2} . Por outro lado, conforme mostrado na Figura 2.4 (VERMESAN et al., 2004), medidas de microscopia de força atômica (AFM) *in situ*, para o crescimento voltamétrico de PbSO_4 sobre Pb a 1 mV min^{-1} , não apresentam os cristais observados na Figura 2.3, tendo a aparência de um filme contínuo. A que poderia ser atribuída essa diferença?

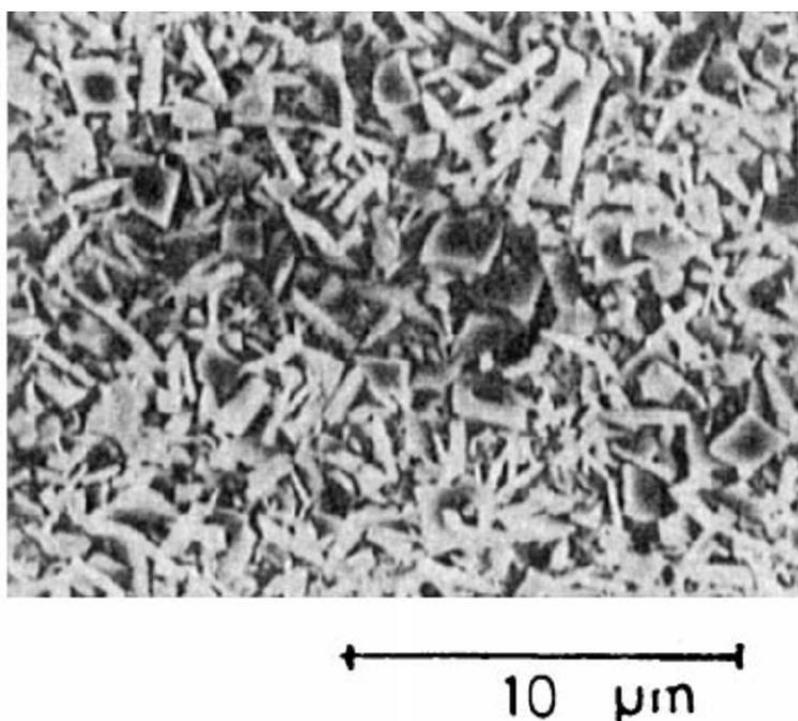


FIGURA 2.3 – Imagem de MEV *ex situ* da superfície do eletrodo de Pb após descarga galvanostática a $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (TAKEHARA, 2000).

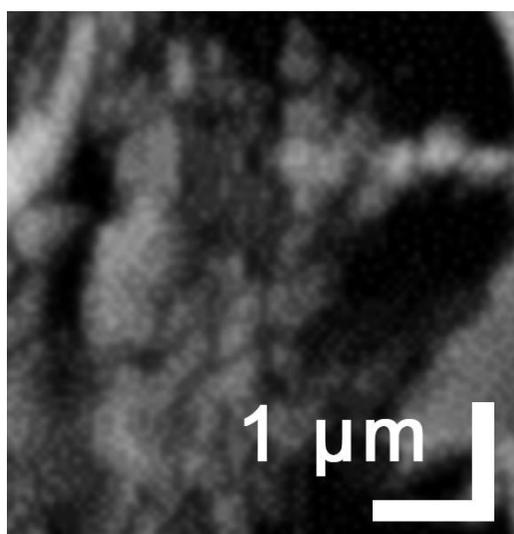


FIGURA 2.4 – Imagem de AFM *in situ* da superfície do eletrodo de Pb após descarga voltamétrica a 1 mV min^{-1} (VERMESAN et al., 2004).

FERNANDES (2012) responde a pergunta anterior a partir de medidas de MEV *ex situ* realizadas em diferentes condições. Em um primeiro experimento, após crescimento voltamétrico (20 mV s^{-1}) do PbSO_4 sobre Pb em Na_2SO_4 1 mol L^{-1} , o eletrodo foi retirado polarizado em atmosfera de N_2 , com o auxílio de uma *glove box*. Ainda nessa atmosfera, o eletrodo foi seco e levado ao vácuo até a realização da medida de MEV. O resultado encontra-se na Figura 2.5. Em um segundo experimento, todo o procedimento de retirada e secagem do eletrodo foi realizado ao ar para então levá-lo ao vácuo até a realização da medida. O resultado encontra-se na Figura 2.6. Na Figura 2.5, a micrografia se assemelha à observada em condições *in situ*, conforme observado na Figura 2.4, com a ausência de cristais bem definidos e a presença de pequenas irregularidades, provavelmente relacionadas à interrupção parcial do filme. Por outro lado, a micrografia na Figura 2.6 se assemelha à da Figura 2.3, com a presença de cristais bem definidos. Segundo FERNANDES (2012), tais cristais são produtos de corrosão que se originam entre a retirada e a secagem do eletrodo de trabalho, em especial quando a camada de solução é da ordem de 100 nm. Nesse ponto a corrente catódica de corrosão devido à reação com o oxigênio chega a valores de 20 A cm^{-2} (FERNANDES, 2012). Dessa forma, o crescimento dos cristais não está relacionado com o fenômeno de dissolução/precipitação, mas sim com a corrosão atmosférica que ocorre durante a retirada e secagem do eletrodo da solução.

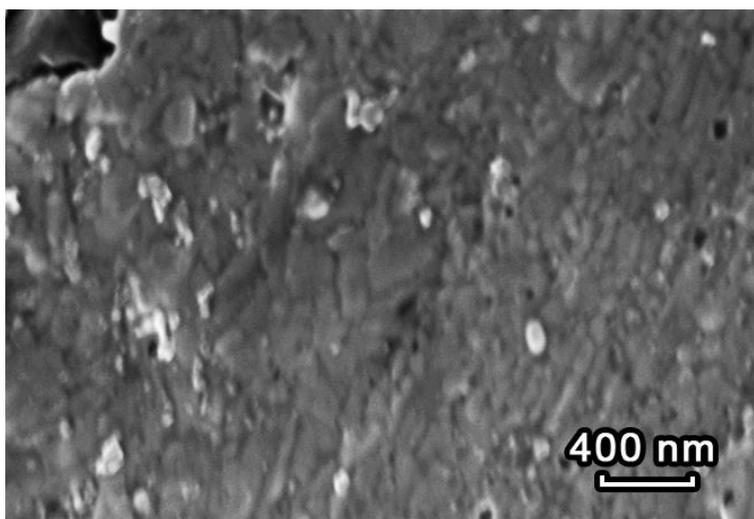


FIGURA 2.5 – Imagem de MEV *ex situ* da superfície do eletrodo de Pb após descarga voltamétrica a 20 mV s^{-1} em Na_2SO_4 1 mol L^{-1} . Eletrodo retirado polarizado da solução, imediatamente seco e levado ao vácuo. Todo procedimento realizado em atmosfera de N_2 com o auxílio de uma *glove box* (FERNANDES, 2012).

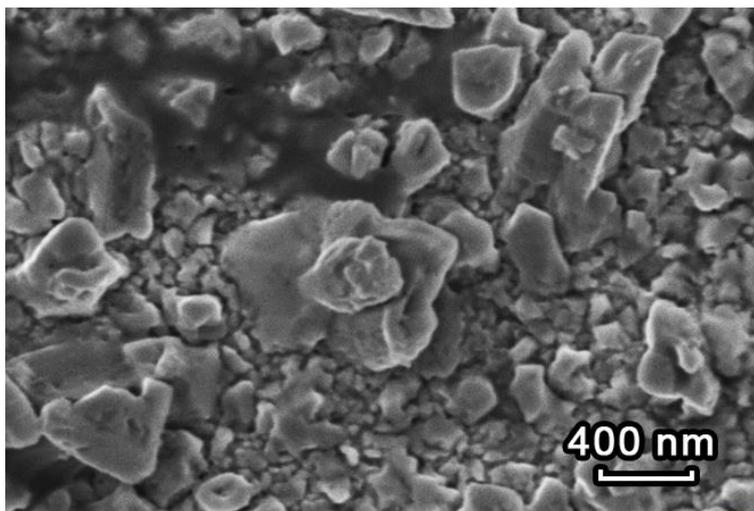


FIGURA 2.6 – Imagem de MEV *ex situ* da superfície do eletrodo de Pb após descarga voltamétrica a 20 mV s^{-1} em Na_2SO_4 1 mol L^{-1} . Eletrodo retirado polarizado da solução, imediatamente seco e levado ao vácuo. Todo procedimento realizado ao ar (FERNANDES, 2012).

A partir dos dados aqui mostrados e, de acordo com as considerações que serão apresentadas adiante, o estudo da cinética do crescimento e da redução do filme de PbSO_4 no sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ será feito do ponto de vista de uma reação de estado sólido. Mecanismos de dissolução/precipitação são importantes na descrição de filmes quando a solubilidade deste apresenta valores consideráveis. Para o sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 mol L^{-1} a solubilidade do PbSO_4 é bastante reduzida, da ordem de $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (PAVLOV, 2011) enquanto que para o sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1 mol L^{-1} é da ordem de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (RAND et al., 2004), valor um pouco maior que o do primeiro sistema devido ao aumento da solubilidade do filme na presença de íons Na^+ (PAVLOV, 2011).

2.2 – Reação de estado sólido

Em uma reação de estado sólido, os ânions, a partir da solução, reagem diretamente com o metal para formar o filme de passivação (ARMSTRONG e HARRISON, 1972). Na área de passivação, os mecanismos de reação de estado sólido são mais estudados que os de dissolução/precipitação. De maneira geral, os modelos propostos para o crescimento dos filmes de passivação podem ser divididos em dois grandes grupos: condições quase estacionárias ou estacionárias

(SATO e HASHIMOTO, 1990); e condições transientes (D'ALKAINE, 2002a). O objetivo deste trabalho é o estudo da cinética da redução e do crescimento do filme em condições transientes. Dessa forma, serão apresentadas, para uma reação de estado sólido, as etapas do crescimento do filme, desde sua nucleação, o crescimento do filme em condições transientes pela injeção de defeitos pontuais recombinantes, as equações do modelo utilizado para análise quantitativa do crescimento e, por fim, o possível fenômeno de ruptura parcial do filme (ruptura parcial do filme em partículas nanométricas).

2.2.1 – Nucleação

Durante o processo inicial do crescimento através de uma reação de estado sólido de um filme de passivação sobre metais, o fenômeno de nucleação pode ou não aparecer. Este mecanismo é válido em sistemas nos quais o metal é altamente insolúvel. A Figura 2.7 (D'ALKAINE et al., 1997) apresenta uma esquematização do crescimento dos núcleos até a formação de um fino filme contínuo. Ao início, devido ao campo elétrico aplicado, ocorre a formação de núcleos (estáveis a partir de um tamanho crítico) por toda a superfície metálica, crescendo em um primeiro momento nas três dimensões (3D). Por se tratar de uma reação de estado sólido, durante a qual a movimentação dos íons metálicos deve necessariamente ocorrer através do filme (devido a sua baixa solubilidade na solução), as linhas de corrente (setas na Figura 2.7) tendem a se concentrar nas bordas do núcleo, por onde a resistividade é menor devido a menor espessura. A não homogeneidade da densidade de corrente faz com que o crescimento 3D passe a um em duas dimensões (2D) rapidamente. O crescimento em 2D prossegue até o choque entre os núcleos e a formação de um filme contínuo.

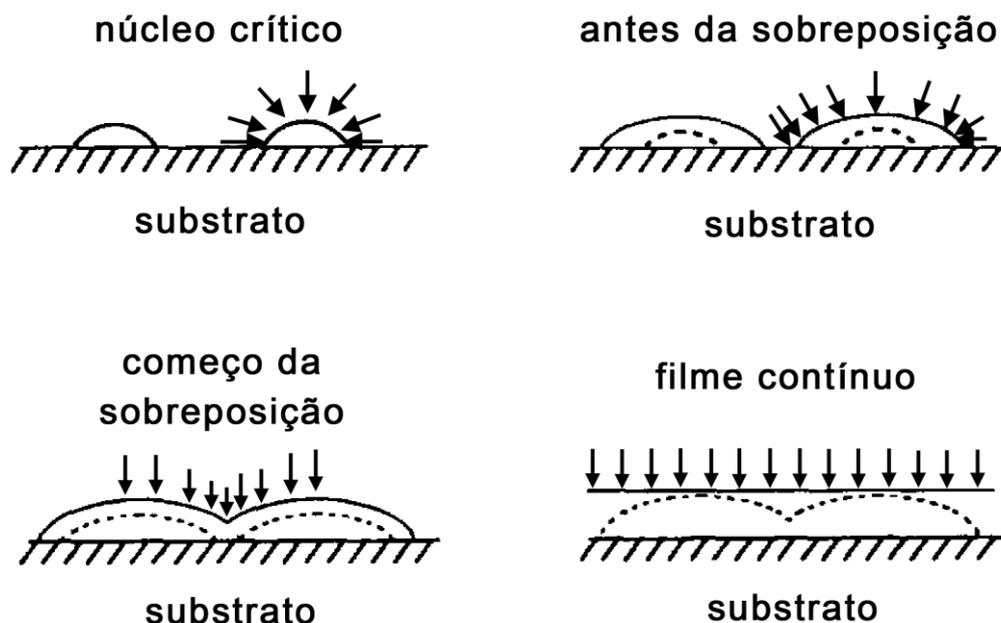


FIGURA 2.7 – Representação esquemática do crescimento de núcleos hemisféricos. A representação leva em conta que o sobrepotencial ôhmico através de cada núcleo gera uma distribuição não homogênea da densidade de corrente sobre a superfície. A distribuição não homogênea é representada pelo número de setas (D'ALKAINE et al., 1997).

Para caracterização do fenômeno de nucleação, FLETCHER (1981) propôs uma técnica voltamétrica que permite detectar a presença dos núcleos. A Figura 2.8 mostra alguns resultados obtidos por FLETCHER (1981). Na Figura 2.8(a), a inversão da voltametria é feita em diferentes potenciais ao início do pico anódico e apresenta uma corrente após a inversão maior que a corrente de ida, mostrando que ainda não houve o choque entre os núcleos e, portanto, a área eletroquimicamente ativa está aumentando. Ao contrário, na Figura 2.8(b) a corrente após a inversão é menor que a de ida, indicando que um filme contínuo já está presente. O campo elétrico através do filme é menor, pois a espessura do filme na volta é maior que na ida, resultando em uma corrente menor através do filme. Em geral, a nucleação não é demonstrada para crescimento de óxidos, pois, como o íon O^{2-} necessário provém da água e se encontra em concentração muito alta, originam-se muitos núcleos, fazendo com que o choque entre os núcleos seja quase que instantâneo com o início do crescimento.

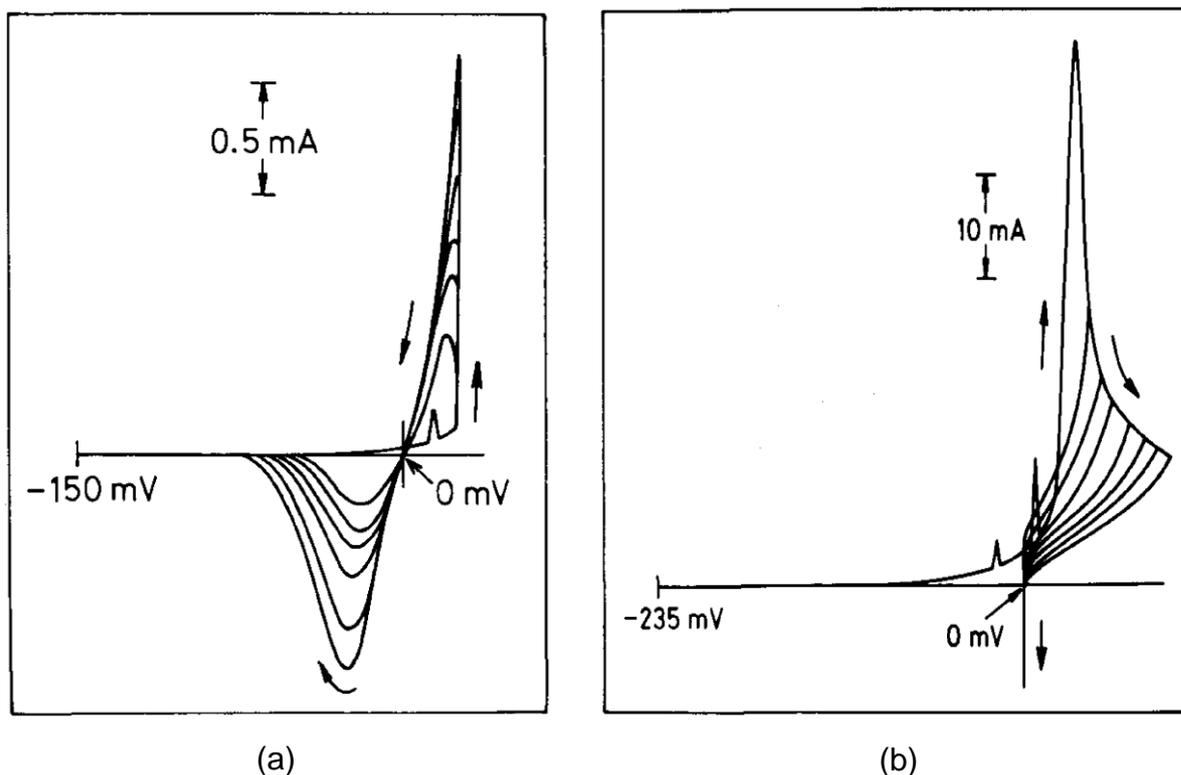


FIGURA 2.8 – Resultados obtidos por FLETCHER (1981) através da técnica voltamétrica para detecção de núcleos durante estágio inicial de crescimento de filmes de passivação. (a) inversão da voltametria antes do choque entre os núcleos (corrente maior após inversão); (b) inversão da voltametria após a formação de um filme contínuo (corrente menor após inversão).

2.2.2 – Crescimento do filme contínuo

São vários os modelos cinéticos de crescimento de filmes de passivação sobre metais (BATTAGLIA e NEWMAN, 1995) (CHEN e CAHAN, 1982) (JANSEN e BECK, 1995) (KIRCHHEIM et al., 1990) (MACDONALD, 2011) (SATO e COHEN, 1964) (VERWEY, 1935) (WHITE et al., 2001). D'ALKAINE discutiu as diferenças básicas entre os vários modelos propostos na literatura, tanto em relação ao mecanismo quanto às etapas determinantes (D'ALKAINE, 1990; D'ALKAINE, 1993; D'ALKAINE et al., 1993).

Dentre os modelos cinéticos, encontra-se o modelo ôhmico, aplicado para condições transientes e utilizado no presente trabalho. O crescimento de filmes sobre metais em soluções em que a dissolução do filme não ocorre ou é muito lenta tem sido satisfatoriamente interpretado através deste modelo (AMARAL et al., 2001) (D'ALKAINE e BOUCHERIT, 1997) (D'ALKAINE, 2002b) (D'ALKAINE et al., 2002)

(D'ALKAINE et al., 2003) (D'ALKAINE et al., 2004) (D'ALKAINE et al., 2012). Pela aplicação de suas equações, mostradas na seção a seguir, é possível calcular a variação da resistividade iônica do filme ρ_f durante transientes galvanostáticos (D'ALKAINE et al., 2003), potenciostáticos (D'ALKAINE e BOUCHERIT, 1997) e voltamétricos (AMARAL et al., 2001) (BILATTO, 2009) (D'ALKAINE et al., 2004) (D'ALKAINE et al., 2012) (FERNANDES, 2012).

De modo geral, a resistividade iônica do filme ρ_f diminui, passa por um mínimo ou patamar e volta a aumentar. Esse comportamento pode ser explicado, conforme esquema proposto na Figura 2.9, pela injeção e recombinação de defeitos pontuais recombinantes (D'ALKAINE et al., 1993). Primeiro, ocorre a injeção de defeitos pontuais no interior do filme na interface filme/solução (vacâncias catiônicas $V_{(c)}$ conforme processo (1)) e metal/filme (íons metálicos em posição intersticial $M^{Z+}_{(i)}$ conforme processo (2)), diminuindo ρ_f , e, portanto, aumentando a densidade de corrente. Esses defeitos movimentam-se devido ao campo elétrico através do filme, conforme indicado pelas setas na Figura 2.9. No início do transiente, a concentração de defeitos é alta nas interfaces onde estão sendo injetados. Com a movimentação dos cátions metálicos $M^{Z+}_{(i)}$ em direção a solução e das vacâncias catiônicas $V_{(c)}$ em direção ao metal, a concentração dos defeitos começa a aumentar no interior do filme, levando à recombinação destes defeitos conforme processo (3). Isso faz com que ρ_f aumente, resultando no pico na voltametria. O processo (4) ocorre geralmente em estágios avançados de crescimento, em condições quase estacionárias (CHAO et al., 1981) (MACDONALD, 2011), quando é grande concentração de vacâncias metálicas $V_{(m)}$. O filme, neste último processo, avança em direção ao metal.

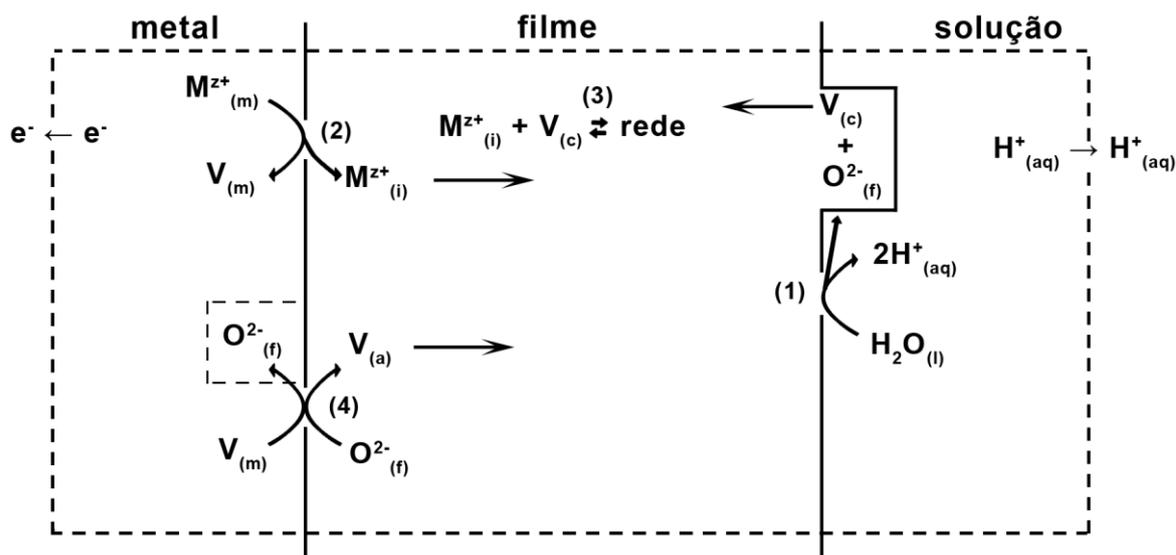


FIGURA 2.9 – Representação esquemática do sistema metal/filme/solução em que ocorre a recombinação de defeitos. $M^{z+}_{(m)}$: cátion metálico na fase metal; $M^{z+}_{(i)}$: cátion metálico em posição intersticial no filme; $V_{(m)}$: vacância metálica na fase metal; $V_{(c)}$: vacância catiônica na sub-rede catiônica do filme; $O^{2-}_{(f)}$: ânion oxigênio na sub-rede aniônica do filme; $V_{(a)}$: vacância aniônica na sub-rede aniônica do filme (BOSCHETO, 2008).

2.2.3 – Equações do modelo utilizado

Encontram-se nesta seção as equações (obtidas a partir do modelo ôhmico) para o modelo cinético de crescimento e redução de filmes de passivação em condições transientes (D'ALKAINE e BOUCHERIT, 1997) (D'ALKAINE et al., 2004) utilizadas para caracterização quantitativa da interface metal/filme e do próprio filme no presente trabalho. O desenvolvimento das equações será feito para o crescimento do filme. Ao final da seção, serão apresentadas as considerações pertinentes para que as equações possam ser aplicadas também à redução.

A variação do potencial interno em um sistema metal/filme aderido/solução está esquematizada na Figura 2.10, na qual foi representado apenas o filme aderido, desconsiderando-se possíveis porções de filme disrupto. Nessa figura são mostradas duas situações: durante crescimento do filme em que o eletrodo está polarizado em um potencial E com uma densidade de corrente i (linha contínua na figura); e a segunda quando o sistema encontra-se em equilíbrio, estando o eletrodo no potencial de Flade E_F , tendo uma corrente nula resultante (linha tracejada na figura).

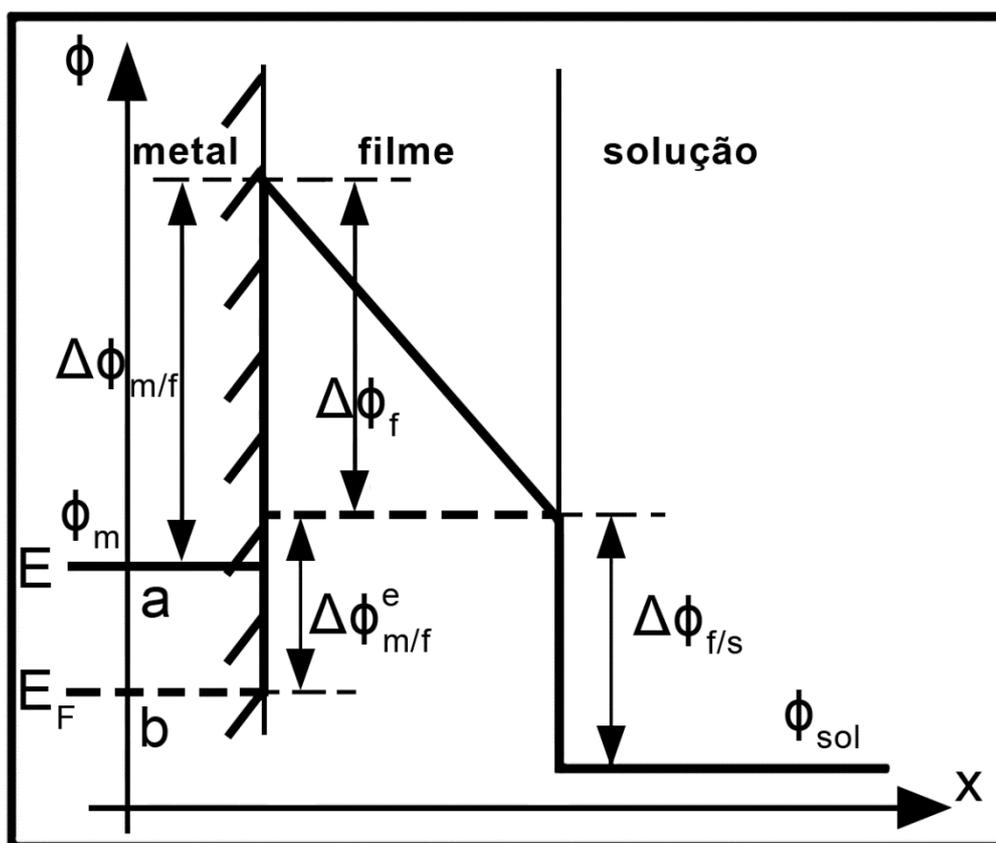


FIGURA 2.10 – Variação do potencial interno nas interfaces do sistema metal/filme aderido/solução. (a) crescimento do filme em um potencial E (linha contínua; $i \neq 0$); (b) sistema em equilíbrio no potencial de Flade E_F (linha tracejada; $i = 0$) (D'ALKAINE et al., 2012).

A queda do potencial E entre o eletrodo de trabalho e o de referência, para condições de uma cobertura uniforme do eletrodo de trabalho pelo filme de passivação e para uma dada densidade de corrente pode ser expressa por (VETTER, 1967):

$$E = \Delta\phi_{m/s} + \Delta\phi_f + \Delta\phi_{f/s} + \Delta\phi_{RE} \quad (2.1)$$

em que $\Delta\phi_{m/f}$, $\Delta\phi_f$ e $\Delta\phi_{f/s}$ são, respectivamente, a diferença de potencial interno na interface metal/filme, no filme e na interface filme/solução. $\Delta\phi_{RE}$ é a diferença de potencial interno relacionada com o eletrodo de referência, incluindo algum potencial de junção.

Para o caso de uma densidade de corrente nula, a Equação 2.1 torna-se:

$$E_F = \Delta\phi_{m/f}^e + \Delta\phi_{f/s}^e + \Delta\phi_{RE} \quad (2.2)$$

na qual o sobrescrito “e” indica a condição de densidade de corrente nula (equilíbrio), quando o potencial interno através do filme é zero. E_F é o potencial de Flade, o potencial para uma densidade de corrente nula (VETTER, 1967).

Três sobrepotenciais podem ser definidos: sobrepotencial na interface metal/filme $\eta_{m/f}$, sobrepotencial no filme η_f e sobrepotencial na interface filme/solução $\eta_{f/s}$. Esses sobrepotenciais podem ser definidos de forma geral para a interface j por:

$$\eta_j = \Delta\phi_j(i) - \Delta\phi_j(i=0) \quad (2.3)$$

em que $\Delta\phi_j(i)$ é a diferença de potencial interna quando o sistema não está no equilíbrio (densidade de corrente diferente de zero) e $\Delta\phi_j^e(i=0)$ é a diferença de potencial interna quando o sistema está no equilíbrio (densidade de corrente igual a zero).

Para um sistema no qual a dissolução do filme é insignificante e, de acordo com GERISCHER (1989), quando o pH da superfície para um óxido é mantido em um valor constante (no presente caso é a concentração do íon SO_4^{2-}), $\Delta\phi_{f/s}$ e $\Delta\phi_{f/s}^e$ podem ser considerados constantes. Portanto, subtraindo a Equação 2.2 da 2.1, para um sistema no qual o filme não se dissolve na solução, obtém-se:

$$E = \eta_{m/f} + \eta_f + E_F \quad (2.4)$$

em que o termo $\eta_{f/s}$, devido ao seu valor constante, foi incorporado a E_F .

A relação entre uma densidade de corrente i e o sobrepotencial na interface metal/filme é dada pela expressão geral:

$$i = i_{m/f}^0 \{ \exp(\alpha_a f \eta_{m/f}) - \exp[-(\alpha_c f \eta_{m/f})] \} \quad (2.5)$$

na qual $i_{m/f}^0$ é a densidade de corrente para $\eta_{m/f}$ igual a zero, f é F/RT , e α_a e α_c são o coeficiente de transferência anódico e catódico os quais devem dar:

$$\alpha_a + \alpha_c = z \quad (2.6)$$

sendo z é carga do íon metálico no filme.

A partir da Equação 2.5 é impossível obter uma expressão analítica para $\eta_{m/f}$ como uma função de i para ser utilizada na Equação 2.4. Como resultados voltamétricos durante crescimento de um filme sobre o metal dão um pico ou um platô, tem-se:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E_p} = 0 \quad (2.7)$$

em que E_p é o potencial no pico ou em algum lugar no platô. Dessa forma, no potencial de pico ou platô de uma voltametria é válida a seguinte função:

$$\left(\frac{\partial \eta_{m/f}}{\partial t}\right)_{E_p} = \left(\frac{\partial \eta_{m/f}}{\partial i}\right)_{E_p} \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E_p} \left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{E_p} = \left(\frac{\partial \eta_{m/f}}{\partial i}\right)_{E_p} \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E_p} v = 0 \quad (2.8)$$

na qual t é o tempo a partir do início da varredura e v é a velocidade de varredura.

Assim sendo, no potencial de pico, a partir das Equações 2.8 e 2.4 tem-se:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{E_p} = v = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial t}\right)_{E_p} \quad (2.9)$$

Sendo V_f o volume por unidade de carga e q_f a densidade de carga relacionada ao crescimento do filme, a espessura do filme ℓ é dada por:

$$\ell = V_f q_f \quad (2.10)$$

em que ℓ corresponde a um valor real se o filme apresentar uma espessura constante. Isso é válido para condições transientes quando filmes de passivação amorfos muito finos estão crescendo sob o controle, apenas, de altos campos

elétricos. Filmes apresentam uma espessura variável quando o efeito de gradientes de concentração torna-se tão importante quanto o do campo elétrico.

O valor de q_f pode ser calculado por:

$$q_f = q_0 + q_{volt} = q_0 + \frac{1}{v} \int_{E_i}^E i_a dE \quad (2.11)$$

sendo q_0 a densidade de carga relacionada com a quantidade de filme inicialmente presente sobre o metal ao início do crescimento voltamétrico, e q_{volt} a densidade de carga do filme que cresceu durante o experimento voltamétrico. E_i é o potencial inicial (no qual o filme nanométrico referente a q_0 se forma), E é o potencial atingido e i_a é a componente anódica da densidade de corrente.

Sob condições de alto campo, a carga dentro do filme pode ser desconsiderada quando comparada com as cargas nas interfaces metal/filme e filme/solução, as quais originam a principal componente do campo. Isso significa que o campo dentro do filme (\hat{E}) pode ser considerado independente da posição dentro do filme. Portanto, para o pico ou platô, utilizando-se as Equações 2.9 e 2.10 e levando em conta a linearidade do potencial interno com a posição dentro do filme, chega-se a:

$$\hat{E}_{E_p} = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial \ell} \right)_{E_p} = \frac{\eta_{f,p}}{V_f q_{f,p}} = \frac{(\partial \eta_f / \partial t)_{E_p}}{(\partial \ell / \partial t)_{E_p}} = \frac{v}{V_f i_p} \quad (2.12)$$

sendo i_p a densidade de corrente no potencial de pico ou platô. Essa equação foi derivada previamente em maiores detalhes por D'ALKAINE e SANTANNA (1998).

Dessa forma, a partir da Equação 2.12, para condições transientes no pico ou platô durante crescimento voltamétrico de um filme sobre uma superfície metálica, tem-se:

$$\eta_{f,p} = \frac{v}{i_p} q_{f,p} \quad (2.13)$$

A partir de voltametrias em diferentes valores de v , q_p e i_p , é possível calcular o sobrepotencial do filme no pico $\eta_{f,p}$ para cada velocidade de varredura.

Como o potencial de pico E_p para cada valor de v pode ser experimentalmente determinado, calculando $\eta_{f,p}$ para diferentes v (Equação 2.13), a correção ôhmica do filme pode ser aplicada a E_p nas diferentes v . Como consequência, é possível representar o logaritmo natural da densidade de corrente no pico $\ln i_p$ versus o potencial de pico corrigido para a queda ôhmica através do filme ($E_p - \eta_{f,p}$), como é feito normalmente para reações eletroquímicas em solução quando há uma queda ôhmica, mesmo o presente trabalho tratando-se de uma reação de estado sólido. A representação de $\ln i$ versus $(E - \eta_f)$ deve corresponder à Equação 2.5, pois essa representação é válida para todo o transiente. Se tudo isso estiver correto, deve haver, como em qualquer representação de Tafel, uma região linear com inclinação α_a (para o caso do crescimento) para valores razoavelmente positivos de $\eta_{m/f}$ (no qual a reação inversa é desprezível), partindo para $-\infty$ quando $\eta_{m/f}$ tende a zero. Isso acontece quando E torna-se E_F . Pela extrapolação da região linear até E_F é possível determinar $i_{m/f}^0$.

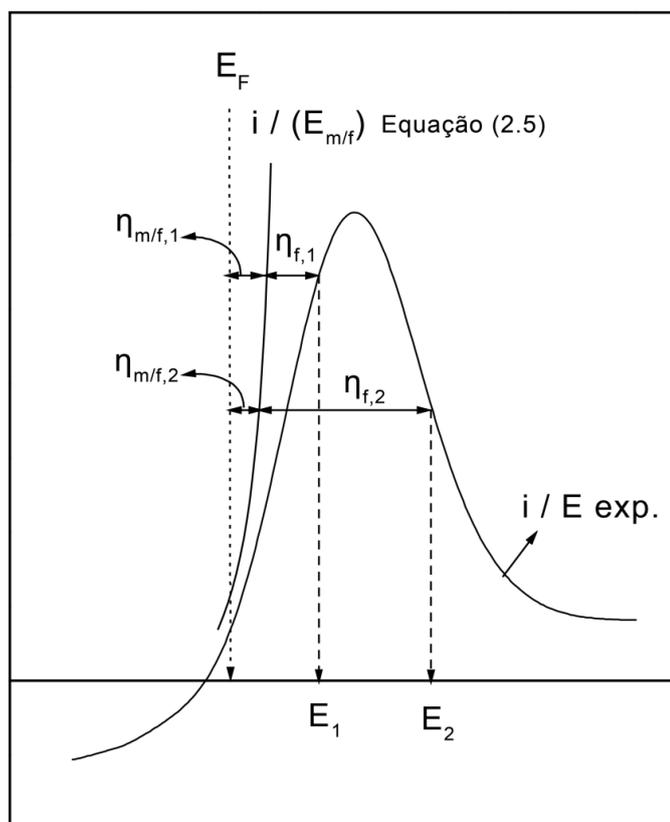


FIGURA 2.11 – Representação esquemática de resultados voltamétricos i/E junto com uma representação esquemática da Equação 2.5. O potencial de Flade também foi indicado. Para alguns valores de E e suas respectivas i , os valores de $\eta_{m/f}$ e η_f correspondentes estão representados (D'ALKAINE et al., 2004).

Por fim, pela diferença de potencial entre a curva calculada $i/(E - \eta_f)$ e as curvas voltamétricas experimentais i/E , é possível determinar η_f para qualquer ponto do transiente voltamétrico. Para esclarecer, a Figura 2.11 apresenta uma curva voltamétrica típica i/E junto com uma representação esquemática da Equação 2.5 ($i/(E - \eta_f)$), também indicando o potencial de Flade. Para alguns valores de potencial E e para a densidade de corrente i correspondente, estão indicados os respectivos valores de $\eta_{m/f}$ e η_f .

No caso do modelo ôhmico, a relação entre i e η_f , mesmo para altos campos, pode ser dada por:

$$\eta_f = V_f \rho_f q_f i \quad (2.14)$$

em que ρ_f é a resistividade iônica específica média do filme.

Portanto, a partir do cálculo de η_f para cada potencial de cada voltametria (conforme mostrado na Figura 2.11), é possível determinar ρ_f e sua variação com E e v durante o transiente voltamétrico.

Para estudar a reação de redução, é conveniente crescer sempre o mesmo filme (voltamétrica + potenciostaticamente) antes de cada medida para assim chegar à mesma densidade de carga antes da redução. Feito isso, é possível então aplicar as equações e considerações mostradas anteriormente para o crescimento do filme. No entanto, para o pico de redução, quando a corrente chega ao pico, o filme através do qual a densidade de corrente está passando é o filme remanescente no pico catódico, referente à densidade de carga remanescente catódica $q_{p,rema,c}$, conforme esquematizado na Figura 2.12. É este valor de $q_{p,rema,c}$, juntamente com os correspondentes valores de velocidade de varredura catódica v_c e de densidade de corrente de pico catódica $i_{p,c}$ que devem agora ser utilizados na Equação 2.13. Se o potencial de pico $E_{p,c}$ é corrigido para o sobrepotencial do filme remanescente de pico catódico $\eta_{f,p,rema,c}$ através do filme no pico catódico, deve-se obter uma relação de Tafel ($\ln i_p$ versus $(E_{p,c} - \eta_{f,p,rema,c})$) da redução de estado sólido na correspondente interface metal/filme. Demais considerações são as mesmas apresentadas para o crescimento, como por exemplo, o cálculo da resistividade iônica durante o transiente.

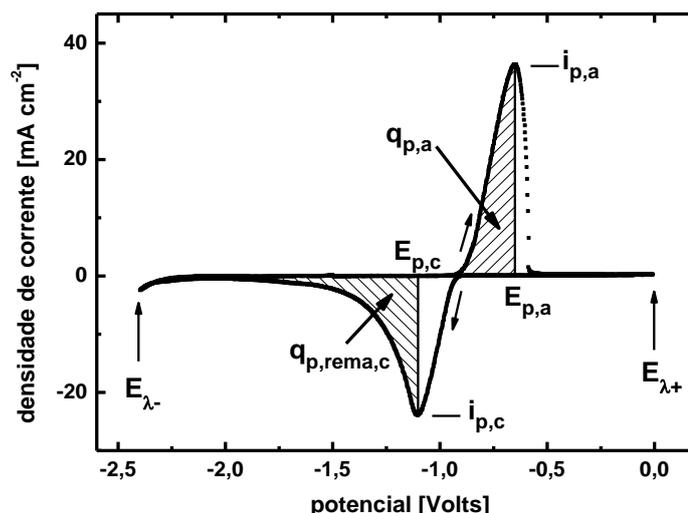


FIGURA 2.12 – Curvas voltamétricas anódica e catódica com os diferentes parâmetros utilizados. $E_{\lambda+}$: potencial máximo de varredura; $E_{\lambda-}$: potencial mínimo de varredura; $E_{p,a}$: potencial de pico anódico; $i_{p,a}$: densidade de corrente de pico anódica; $q_{p,a}$: densidade de carga de pico anódica; $E_{p,c}$: potencial de pico catódico; $i_{p,c}$: densidade de corrente de pico catódica; $q_{p,rema,c}$: densidade de carga de pico remanescente catódica.

2.2.4 – Dirupção parcial do filme de passivação

Segundo D'ALKAINE et al. (2007), a dirupção é entendida como a possível ruptura parcial de uma determinada fase de um filme em partículas muito pequenas enquanto a outra parte permanece aderida ao metal. De acordo com esse conceito, um filme contínuo crescido eletroquimicamente sobre metais pode tornar-se dirupto após a formação de apenas algumas monocamadas. Essa dirupção pode ser graças à interrupção do campo elétrico de formação (após crescimentos galvanostáticos, voltamétricos ou potencioestático), à redução do campo elétrico durante crescimentos potencioestático (muito comum em corrosão atmosférica), ou às tensões ocorrendo durante o processo de redução do filme (muito comum em baterias), tornando parcialmente irreversível o processo total de formação redução para os três casos. Vale destacar que estudos nesse sentido envolvem soluções nas quais os filmes são praticamente insolúveis na solução de trabalho. Tais estudos requerem soluções que tenham apenas o papel de condutoras de corrente. Além disso, a dissolução do filme geraria complicações desnecessárias aos resultados experimentais.

Para o aumento da espessura de um filme de passivação de algumas monocamadas, é necessária a aplicação de altos campos elétricos para movimentação dos íons. Esses campos estabilizam os filmes através de forças de eletrostrição (SATO e OKAMOTO, 1981). Quando estes altos campos são reduzidos, invertidos ou interrompidos, o fato de, em geral, o volume molar dos filmes serem maiores que dos metais, faz com que as forças de ruptura se tornem maiores que as de eletrostrição (D'ALKAINE e PRATTA, 2006). O filme pode então tornar-se parcialmente dirupto, dando origem a filmes externos diruptos que permanecem ligados ao filme aderido por forças de tensão superficial, conforme esquematizado na Figura 2.13. O filme remanescente aderido fica aderido à superfície do metal porque sempre existe uma diferença de potencial interna em qualquer interface metal/filme/solução. Essa diferença de potencial produz um campo elétrico remanescente dentro do filme aderido o que o estabiliza através de forças de eletrostrição.

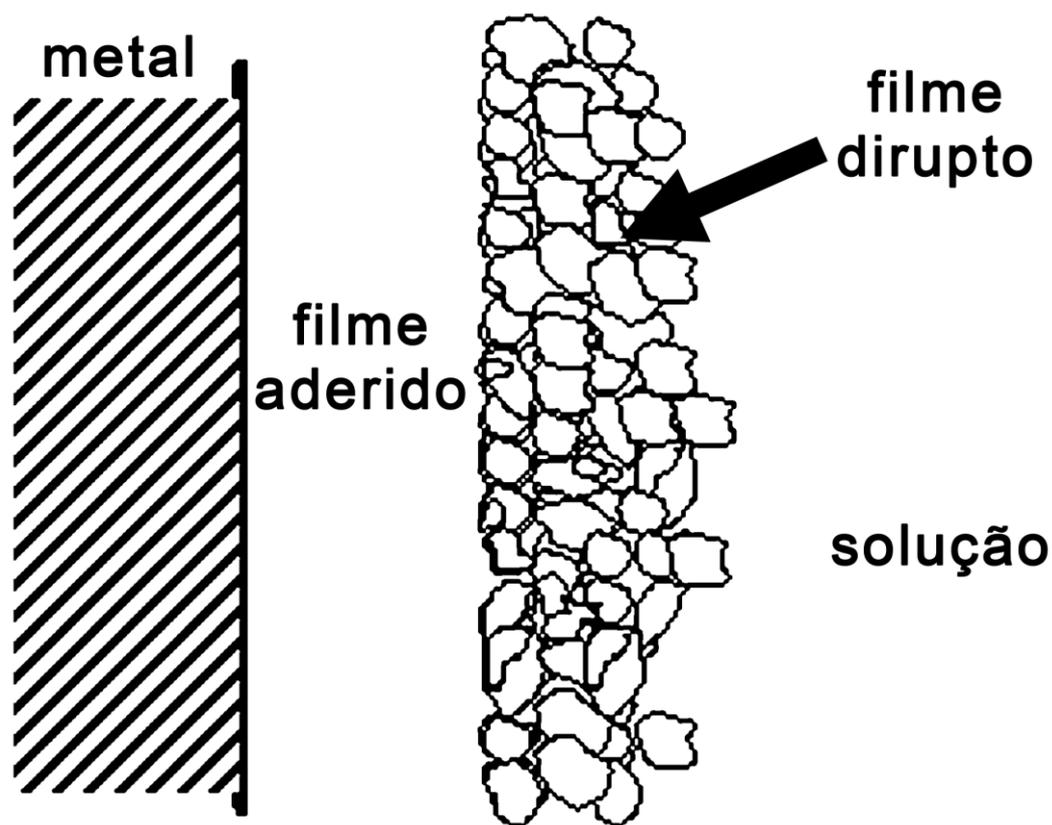


FIGURA 2.13 – Representação esquemática das interfaces metal/filme/solução de um filme parcialmente dirupto mostrando também o filme aderido remanescente (D'ALKAINE et al., 2007).

A dirupção parcial produz partículas diruptas muito finas (possivelmente da ordem nanométrica). O fato de essas partículas terem altas curvaturas superficiais dá origem a altos potenciais químicos. Isso faz com que as partículas se recristalizem mesmo em soluções nas quais o filme é altamente insolúvel (D'ALKAINE et al., 2007).

Um importante aspecto a ser destacado é que o filme aderido pode ser sujeito a campos elétricos orientados, o que possibilita sua redução por uma reação de estado sólido. Por outro lado, devido à impossibilidade de se aplicar um campo elétrico orientado através das partículas do filme dirupto (corrente tende a passar através da solução por entre as partículas), tal filme não pode ser reduzido voltamétrica ou galvanostaticamente através de uma reação de estado sólido. Para reduzi-lo, as partículas devem se dissolver na solução entre elas e os íons metálicos difundirem e alcançarem a superfície metálica através de um processo de dissolução/precipitação, no qual se tornarão reduzidos (D'ALKAINE et al., 2007).

Vários são os fatos experimentais que assinalam a existência do fenômeno de dirupção em sistemas nos quais os íons metálicos são altamente insolúveis e, portanto, nos quais a dissolução dos filmes diruptos é impossível, mesmo quando eles podem se recristalizar lentamente, graças ao pequeno tamanho inicial das partículas. Uma demonstração da dirupção foi feita utilizando-se Fe em meios alcalinos através da combinação de voltametrias cíclicas e medidas elipsométricas (ALBANI et al., 1986). Neste caso, quando as medidas são feitas em potenciais anódicos em relação ao pico de oxidação, apresentam-se dois filmes. Um interno com constante dielétrica próxima ao de um óxido de ferro, e um externo com constante dielétrica próxima a da água, porém menor. Por outro lado, quando as medidas são feitas em potenciais catódicos em relação ao pico de redução, observa-se apenas o filme externo. Quando o filme interno é detectado, apresenta sempre na mesma espessura. O filme externo, porém, aumenta de espessura com o aumento do número de voltamogramas cíclicos. Fica claro que o filme interno é o filme aderido e o externo, o dirupto.

Outro fato experimental que aponta a existência da dirupção é que geralmente as densidades de carga de crescimento são maiores que as catódicas, referentes ao processo de redução, conforme observado em trabalhos anteriores (BILATTO, 2009) (D'ALKAINE e PRATTA, 2006) (D'ALKAINE et al., 2007) (D'ALKAINE et al., 2012) (FERNANDES, 2006) (PRATTA, 2007). A diferença entre

as densidades de carga está relacionada com o filme disrupto, através do qual um alto campo elétrico orientado não pode ser aplicado, portanto, ele não pode ser reduzido diretamente através de uma reação de estado sólido. Sua redução deve ocorrer por um mecanismo de dissolução/precipitação. Devido à baixa solubilidade do filme de passivação nas soluções dos sistemas estudados, esse mecanismo necessita de maiores intervalos de tempo para ocorrer, quando comparado a medidas voltamétricas. Isso explica, por exemplo, o porquê das baterias de chumbo/ácido necessitarem de um maior tempo de carga quando comparado ao tempo de descarga (aplicando-se a mesma corrente).

3 – Objetivos

O objetivo central deste trabalho é o estudo da cinética do crescimento e da redução do filme de passivação de PbSO_4 sobre Pb em solução de Na_2SO_4 em condições transientes de um ponto de vista qualitativo e quantitativo.

O fato de a reprodutibilidade depender tanto da área eletroquimicamente ativa, quanto do nível de deformação que condicionará o grau de reatividade da mesma, ao se trabalhar com um metal mole como o chumbo, a reprodutibilidade é um importante fator a ser levado em conta para realização das medidas. Para permitir análises quantitativas mais precisas, a melhora da reprodutibilidade nas medidas voltamétricas foi um dos objetivos.

Buscar-se-á demonstrar a nucleação no estágio inicial de crescimento do filme e aportar dados sobre o fenômeno de dirupção para o sistema $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$.

Tanto para o crescimento quanto para a redução do filme de PbSO_4 , do ponto de vista de uma reação de estado sólido, será aplicado o modelo cinético de crescimento e redução de filmes de passivação em condições transientes para analisar como a resistividade iônica varia durante o pico voltamétrico. Para a interface Pb/PbSO_4 será determinada a relação de Tafel e assim quantificados parâmetros como o potencial de Flade E_F , o coeficiente de transferência α e a densidade de corrente de troca $i_{\text{Pb}/\text{PbSO}_4}^0$. A partir de todos esses dados, serão propostos mecanismos para o crescimento e a redução, avaliando se diferem ou não de outros trabalhos envolvendo reações de estado sólido em filmes de passivação.

Por fim, será testado o efeito do potencial interno da solução de Na_2SO_4 na estabilidade do filme de PbSO_4 , analisando sua influência no processo de dirupção parcial do filme. Para este estudo, foi necessário o desenvolvimento de um método para transferência do eletrodo de trabalho de forma reprodutível entre soluções de diferentes concentrações.

4 – Materiais e métodos

Neste capítulo, serão apresentados os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento dessa dissertação com o objetivo de facilitar o entendimento e permitir a reprodução dos experimentos.

Na apresentação dos materiais, será mostrada a esquematização do eletrodo de trabalho, eletrodo de referência, contra eletrodo, quarto eletrodo e a célula eletroquímica, dando ênfase à preparação do eletrodo de trabalho e ao tratamento térmico que foi realizado na amostra de chumbo utilizada em sua confecção. Alguns parâmetros utilizados serão assinalados em uma voltametria típica do presente trabalho com o objetivo de esclarecer alguns termos muito utilizados no decorrer da dissertação. Outros parâmetros necessários serão explicados conforme apareçam no texto.

Também se dará ênfase essencialmente à metodologia utilizada para obtenção de reprodutibilidade nas medidas voltamétricas, discutindo como a adição de uma etapa de polimento químico, prévia à estabilização voltamétrica/potenciostática (pré-tratamento) do eletrodo de trabalho, melhorou a reprodutibilidade e permitiu análises quantitativas mais precisas. Também será apresentado um método para transferência do eletrodo de trabalho entre soluções sem que a estabilidade obtida após o pré-tratamento seja perdida, método este que garantiu a reprodutibilidade nas medidas e, assim, permitiu o estudo do efeito do potencial interno da solução na estabilidade do filme.

4.1 – Materiais

4.1.1 – Eletrodos de trabalho

O chumbo utilizado para confecção dos eletrodos de trabalho foi chumbo secundário com pureza de 99,9 % fornecido pela Tamarana Metais Ltda. As impurezas presentes no material tendem a se concentrar em regiões centrais do metal durante o processo de produção, devido ao resfriamento que ocorre de forma não controlada de fora para dentro da peça metálica. Estas impurezas e possíveis tensões do chumbo acabam por interferir nas medidas voltamétricas. Assim sendo, com o objetivo de homogeneizar o chumbo através da dispersão das impurezas e

eliminação das tensões, fez-se um tratamento térmico para recristalização do metal. A temperatura de recristalização do chumbo é $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ASKELAND et al., 2010), ou seja, à temperatura ambiente já se recristaliza. Para acelerar e garantir o processo, o tratamento consistiu em manter o metal dentro de uma cápsula de vidro sob vácuo a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ em estufa por 10 dias. Vale destacar que as amostras foram devidamente cortadas e furadas para colocação de uma haste de latão antes do tratamento térmico. Dessa forma, após o tratamento, durante a montagem do eletrodo de trabalho, o chumbo não passou por nenhuma deformação que pudesse interferir nas medidas eletroquímicas.

Para análise do resultado do tratamento, fez-se a comparação das micrografias dos contornos de grão de uma amostra de chumbo sem tratamento térmico, mostradas nas Figuras 4.1 e 4.2, e com tratamento térmico, Figuras 4.3 e 4.4. Para revelação dos contornos de grão, ambas as amostras foram polidas até lixa 600 e alumina $1\text{ }\mu\text{m}$ e então atacadas de 2 a 5 minutos em uma solução glicerol:ácido acético glacial:ácido nítrico - 4:1:1 a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, intercalando etapas de polimento em alumina e ataque químico, conforme método descrito por VANDER VOORT (1998). Cerca de 5 etapas de polimento em alumina e ataque químico foram necessárias para obtenção de resultados satisfatórios. Antes da visualização em microscópio, as amostras foram lavadas com água e secas com papel absorvente.

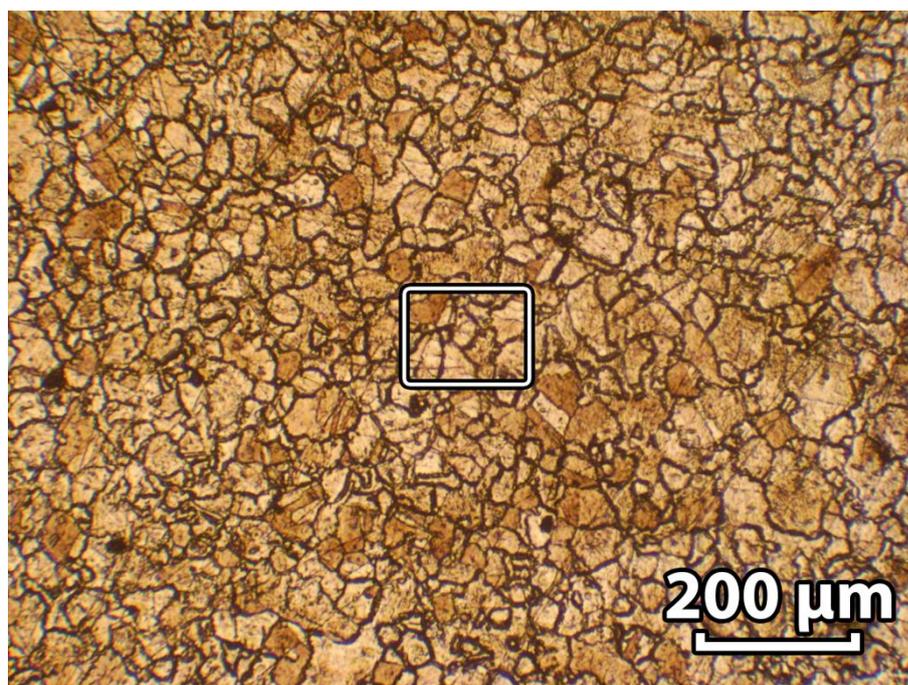


FIGURA 4.1 – Micrografia dos contornos de grão do chumbo sem tratamento térmico. Região assinalada na figura encontra-se amplificada na Figura 4.2.

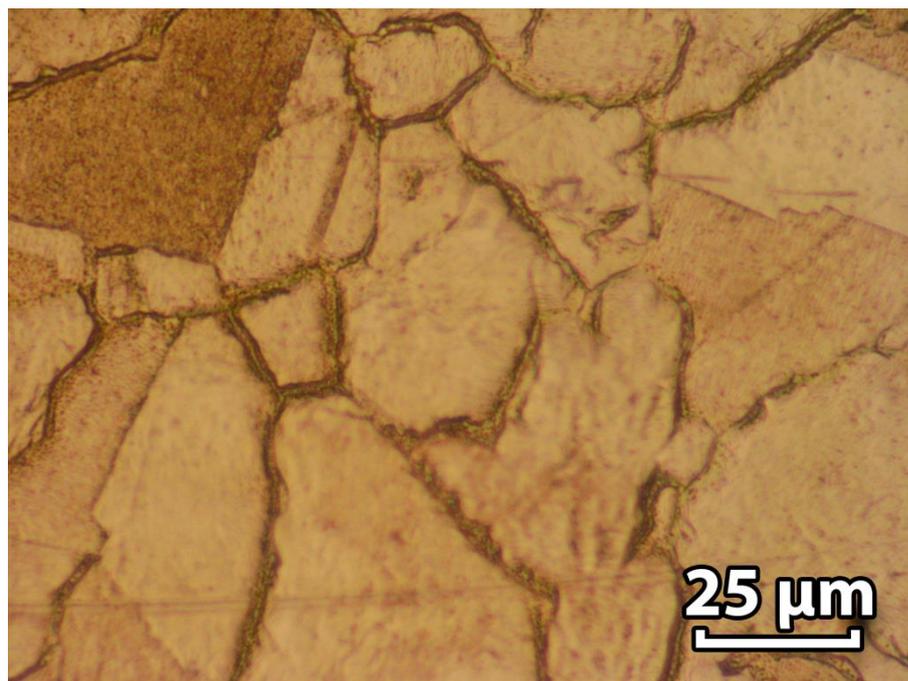


FIGURA 4.2 – Detalhe assinalado na Figura 4.1. Micrografia dos contornos de grão do chumbo sem tratamento térmico.

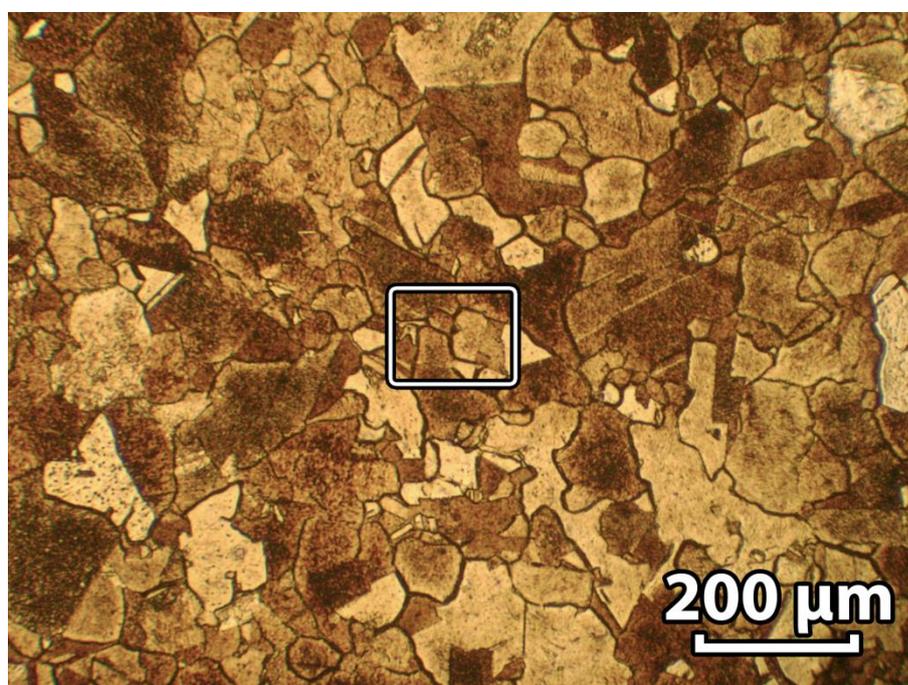


FIGURA 4.3 – Micrografia dos contornos de grão do chumbo após tratamento térmico a 60°C por 10 dias sob vácuo. Região assinalada na figura encontra-se amplificada na Figura 4.4.

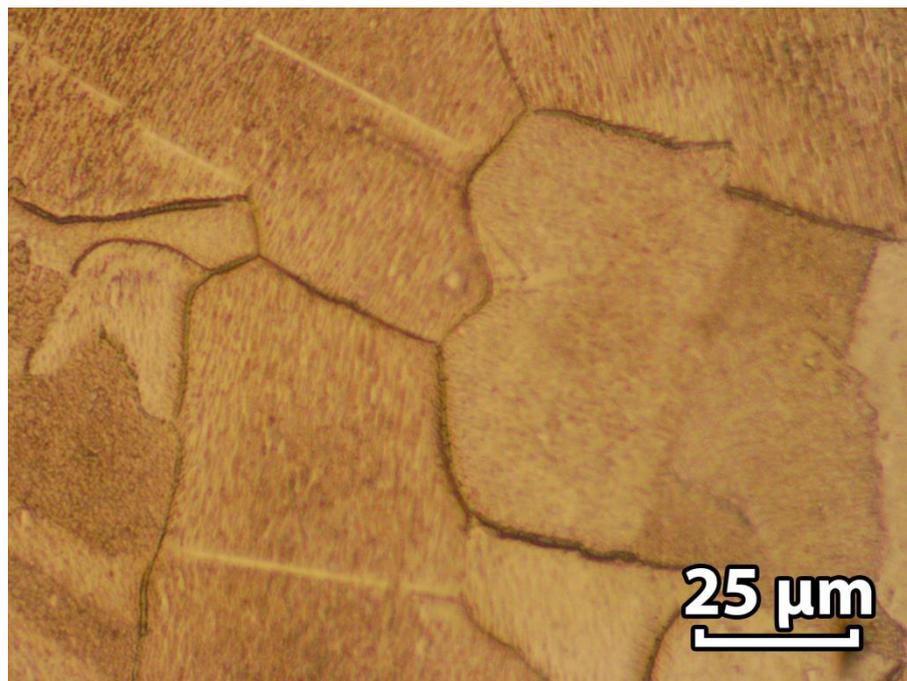


FIGURA 4.4 – Detalhe assinalado na Figura 4.3. Micrografia dos contornos de grão do chumbo após tratamento térmico a 60°C por 10 dias sob vácuo. Após ataque, lavagem com água e secagem com papel absorvente.

Observa-se que o tratamento surtiu efeito sobre o tamanho dos grãos, ficando maiores com o tratamento térmico, e também sobre os contornos de grão, ficando estes mais definidos. Impurezas localizadas não são notadas em nenhum dos casos.

Uma vez feito o tratamento, o chumbo foi embutido, com uma haste de latão como contato elétrico, em resina epóxi de cura lenta DER 331, utilizando como endurecedor o agente de cura DEH 24, nas proporções em massa 30:1, respectivamente. A resina foi aquecida a 80 °C até total eliminação das bolhas antes da mistura com o endurecedor. Na Figura 4.5 encontram-se a visão em corte do eletrodo de trabalho e uma imagem do eletrodo terminado.

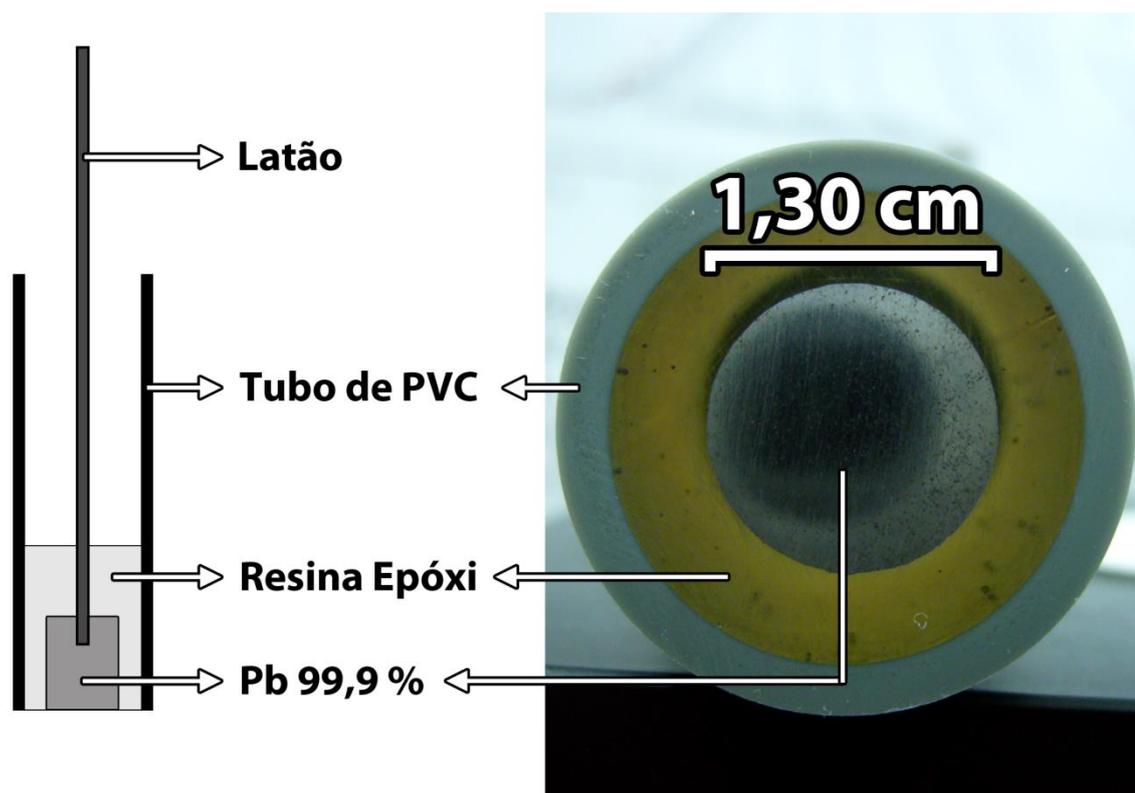


FIGURA 4.5 – Visão em corte do eletrodo de trabalho e imagem do eletrodo terminado.

4.1.2 – Eletrodo de referência, contra eletrodo e quarto eletrodo

O eletrodo de referência utilizado foi de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e encontra-se esquematizado na Figura 4.6. O potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio E_{EPH} é de $+0,675 \text{ V}$. Foram confeccionados dois eletrodos de referência para se ter controle sobre possíveis variações de potencial. Antes de cada medida eletroquímica, media-se a diferença de potencial entre ambos os eletrodos.

O contra eletrodo e o quarto eletrodo foram de platina e possuíam a mesma construção. O esquema encontra-se na Figura 4.7. O quarto eletrodo foi utilizado para mergulhar e retirar o eletrodo de trabalho polarizado da solução e assim garantir que este fosse inserido na solução já com o potencial desejado e evitar picos de corrente durante polarização e despolarização da célula eletroquímica.

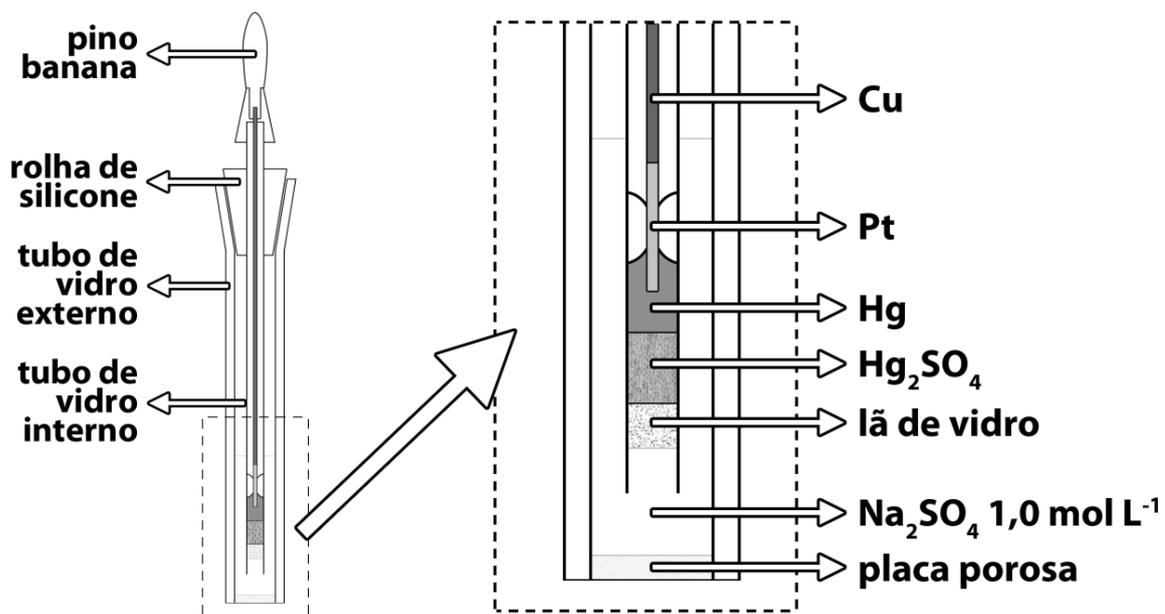


FIGURA 4.6 – Esquematização em corte do eletrodo de referência Hg/Hg₂SO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

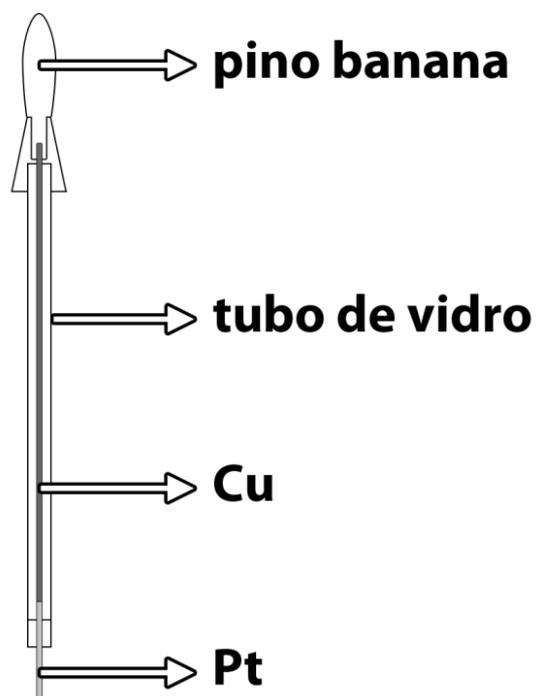


FIGURA 4.7 – Esquematização em corte do contra eletrodo e quarto eletrodo.

4.1.3 – Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada nas medidas encontra-se esquematizada na Figura 4.8. Era formada pelo eletrodo de trabalho, eletrodo de referência, contra eletrodo, quarto eletrodo e borbulhador de nitrogênio. O borbulhador encontra-se esquematizado na Figura 4.9. Previamente às medidas eletroquímicas, a solução era desoxigenada, borbulhando-se por 1 h nitrogênio gasoso através da solução, utilizando a saída 1 do borbulhador. Durante as medidas, utilizava-se a saída 2 para manter saturada de N_2 a atmosfera acima da solução e assim evitar a dissolução de O_2 .

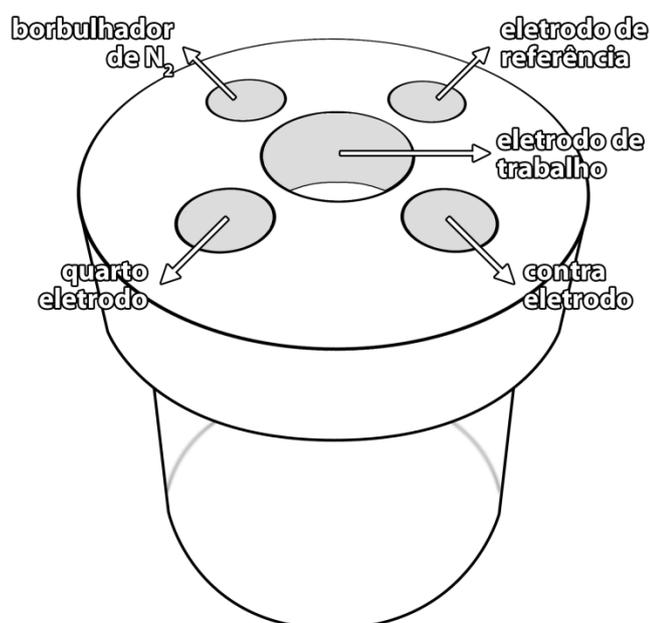


FIGURA 4.8 – Esquematização da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

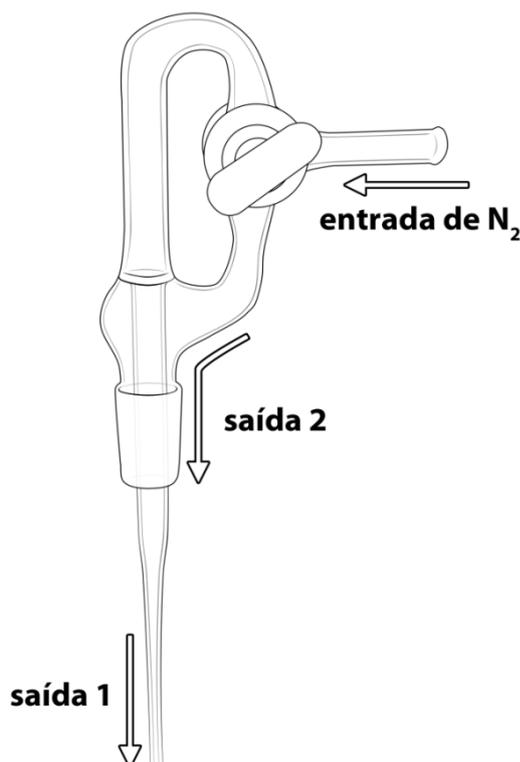


FIGURA 4.9 – Esquematização do borbulhador utilizado. Saída 1 utilizada para desoxigenar a solução. Saída 2 utilizada para manter saturada de N_2 a atmosfera acima da solução.

4.1.4 – Soluções

As soluções utilizadas foram todas feitas utilizando-se Na_2SO_4 anidro PA ACS da marca Quemis com pureza mínima de 99%. Em todas as medidas voltamétricas utilizou-se solução de Na_2SO_4 com concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com exceção do “Estudo do efeito do potencial interno da solução de Na_2SO_4 na estabilidade do filme de $PbSO_4$ ” (Seção 5.2.3), no qual as concentrações utilizadas foram de 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; e $1,4 \text{ mol L}^{-1}$.

4.1.5 – Equipamentos

Os equipamentos utilizados nas medidas voltamétricas foram um bipotenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 366A, uma rampa potencioestática EG&G PARC modelo 175, um coulômetro EG&G PAR 375 e um osciloscópio Nicolet modelo 310 para registro.

4.1.6 – Parâmetros das medidas voltamétricas

A Figura 4.10 apresenta uma voltametria típica da oxidação/redução de Pb em Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo parâmetros que serão utilizados na discussão das medidas voltamétricas no decorrer da dissertação. Os parâmetros são:

- **E_{trat} – Potencial de tratamento:** Potencial suficientemente catódico no qual o eletrodo é mantido entre as medidas para recuperação da superfície.
- **E_i – Potencial inicial:** Potencial no qual o eletrodo é mantido até atingir sempre uma densidade de corrente pré-determinada para se garantir uma mesma condição inicial. É neste potencial que ocorre o crescimento de um fino filme nanométrico contínuo.
- **$E_{\lambda+}$ – Potencial máximo de varredura.**
- **$E_{\lambda-}$ – Potencial mínimo de varredura.**
- **q_a – Densidade de carga anódica.** Densidade de carga de formação. Referente ao filme que foi formado até determinado ponto do transiente.
- **q_c – Densidade de carga catódica.** Densidade de carga de redução. Referente ao filme que foi reduzido até determinado ponto do transiente.
- **$q_{\text{rema,c}}$ – Densidade de carga remanescente catódica.** Densidade de carga referente ao filme contínuo ainda aderido ao metal.

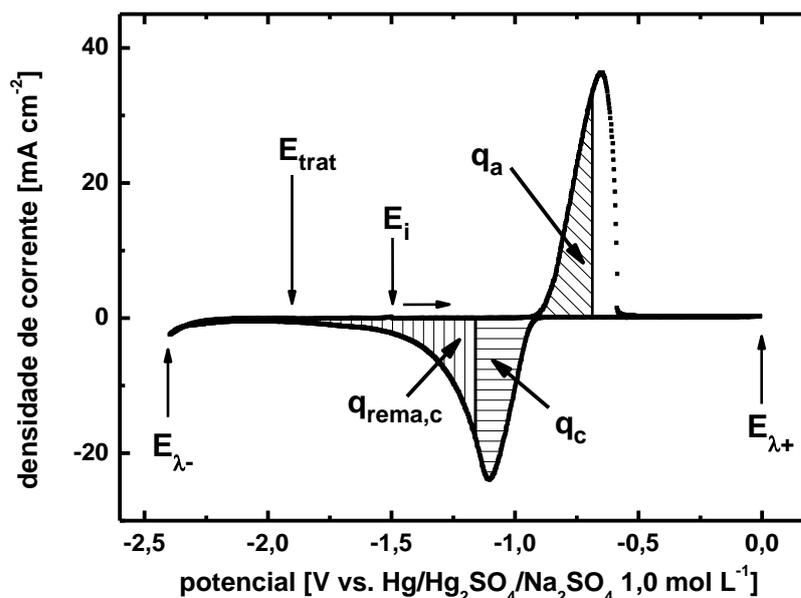


FIGURA 4.10 - Voltametria típica da oxidação/redução de Pb em Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo os principais parâmetros que serão utilizados na discussão das medidas voltamétricas. E_{trat} : potencial de tratamento; E_i : potencial inicial; $E_{\lambda+}$: potencial máximo de varredura; $E_{\lambda-}$: potencial mínimo de varredura; q_a : densidade de carga anódica; q_c : densidade de carga catódica. $q_{\text{rema,c}}$: densidade de carga remanescente catódica.

Outros parâmetros serão usados no decorrer do trabalho. Eles serão explicados conforme apareçam na dissertação.

4.2 – Métodos

4.2.1 – Reprodutibilidade das medidas voltamétricas

Ao se trabalhar com eletrodos sólidos, em especial com metais não nobres, a obtenção de reprodutibilidade em medidas eletroquímicas é um importante fator a ser levado em consideração. No caso do chumbo, por se tratar de um metal mole, o desafio é ainda maior, visto que a reprodutibilidade depende tanto da área eletroquimicamente ativa, quanto do nível de deformação que condicionará o grau de reatividade da mesma.

Em relação ao chumbo, quando as medidas são intermediadas por polimentos mecânicos para recuperação da superfície, a reprodutibilidade obtida é

da ordem de $\pm 20\%$ para um bom experimentador (MARCUS e MAURICE, 2006). Em trabalho realizado por D'ALKAINE et al. (2007) se propõe uma metodologia (pré-tratamento) em que, não se retirando o eletrodo da solução de estudo entre as medidas para ser tratado, se tem chegado a obter reprodutibilidades de até $\pm 2\%$, mesmo para metais moles como o chumbo. De forma resumida, ela envolve a estabilização do eletrodo via voltamogramas cíclicos, intermediados por um tratamento em potenciais suficientemente catódicos para reduzir os filmes formados. Esta metodologia, que será mais bem explicada no próximo item (seção 4.2.1.1), permitiu uma reprodutibilidade de $\pm 5\%$ para o sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Como será visto adiante (seção 4.2.1.2), a adição ao pré-tratamento de uma etapa de polimento químico prévia à estabilização resultou em uma reprodutibilidade de $\pm 2\%$, tanto para estudo do crescimento, no qual não é necessário o envelhecimento potencioestático do filme, quanto para estudo da redução do filme de PbSO_4 sobre Pb , no qual o envelhecimento potencioestático se faz necessário para que a condição inicial seja sempre de um mesmo filme.

Outro ponto que foi levado em conta envolve o estudo do efeito do potencial interno da solução na estabilidade do filme de PbSO_4 . Para tal estudo, foi necessária a transferência do eletrodo de trabalho de uma solução de Na_2SO_4 à outra de diferente concentração. Como será descrito na seção 4.2.1.3, desenvolveu-se um método em que a estabilização do eletrodo obtida durante o pré-tratamento era mantida, resultando em uma reprodutibilidade de $\pm 4\%$.

4.2.1.1 – Estabilização voltamétrica e potencioestática

A metodologia proposta por D'ALKAINE et al. (2007) é mais bem explicada nesta seção. Inicialmente, deve-se polir mecanicamente o eletrodo até lixa de finíssima granulação (para o presente trabalho utilizou-se lixa 1200 em politriz), seguido de lavagem com água e secagem com papel absorvente. Após, faz-se sucessivas varreduras anódico/catódicas, intermediando-as com a manutenção do eletrodo em um potencial de pré-tratamento E_{pret} durante tempo necessário para recuperação da superfície, reduzindo possíveis quantidades de filme disrupto através de um mecanismo de dissolução-precipitação de tempo de relaxação maior, até que se atinja uma reprodutibilidade satisfatória. Mais detalhadamente, esta última etapa consiste em mergulhar o eletrodo de trabalho já polarizado (com auxílio do quarto

eletrodo) em um potencial de imersão E_{im} no qual a corrente seja catódica e da ordem de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$. Faz-se então a manutenção do eletrodo de trabalho neste potencial suficientemente catódico para limpeza de possíveis produtos de corrosão resultantes do polimento. Varre-se então até um potencial inicial E_i em que se espera até que a densidade de corrente atinja um valor pré-determinado, neste trabalho, menor que $-0,02 \text{ mA cm}^{-2}$. O fato de sempre partir de uma mesma densidade de corrente garante que a superfície inicial seja a mesma. Faz-se então a varredura até um potencial máximo $E_{\lambda+}$ e mínimo $E_{\lambda-}$ e mantém-se o eletrodo no potencial de pré-tratamento E_{pret} para recuperação da antes de iniciar um novo ciclo a partir de E_i . Este método permite uma reprodutibilidade da ordem de $\pm 5\%$ para o sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

4.2.1.2 – Melhora da reprodutibilidade

Com o objetivo de melhorar ainda mais a reprodutibilidade das medidas voltamétricas, adicionou-se uma etapa de polimento químico no processo de pré-tratamento do eletrodo de trabalho. Com a adição de uma etapa de polimento químico após o polimento mecânico, a reprodutibilidade obtida foi de $\pm 2\%$, valor muito satisfatório para um metal mole como o chumbo. Esse polimento utiliza uma solução modificada em relação à encontrada em ASM Metals Handbook (VANDER VOORT, 1998). Tal referência indica um ataque por alguns segundos utilizando uma solução de ácido acético glacial:peróxido de hidrogênio 30% nas proporções 3:1 em volume. Nessa solução, o ataque se volta muito vigoroso e ocorre de forma descontrolada, atacando a superfície de forma não homogênea. Testou-se então um tempo de ataque maior (5 minutos) em uma solução com um poder oxidante menor, diminuindo a concentração do peróxido de hidrogênio 30%. A proporção utilizada foi de 5 partes de ácido acético glacial para 1 parte de peróxido de hidrogênio 30% o que garantiu um ataque mais controlado e homogêneo. Após o ataque, o eletrodo foi lavado com água e seco com jato de nitrogênio gasoso. A seguir encontram-se as micrografias obtidas da superfície do eletrodo de trabalho com polimento mecânico apenas (Figuras 4.11 e 4.12) e com polimento mecânico e químico (Figuras 4.13 e 4.14). Pode-se observar que a superfície obtida com o polimento químico é mais homogênea, mesmo apresentando uma leve ondulação e o ataque revelando os

contornos de grão. Essa maior homogeneidade permite alcançar uma melhor reprodutibilidade e, dessa forma, resultados quantitativos mais precisos.

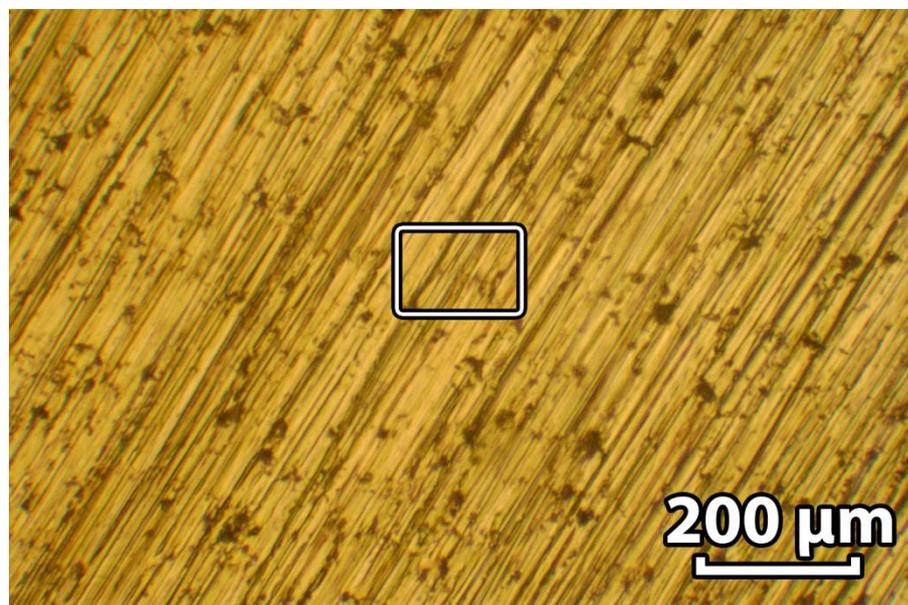


FIGURA 4.11 – Micrografia do eletrodo de trabalho após polimento mecânico até lixa 1200 utilizando água como lubrificante, lavagem com água e secagem com jato de nitrogênio gasoso. Região assinalada na figura encontra-se amplificada na Figura 4.12.

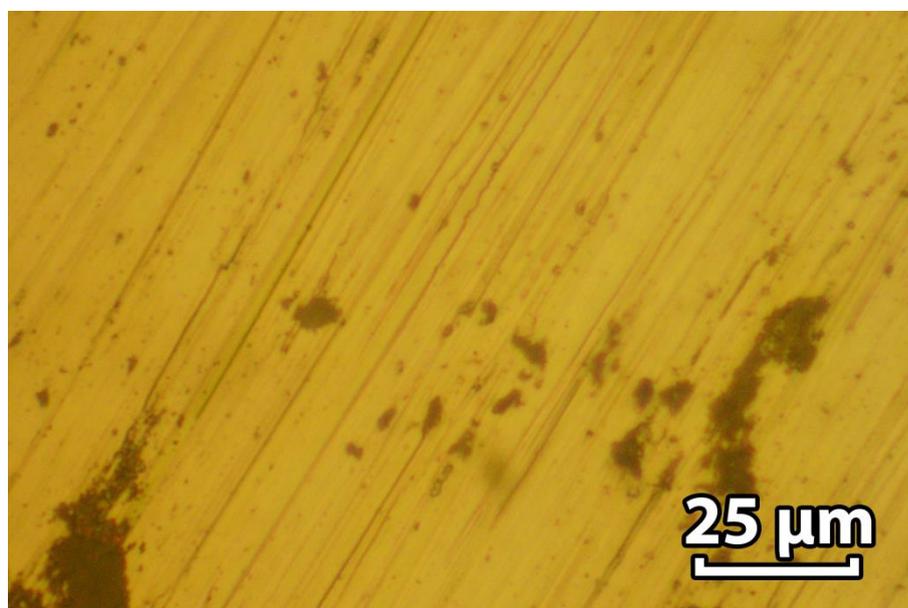


FIGURA 4.12 – Detalhe assinalado na Figura 4.11. Micrografia do eletrodo de trabalho após polimento mecânico até lixa 1200 utilizando água como lubrificante, lavagem com água e secagem com jato de nitrogênio gasoso.

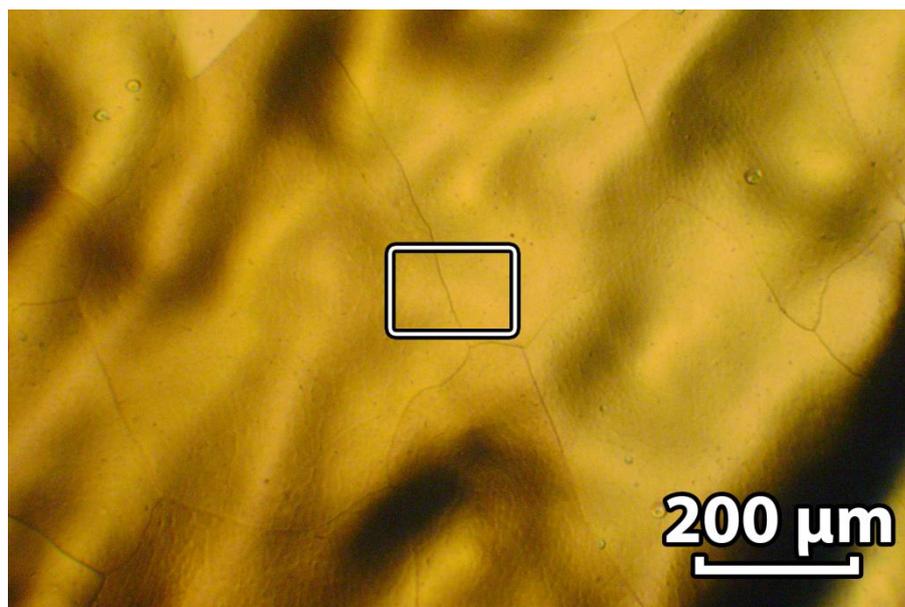


FIGURA 4.13 – Micrografia do eletrodo de trabalho após polimento mecânico até lixa 1200, polimento químico por 5 minutos em uma solução de ácido acético glacial:H₂O₂ 30% 5:1, lavagem com água e secagem com jato de nitrogênio gasoso. Região assinalada na figura encontra-se amplificada na Figura 4.14.

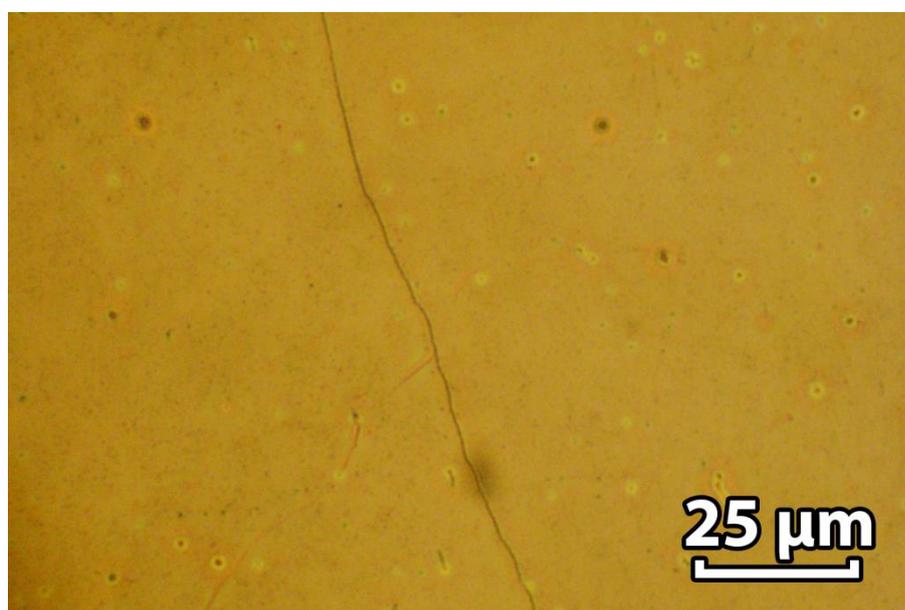


FIGURA 4.14 – Detalhe assinalado na Figura 4.13. Micrografia do eletrodo de trabalho após polimento mecânico até lixa 1200, polimento químico por 5 minutos em uma solução de ácido acético glacial:H₂O₂ 30% 5:1, lavagem com água e secagem com jato de nitrogênio gasoso.

Somente após a estabilização do eletrodo de trabalho as medidas voltamétricas foram então realizadas. Cada medida foi intermediada com a manutenção do eletrodo de trabalho em um potencial de tratamento E_{trat} suficientemente catódico durante um tempo de tratamento t_{trat} (5 minutos) para recuperação da superfície (tratamento). As Figuras 4.15 e 4.16 mostram voltametrias repetitivas intermediadas pelo tratamento. A Figura 4.17 está relacionada ao estudo do crescimento do filme de PbSO_4 sobre Pb . O envelhecimento potencioestático do filme não é necessário, pois o pico de interesse é o anódico e dessa forma a mesma condição inicial é garantida ao se partir de uma mesma densidade de corrente no potencial inicial E_i . A Figura 4.16 está relacionada com o estudo da redução do mesmo filme. Neste caso, o envelhecimento potencioestático do filme se faz necessário para que a condição inicial seja a de um filme com a mesma espessura (densidade de carga) e as mesmas características. Mesmo com o envelhecimento a reprodutibilidade se manteve em $\pm 2\%$.

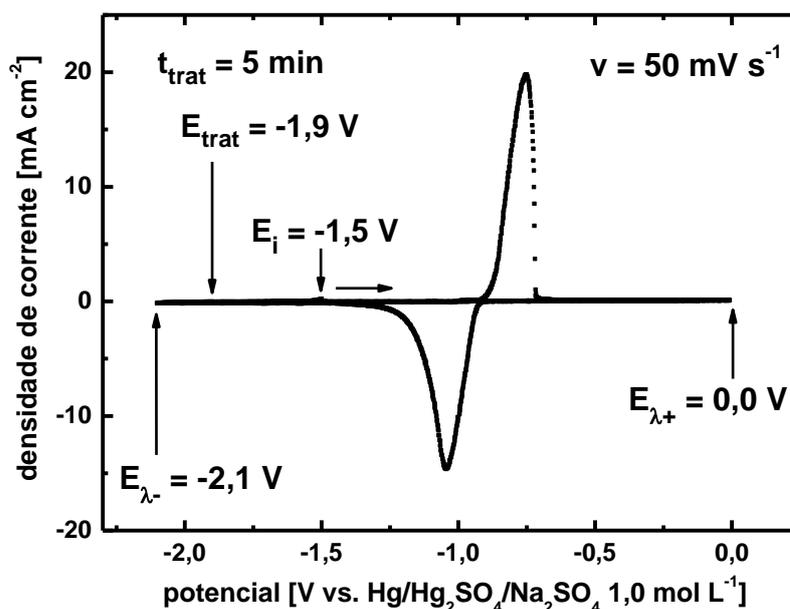


FIGURA 4.15 – Duas voltametrias repetidas após estabilização voltamétrica/potencioestática do eletrodo de trabalho. **Sem envelhecimento potencioestático do filme.** Reprodutibilidade obtida de $\pm 2\%$. E_{trat} : potencial de tratamento; E_i : potencial inicial; E_{λ^+} : potencial máximo de varredura; E_{λ^-} : potencial mínimo de varredura; t_{trat} : tempo de tratamento; v : velocidade de varredura. Solução Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

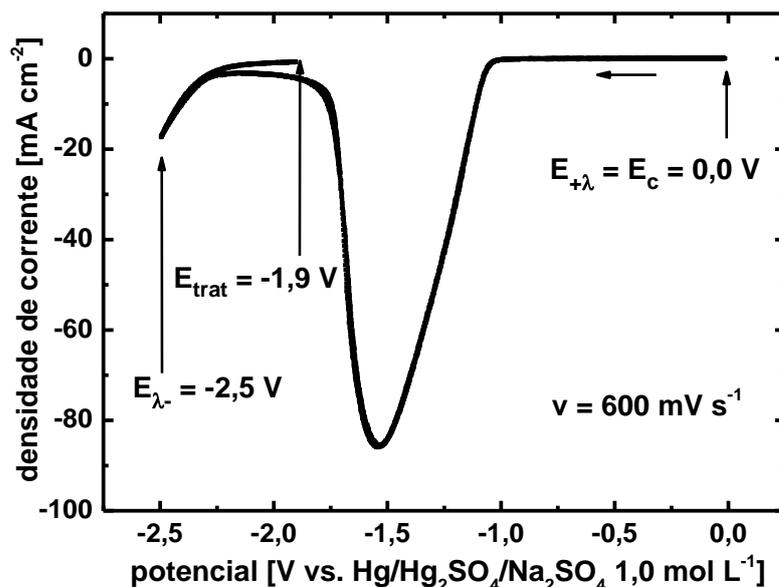


FIGURA 4.16 – Duas voltametrias repetidas após estabilização voltamétrica/potenciostática do eletrodo de trabalho. **Com envelhecimento potenciostático do filme em E_c .** Reprodutibilidade obtida de $\pm 2\%$. E_{trat} : potencial de tratamento; E_c : potencial de crescimento; $E_{\lambda+}$: potencial máximo de varredura; $E_{\lambda-}$: potencial mínimo de varredura; t_{trat} : tempo de tratamento; v : velocidade de varredura. Solução Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

4.2.1.3 – Transferência do eletrodo de trabalho entre soluções de Na_2SO_4 sem perda da reprodutibilidade

Para estudo do efeito do potencial interno da solução na estabilidade do filme de PbSO_4 , desenvolveu-se um método para transferência do eletrodo de trabalho entre soluções de Na_2SO_4 de forma tal que a reprodutibilidade obtida durante pré-tratamento fosse mantida. A medida voltamétrica em si consiste em crescer (voltamétrica/potenciostaticamente) sempre um mesmo filme de PbSO_4 em uma solução de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e, então, reduzi-lo em outra solução de Na_2SO_4 de diferente concentração, sempre a uma mesma velocidade de varredura. O eletrodo então é transferido de volta para a solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para realização da medida seguinte.

O método encontrado foi a transferência do eletrodo sempre passivado. Após pré-tratamento, a partir do potencial inicial E_i ($-1,5 \text{ V}$), ainda na solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, fez-se a varredura até o potencial de crescimento E_c ($0,0 \text{ V}$) e manteve-se o eletrodo nesse potencial até que a densidade de carga total fosse

60 mC cm⁻². O eletrodo de trabalho foi então despolarizado e transferido (sem lavagem) para outra solução de Na₂SO₄ na qual foi novamente polarizado e imediatamente fez-se a varredura catódica até o potencial de tratamento E_{trat}. O tratamento do eletrodo foi então realizado ainda nesta segunda solução para então, depois de varrer até E_i, fazer-se a varredura anódica até o potencial de crescimento E_c. Depois de cerca de 2 minutos de envelhecimento potencioestático, o eletrodo de trabalho foi despolarizado e transferido de volta para a solução 1,0 mol L⁻¹, na qual se fez a varredura anódica, seguida pelo tratamento, para então iniciar uma nova medida. Em alguns casos foram necessários ciclos extras de estabilização (seção 4.2.1.1) antes dessa nova medida. Quanto maior a diferença das concentrações das soluções (entre a de crescimento e a de redução), maior a quantidade de ciclos extras. Conforme demonstrado na Figura 4.17, que apresenta duas voltametrias repetitivas (sobrepostas), este método para transferência do eletrodo de trabalho permitiu uma reprodutibilidade de ±4%.

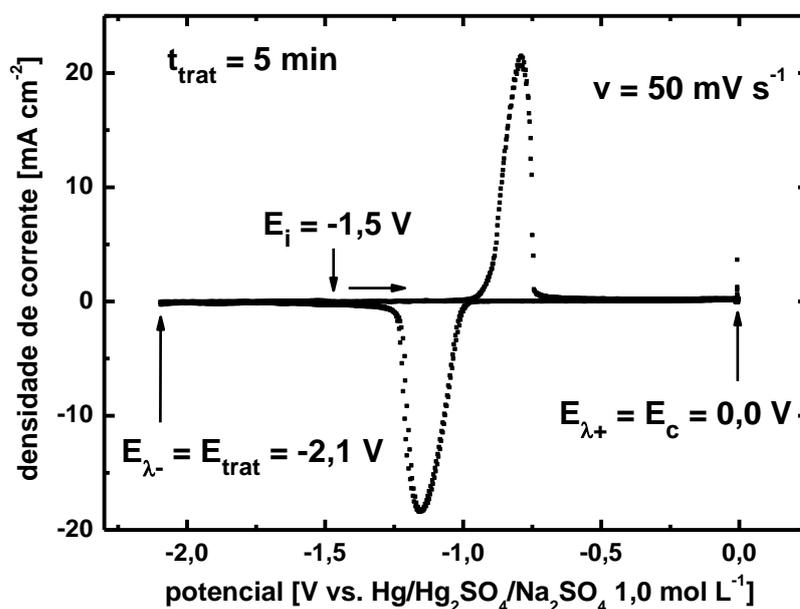


FIGURA 4.17 – Duas voltametrias repetidas após estabilização voltamétrica/potencioestática do eletrodo de trabalho. **Com envelhecimento potencioestático do filme em E_c, despolarização do eletrodo de trabalho e transferência para outra solução.** Reprodutibilidade obtida de ±4%. E_{trat}: potencial de tratamento; E_c: potencial de crescimento; E_{λ+}: potencial máximo de varredura; E_{λ-}: potencial mínimo de varredura; t_{trat}: tempo de tratamento; v: velocidade de varredura. Solução Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

5 – Resultados e discussão

Serão discutidos neste capítulo os resultados obtidos no estudo mecanístico de reações de estado sólido para o caso do sistema Pb/PbSO₄ em solução de Na₂SO₄.

Inicialmente, serão mostrados resultados de caráter qualitativo. Será demonstrada a nucleação no processo inicial de crescimento de PbSO₄ sobre Pb. Vêm na sequência os resultados voltamétricos qualitativos de varreduras anódicas/catódicas sem envelhecimento potencioestático intermediário. A partir desses resultados discutem-se a inexistência do fenômeno de interrupção nessas condições e a existência de um segundo pico catódico (c_2) a altas taxas de varredura.

Seguem então os resultados quantitativos, os quais podem ser divididos em três partes: a - crescimento do filme de PbSO₄; b - redução do filme de PbSO₄; c - o efeito do potencial interno da solução de Na₂SO₄ na estabilidade do filme de PbSO₄. Na parte “a” será discutido o mecanismo envolvido durante o crescimento do filme e caracterizado o filme e a interface metal filme, esta pela determinação da validade da equação de Tafel e aquele pela aplicação do modelo cinético para condições transientes (modelo ôhmico). Para parte “b”, além da demonstração da existência da interrupção quando o filme é envelhecido potencioestaticamente (envelhecimento necessário no estudo da redução para obtenção sempre de um mesmo filme inicial), serão feitas as mesmas considerações da parte “a” com uma discussão sobre em que ponto da voltametria ocorre o fenômeno de interrupção para assim aplicar as densidades de carga corretamente na caracterização quantitativa. Por fim, na parte “c” serão apresentados os resultados referentes ao efeito do potencial interno da solução na estabilidade do filme de PbSO₄ a partir da redução, em soluções de diferentes concentrações de Na₂SO₄, sempre de um mesmo filme de PbSO₄ crescido (voltamétrica e potencioestaticamente) em solução de Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

5.1 – Estudo voltamétrico qualitativo de crescimento e redução do filme no caso do sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹

5.1.1 – Demonstração da nucleação no processo inicial de crescimento do PbSO₄ sobre Pb

A análise foi feita para pesquisar a existência do fenômeno de nucleação no início do processo de crescimento do filme de PbSO₄ no sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹. Foi comprovada a nucleação utilizando-se o método proposto por FLETCHER (1981). O resultado encontra-se na Figura 5.1. O fato de a corrente ser maior após a inversão da varredura no início do pico anódico, onde a nucleação poderia existir, comprova a nucleação, pois significa que ainda não houve o choque entre os núcleos e a área eletroquimicamente ativa é maior na volta, após a inversão, do que na ida. Se um filme contínuo tivesse se formado antes da inversão, o campo elétrico através do filme diminuiria com o aumento de espessura, dando uma corrente menor como resposta após a inversão. Por não se tratar de um óxido, a nucleação já era esperada quando o eletrodo é pré-tratado para não apresentar nenhum filme prévio. No caso dos óxidos, como o íon O²⁻ necessário provém da água e se encontra em concentração muito alta, originam-se muitos núcleos, fazendo com que o choque entre os núcleos seja quase que instantâneo com o início do crescimento. Como consequência, a área eletroquimicamente ativa se mantém praticamente constante.

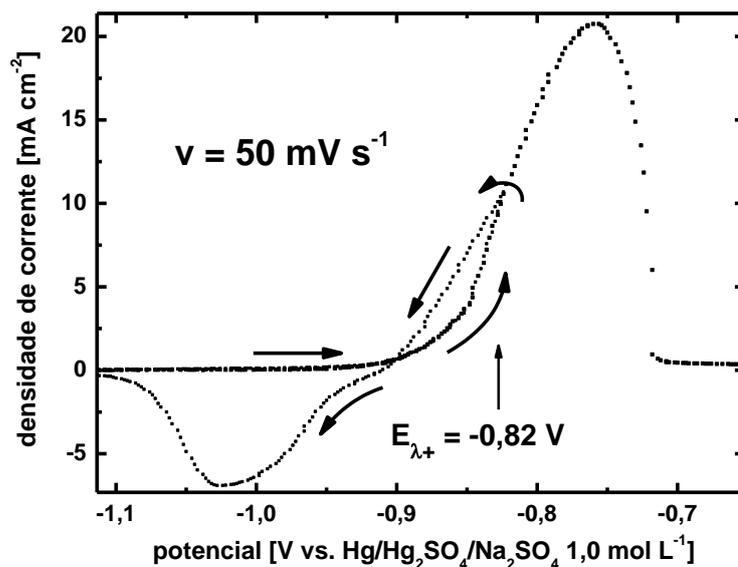


FIGURA 5.1 – Comprovação do fenômeno de nucleação para o sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹. Setas indicam a direção da varredura com inversão. Uma voltametria completa anódica foi adicionada para fim de comparação. E_{λ+}: potencial máximo de varredura; v: velocidade de varredura. Solução Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

Como conclusão, se pode afirmar que quando a superfície eletródica foi previamente preparada sem filmes prévios, no caso do sistema Pb/Na₂SO₄ existe nucleação prévia à formação do filme de PbSO₄.

5.1.2 – Voltametrias anódicas/catódicas sem envelhecimento potencioestático intermediário

As voltametrias anódicas/catódicas podem ser múltiplas ou únicas. No presente trabalho, se estudarão somente as voltametrias únicas anódicas/catódicas, pois se não entendemos o fenômeno em sua primeira aparição, muito mais complicado será entendê-lo no caso de voltametrias múltiplas, chamadas de voltametrias cíclicas. Estas são utilizadas muitas vezes para estabilizar e ter reprodutibilidade nos eletrodos sólidos e têm o problema dos processos de dirupção. No presente trabalho, utilizaremos para se obter reprodutibilidade uma nova metodologia que denominamos de ciclagem com recuperação do eletrodo intermediária entre cada ciclo (seção 4.2.1.1 do capítulo de Materiais e Métodos), reduzindo, em cada ciclo, o possível filme formado na voltametria anódica/catódica

prévia que, a partir de agora, só denominaremos de voltametria (ficando o termo voltametria cíclica para quando se fazem vários ciclos sem recuperação intermediária).

5.1.2.1 – Voltametria anódica/catódica e a não existência do fenômeno de dirupção nesta condição

As voltametrias anódicas/catódicas em diferentes velocidades de varredura, e sem envelhecimento potencioestático do filme, para o sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ estão mostradas na Figura 5.2. Quanto maior a velocidade de varredura, maior o único pico anódico a₁ obtido, sobrepondo-se as densidades de corrente na região de subida da corrente no pico. O pico anódico é caracterizado por uma subida típica tipo exponencial, mas uma descida mais abrupta em um menor intervalo de potenciais.

Observa-se, por outro lado, a mais altas velocidades de varredura, a existência de dois picos catódicos c₁ e c₂ que se reduzem a só (c₁) em a mais baixas velocidades de varredura v. A presença de dois picos catódicos a altas velocidades de varredura será mais bem analisada adiante. A Figura 5.3 contém as densidades de cargas totais anódicas (de formação do filme) e catódicas (de redução do filme, adiantadas para comparação) versus a velocidade de varredura, obtidas a partir das voltametrias anódicas/catódicas da Figura 5.2. Nota-se que as cargas são praticamente iguais, o que assinala que o fenômeno de dirupção parcial não ocorre neste sistema quando o filme não é envelhecido potencioestaticamente entre a varredura anódica e a catódica. Isto é independente da velocidade de varredura. Nota-se também a existência de dois patamares, tanto para o crescimento quanto para a redução do filme. Estes patamares serão mais bem discutidos durante a discussão do crescimento do filme na seção 5.2.1.1.

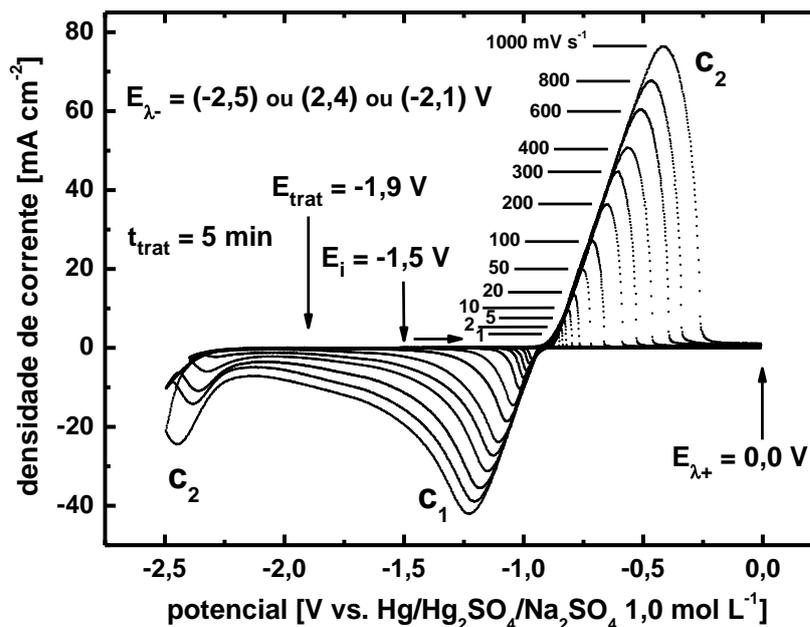


FIGURA 5.2 – Voltametrias em várias velocidades de varredura. E_{trat} : potencial de tratamento; E_i : potencial inicial; E_{λ^+} : potencial máximo de varredura; E_{λ^-} : potencial mínimo de varredura; t_{trat} : tempo de tratamento em E_{trat} . Velocidade de varredura anódica igual à catódica. Solução Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

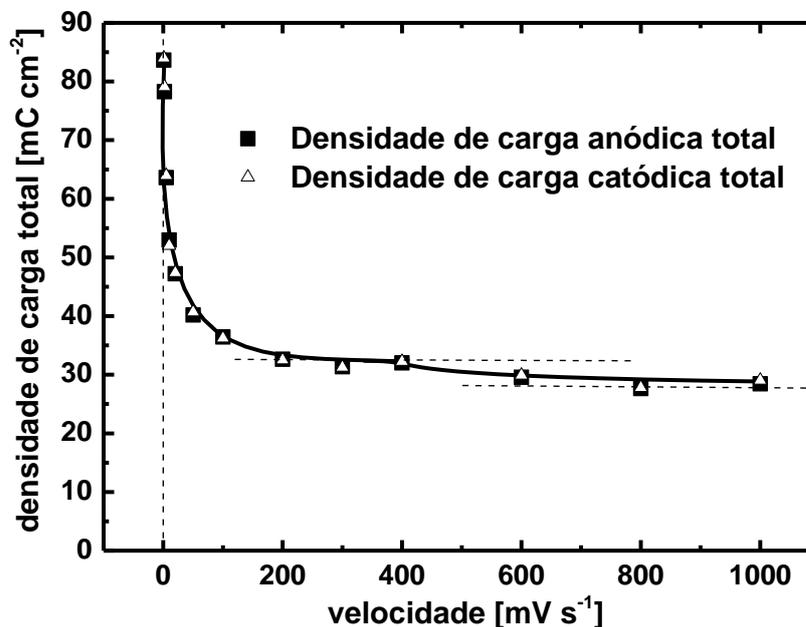


FIGURA 5.3 – Cargas voltamétricas totais anódicas e catódicas obtidas da Figura 5.2 versus a velocidade de varredura.

5.1.2.2 – Considerações qualitativas sobre o pico c_2

Na Figura 5.4 encontram-se os valores de densidade de carga total só do pico c_2 em função da velocidade de varredura. Nota-se que quanto maior a velocidade, maior a carga do pico c_2 . Isto leva a que se proponha que durante o crescimento ocorre a formação de dois filmes distintos, um referente ao pico c_1 e outro ao pico c_2 . Conforme esquematizado na Figura 5.5, se a redução é suficientemente lenta, o filme referente ao pico c_2 acabaria por se converter no pico c_1 . Se a redução ocorre a altas velocidades, não há tempo para que essa conversão ocorra e como resultado se têm os dois picos catódicos.

Para demonstrar esta interpretação, na Figura 5.6 encontram-se duas voltametrias em que foi feita varredura anódica a 50 mV s^{-1} , seguida da catódica a 300 mV s^{-1} e, finalmente, varredura anódica a 50 mV s^{-1} . Cada uma das duas voltametrias foi feita até um potencial mínimo E_{λ} diferente: $-2,4 \text{ V}$ (após o pico c_2) e $-1,9 \text{ V}$ (antes do pico c_2). Também na Figura 5.6, se encontram as densidades de cargas totais anódicas $q_{T,a}$ e catódicas $q_{T,c}$ para os dois E_{λ} . Nota-se que, independentemente de E_{λ} , pela proximidade de valores de $q_{T,a}$ e $q_{T,c}$, todo o filme foi reduzido. Fica claro que, mesmo que não se alcance potenciais além do pico c_2 , o filme que não foi reduzido durante a varredura catódica acaba sendo reduzido durante a varredura anódica, desde que tal varredura seja feita a taxas suficientemente lentas para que o filme c_2 se transforme no filme c_1 .

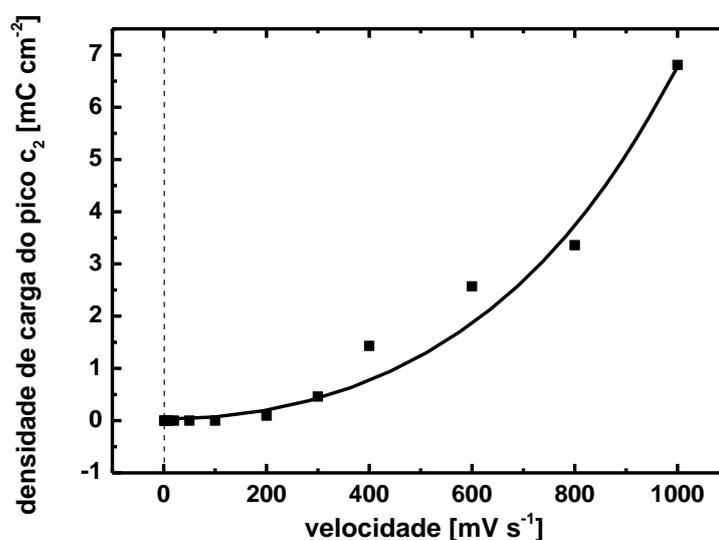


FIGURA 5.4 – Densidade de carga total do pico c_2 em função da velocidade de varredura.

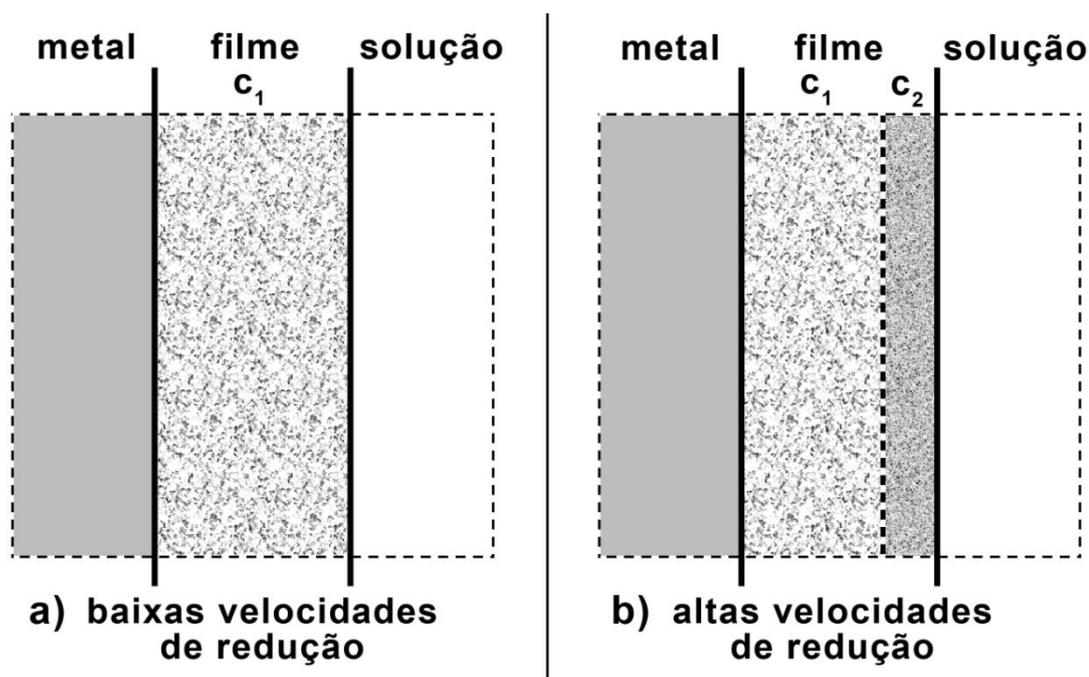


FIGURA 5.5 – Esquematização dos filmes formados no sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sem envelhecimento potenciostático para: (a) baixas velocidades de redução; (b) altas velocidades de redução.

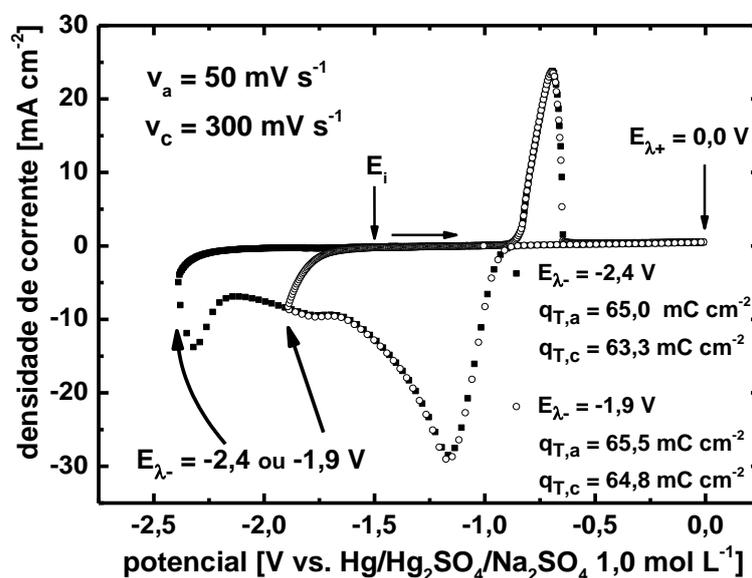


FIGURA 5.6 – Voltametrias até diferentes valores de $E_{\lambda-}$. E_i : potencial inicial; $E_{\lambda+}$: potencial máximo de varredura; $E_{\lambda-}$: potencial mínimo de varredura; v_a : velocidade de varredura anódica; v_c : velocidade de varredura catódica; $q_{T,a}$: densidade de carga total anódica; $q_{T,c}$: densidade de carga total catódica. Solução Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Cada uma das duas voltametrias da Figura 5.6 foi seguida imediatamente por um teste de nucleação, sem que o eletrodo permanecesse em um potencial de tratamento, pois no caso da redução total do filme deveria em ambos os casos aparecer a nucleação. Os resultados se encontram na Figura 5.7. Nos dois casos a nucleação é confirmada e apresenta o mesmo perfil, o que comprova que a superfície foi totalmente recuperada, mesmo sem tratamento em um potencial suficientemente catódico.

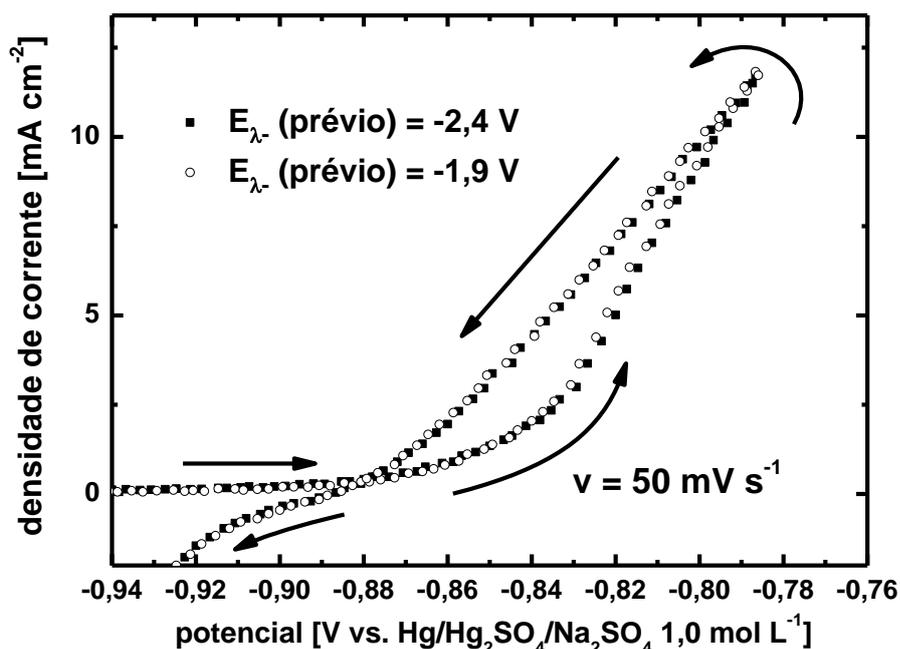


FIGURA 5.7 – Comprovação da nucleação logo após voltametrias da Figura 5.6. E_{λ^-} (prévios): potencial mínimo de varredura; v : velocidade de varredura. Solução Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Finalmente, para terminar de comprovar a interpretação anterior, na Figura 5.8 encontram-se duas voltametrias a 1000 mV s^{-1} anódicas/catódicas, cada uma até um potencial mínimo E_{λ^-} diferente: $-2,5 \text{ V}$ (após o pico c_2) e $-1,9 \text{ V}$ (antes do pico c_2). Também na Figura 5.8, para ambos os valores de E_{λ^-} , se encontram as densidades de cargas totais anódicas $q_{T,a}$ e catódicas $q_{T,c}$ (levando em conta a varredura anódica de volta após a catódica para E_{λ^-} de $-1,9 \text{ V}$), junto com a carga referente a diferença entre a densidade de carga anódica e catódica ($q_{T,a} - q_{T,c}$). Nota-se, pelos valores das cargas, que para o valor de E_{λ^-} de $-1,9 \text{ V}$ (anterior ao pico c_2) nem todo filme é reduzido até início de um novo pico anódico. No caso de E_{λ^-} de $-2,5 \text{ V}$ todo o filme foi reduzido. A não presença de um filme para E_{λ^-} igual

a -2,5 V fica evidente na Figura 5.9. Nela estão os testes de nucleação logo após as voltametrias catódicas mostradas na Figura 5.8. A nucleação fica clara apenas para E_{λ^-} igual a -2,5 V.

Por outro lado, em todos os casos analisados, caso o filme c_2 fosse uma fase diferente do $PbSO_4$, deveria haver sempre nucleação, assim como ocorre no crescimento de PbO_2 sobre PbO (FERNANDES, 2012). Este argumento demonstra que o filme reduzido em c_2 deve ser considerado uma variação com outra estequiometria próxima do filme de $PbSO_4$.

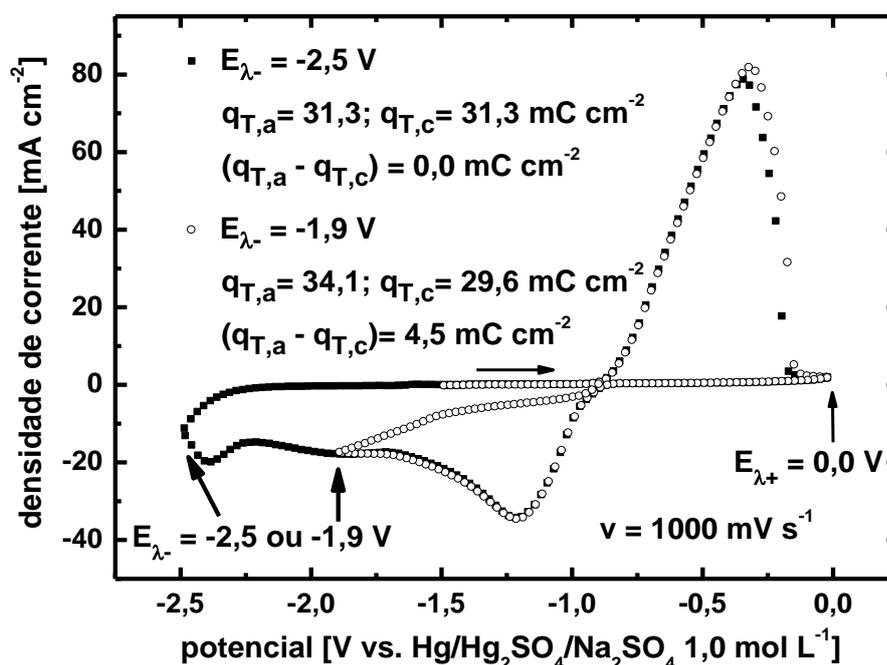


FIGURA 5.8 – Voltametrias com v_a e v_c igual a 1000 mV s^{-1} até diferentes valores de E_{λ^-} . E_{λ^+} : potencial máximo de varredura; E_{λ^-} : potencial mínimo de varredura; v : velocidade de varredura; $q_{T,a}$: densidade de carga total anódica; $q_{T,c}$: densidade de carga total catódica nas distintas condições indicadas na figura. Solução Na_2SO_4 1,0 mol L^{-1} .

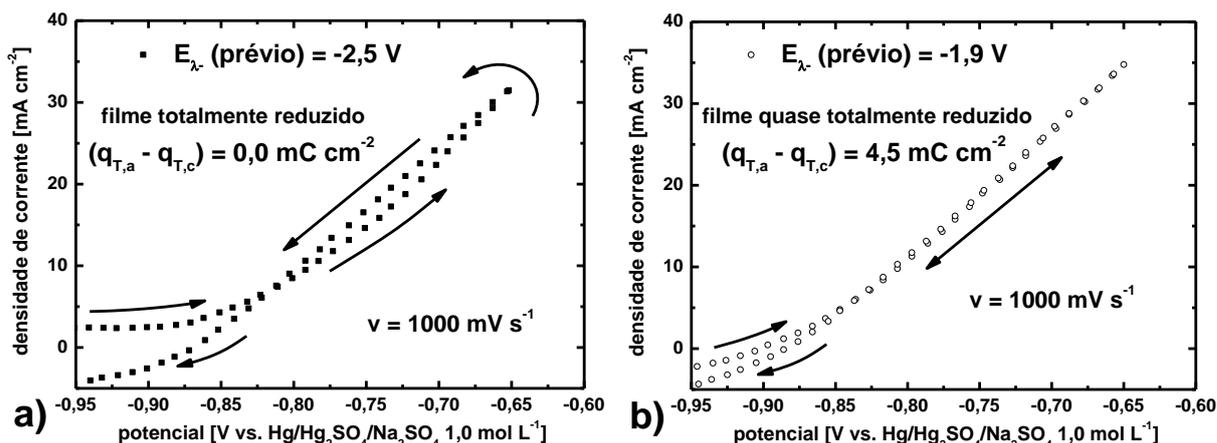


FIGURA 5.9 – Teste de nucleação logo após voltametrias da Figura 5.8. (a) E_{λ^-} (prévio) = -2,5 V; (b) E_{λ^-} (prévio) = -1,9 V. E_{λ^-} (prévio): potencial mínimo de varredura; v : velocidade de varredura; $q_{T,a}$: densidade de carga total anódica; $q_{T,c}$: densidade de carga total catódica. Solução Na_2SO_4 1,0 mol L^{-1} .

Como conclusão, deve-se considerar que o filme de PbSO_4 se forma passando por uma forma próxima ao PbSO_4 “estequiométrico” (c_2) e vai passando logo, em curtos intervalos de tempo, ao PbSO_4 normalmente conhecido como filme reduzível perto do potencial reversível do sistema Pb/PbSO_4 (c_1). Quando a redução voltamétrica catódica é feita suficientemente rápida, este filme intermediário se volta visível na voltametria como um pico c_2 . Dadas as diferenças em potenciais de redução entre os picos c_1 e c_2 (da ordem de 1,0 V) se considera possível que a diferença entre os distintos filmes relacionados com c_1 e c_2 também tenham a influência da hidratação da água. Estudos neste sentido deverão ser feitos.

5.2 – Estudo voltamétrico quantitativo de crescimento e redução do filme no caso do sistema $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1,0 mol L^{-1}

5.2.1 – Estudo do crescimento do PbSO_4

5.2.1.1 – Voltametrias e mecanismo envolvido

Na Figura 5.10 encontram-se as voltametrias anódicas do crescimento do PbSO_4 sobre Pb em solução de Na_2SO_4 1,0 mol L^{-1} . Os picos mostram um comportamento característico de filmes de passivação; quanto maior a velocidade de

varredura, maior o pico, deslocando-se para potenciais maiores e sobrepondo-se no início. Por outro lado, o processo de passivação durante a voltametria se caracteriza por ocorrer comparativamente rápido (deformando o pico).

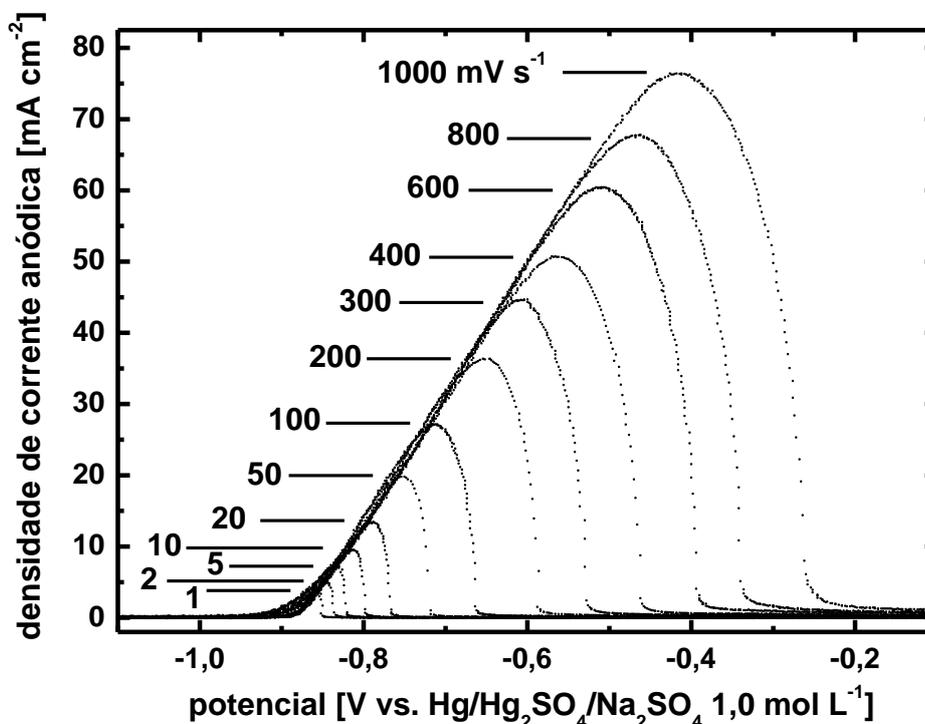


FIGURA 5.10 – Voltametrias anódicas em várias velocidades de varredura. Solução Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 5.11 encontra-se a relação entre a densidade de corrente de pico anódica versus a raiz quadrada da velocidade de varredura. A linearidade a maiores velocidades de varredura, segundo Modelo ôhmico, indica uma resistividade iônica constante nas condições de pico para essas velocidades. Dessa forma, utilizando-se as equações 2.13 e 2.14 do modelo ôhmico, calculou-se a resistividade iônica para as condições de pico $\rho_{f,p}$ para a região linear da Figura 5.11. O valor obtido foi de $8,4 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}$, valor da mesma ordem de grandeza dos encontrados em outros trabalhos utilizando-se solução de H_2SO_4 ao invés de Na_2SO_4 (BILATTO, 2009) (FERNANDES, 2012). A densidade de corrente de dissolução (i_{diss}), calculada do valor em que a i_p corta o eixo da ordenada na Figura 5.11, deu uma i_{diss} de $0,37 \text{ mA cm}^{-2}$. Esta é maior que a encontrada em trabalhos em H_2SO_4 (BILATTO, 2009) (FERNANDES, 2012). Este maior valor pode ser explicado pelo aumento da solubilidade do PbSO_4 na presença de íons Na^+ (PAVLOV, 2011) e um pH maior ($\text{pH} \approx 5$).

Ainda em relação à Figura 5.11, observa-se também que a menores velocidades de varredura o coeficiente angular aumenta, ou seja, a resistividade iônica do filme nas condições de pico diminui. Este comportamento é contrário ao observado nos trabalhos envolvendo o mesmo filme, porém, em H_2SO_4 (BILATTO, 2009) (FERNANDES, 2012). No presente caso, o comportamento vai de encontro a todos os outros estudos de filmes de passivação já realizados em condições semelhantes (BILATTO, 2009) (D'ALKAINE e SANTANNA, 1998) (D'ALKAINE et al., 2001) (D'ALKAINE et al., 2004) (D'ALKAINE et al., 2012) (FERNANDES, 2012). Nesses estudos, pôde-se aplicar o mecanismo de injeção e recombinação de defeitos recombinantes, conforme já discutido em relação à Figura 2.9, em que inicialmente ocorre uma injeção de defeitos recombinantes pontuais no filme pela passagem de corrente, diminuindo a resistividade iônica do filme e, conseqüentemente, aumentando a densidade de corrente. Em um segundo estágio, ocorre a recombinação destes defeitos, aumentando a resistividade iônica do filme, e assim, diminuindo a densidade de corrente e dando lugar ao pico. Nos casos da literatura, o aumento de resistividade iônica a menores velocidades de varredura está relacionado ao envelhecimento do filme porque nestas velocidades existe tempo para que ocorra a desidratação. Mas na Figura 5.11 o resultado é o inverso: a baixas v a resistividade iônica do filme, determinada a partir da tangente da curva i_p vs $v^{1/2}$, diminui. Isto é uma primeira indicação de que outro deve ser o mecanismo do processo reacional que está funcionando.

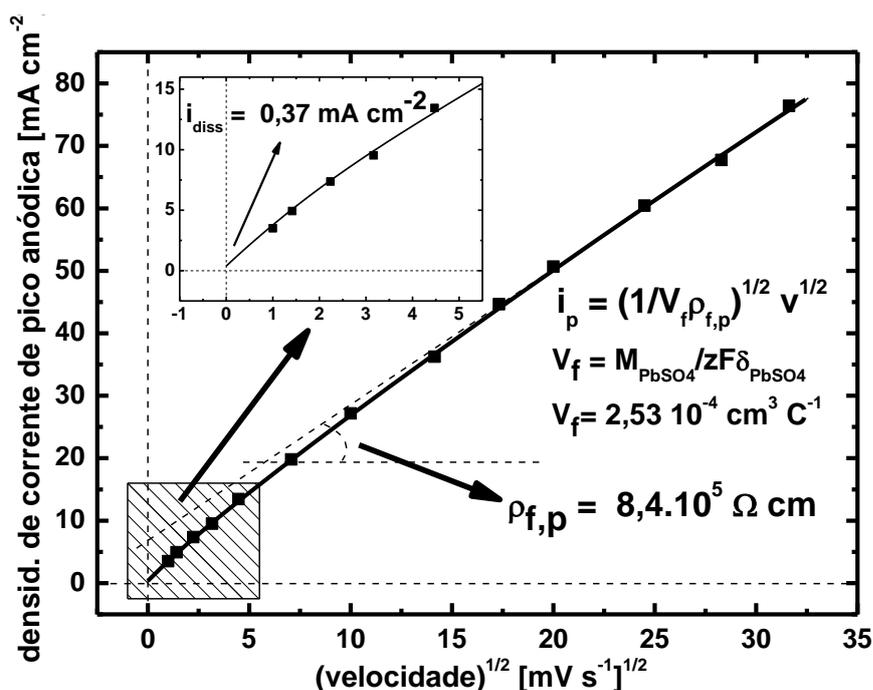


FIGURA 5.11 - Densidade de corrente de pico anódica versus raiz quadrada da velocidade de varredura segundo modelo ôhmico. i_p : densidade de corrente de pico; $\rho_{f,p}$: resistividade iônica do filme nas condições de pico; i_{diss} : densidade de corrente de dissolução; v : velocidade de varredura; V_f : volume por unidade de carga no filme.

No sistema $Pb/PbSO_4/Na_2SO_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ parece não ocorrer pela recombinação de defeitos recombinantes. Uma proposta seria que o processo se baseia na injeção de defeitos não recombinantes que diminuiriam a resistividade iônica do filme produzindo o aumento da corrente. O pico seria devido ao fato de se chega a um ponto em que atua o processo de desidratação do filme, o que implica o aumento da densidade do mesmo e, conseqüentemente, o aumento de sua resistividade. Todo este processo seria o que explica o fato de o pico ser deformado (sem aproximar-se a ter certa simetria como em outros filmes de passivação) porque o aumento da corrente (antes do pico) e sua diminuição (após o pico) corresponderiam a fenômenos diferentes, a saber: a injeção de defeitos não recombinantes e a desidratação, respectivamente. Por outro lado, o fato de que a baixas velocidades se encontra no pico uma menor resistividade iônica se deveria ao fato de que nestas velocidades aumentam muito as cargas envolvidas o que dificultaria o processo de desidratação.

O modelo proposto de injeção de defeitos pontuais não recombinantes (desenvolvimento do modelo de Macdonald (CHAO et al., 1981)) encontra-se esquematizado na Figura 5.12 com suas devidas explicações na legenda.

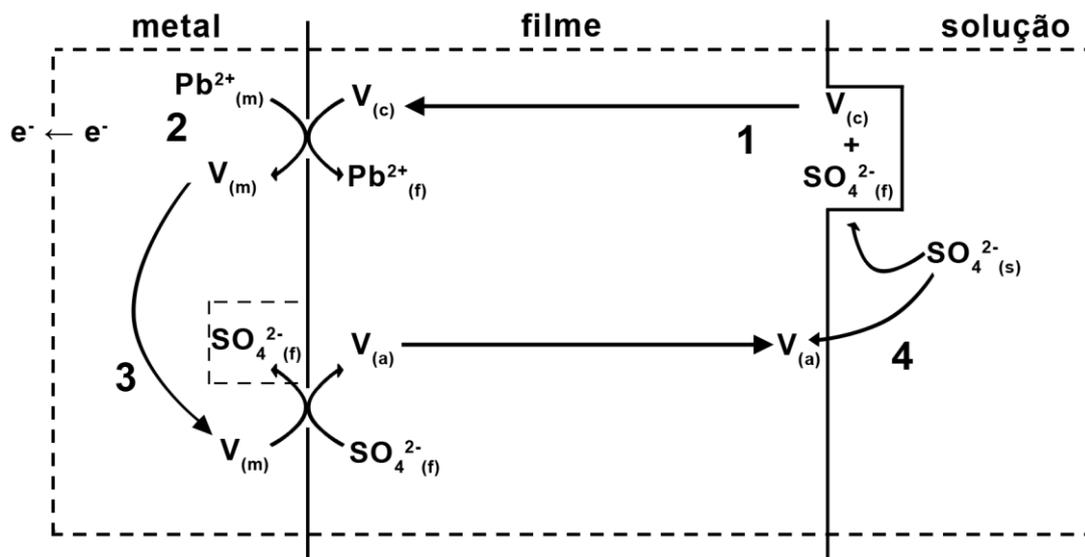


FIGURA 5.12 – Representação esquemática para o sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ durante crescimento do filme que ocorre pela injeção de defeitos pontuais não recombinantes (**não ocorre a recombinação de defeitos**). $\text{Pb}^{2+}_{(m)}$: cátion metálico na fase metal; $\text{Pb}^{2+}_{(f)}$: cátion metálico na sub-rede catiônica do filme; $\text{V}_{(m)}$: vacância metálica na fase metal; $\text{V}_{(c)}$: vacância catiônica na sub-rede catiônica do filme; $\text{SO}_4^{2-}_{(f)}$: ânion sulfato na sub-rede aniônica do filme; $\text{V}_{(a)}$: vacância aniônica na sub-rede aniônica do filme. **1** - formação de V_c e crescimento do filme para a solução; **2** - colapso de V_c e formação de V_m ; **3** - colapso de V_m e formação de V_a com crescimento do filme para o interior do metal; **4** - colapso de V_a . Setas indicam direção dos processos ou correntes.

Na Figura 5.13 encontra-se a relação entre a densidade de carga de pico anódica $q_{p,a}$ versus a velocidade de varredura v . Quando v tende a zero, a $q_{p,a}$ chega a aproximadamente 60 mC cm^{-2} . Esta densidade de carga pode ser interpretada como a densidade de carga de pico máxima que pode ser obtida em um filme crescido voltametricamente nestas condições.

Por outro lado, quanto maior a velocidade de varredura, menor a densidade de carga anódica até o pico, passando por dois patamares: (a) em $21,7 \text{ mC cm}^{-2}$; e (b) em $18,8 \text{ mC cm}^{-2}$. Este comportamento já foi observado em trabalhos em sistemas diferentes (BILATTO, 2009) (FERNANDES, 2012). Estes

patamares podem ser interpretados como a obtenção de dois tipos de filmes, independentes da v de crescimento. A existência destes dois tipos de filmes nas regiões do pico está comprovada na Figura 5.14 na qual se mostra que a densidade de corrente anódica em função da densidade de carga anódica apresenta uma simetria com relação à posição de pico. Nestas regiões, assinaladas por linhas tracejadas, para a mesma carga a simetria indica a existência do mesmo fenômeno, o que indicaria tratar-se de filmes com características semelhantes, não somente no pico, mas também nas proximidades do mesmo.

Vê-se, por outro lado, que na região intermediária entre os dois patamares na Figura 5.13, na Figura 5.14 ocorre uma deformação dos picos que os leva de sua forma no patamar “a” à sua forma no patamar “b”, confirmando uma vez mais a análise feita.

Finalmente, para baixas velocidades se vê na Figura 5.14 que os picos se deformam, perdendo seus aspectos simétricos e correndo-se para maiores cargas. Este processo está assinalando o peso do fenômeno do envelhecimento para as mais baixas velocidades de crescimento.

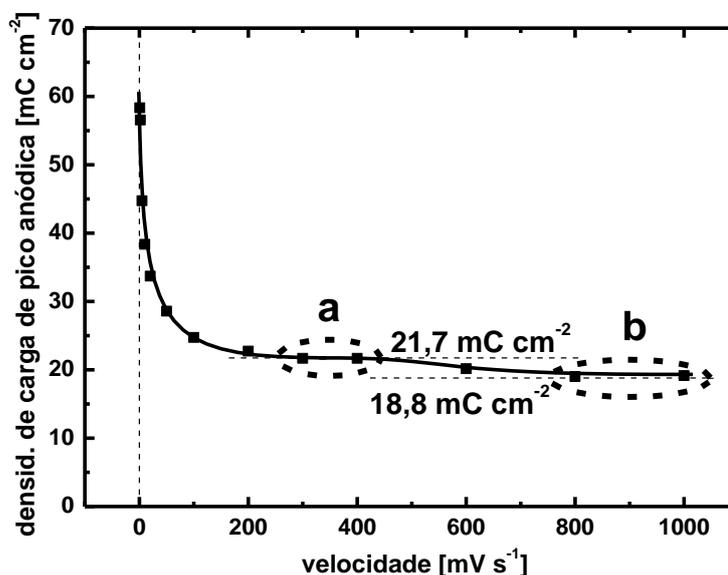


Figura 5.13 - Densidade de carga de pico anódica versus velocidade de varredura. Dois patamares “a” e “b” estão assinalados Figura 5.14.

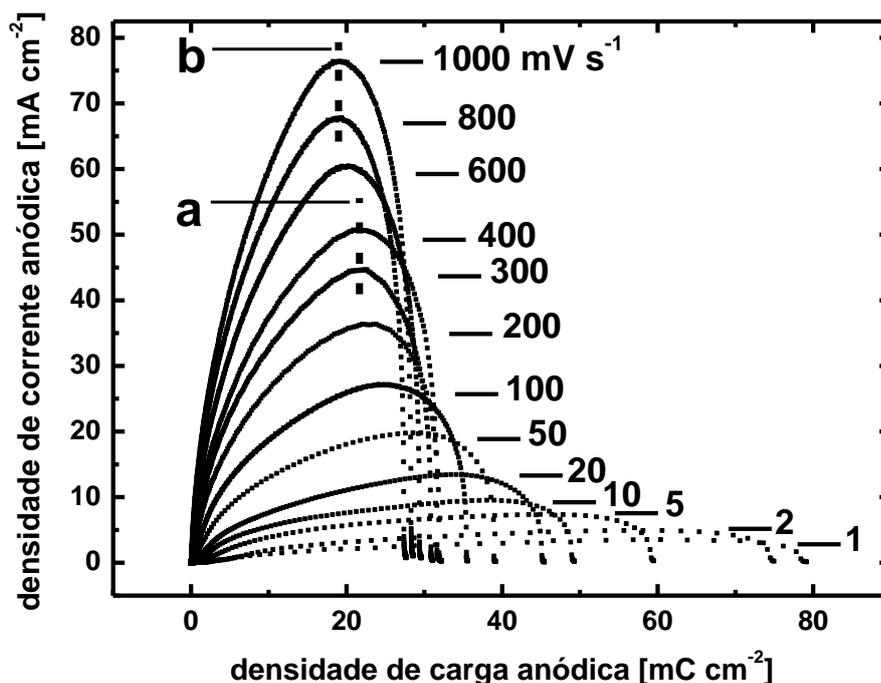


FIGURA 5.14 – Densidade de corrente anódica versus densidade de carga anódica durante crescimento de um filme de PbSO_4 em diferentes velocidades de varredura. Linhas pontilhadas referentes aos patamares “a” e “b” da Figura 5.13.

5.2.1.2 – Aplicação quantitativa do modelo cinético de crescimento de filmes de passivação em condições transientes

A partir das equações já apresentadas para o modelo ôhmico em condições transientes (D'ALKAINE et al., 2004), se faz uma análise quantitativa do crescimento do filme de PbSO_4 . A partir da equação especial 2.13, é possível calcular o sobrepotencial através do filme no potencial de pico. Isto permite calcular a relação densidade de corrente/potencial corrigido pela queda ôhmica através do filme nas condições de pico $[i_p/(E_p - \eta_{f,p})]$ para a interface metal/filme. Para as condições de pico, obteve-se uma curva, como em todos os casos já estudados, quando o potencial de pico foi corrigido devido à queda ôhmica através do filme para um valor $q_0 = 0$ da densidade de carga inicial no potencial inicial E_i (ver Figura 5.15). No entanto, na Figura 5.15 estão também representadas curvas para distintos valores supostos de q_0 (que fazem variar os sobrepotenciais calculados pela equação 2.13). Essas curvas, como em todos os casos até agora estudados, deslocam-se, no caso de dados anódicos, para valores mais catódicos e, primeiro, nas altas densidades de corrente se linearizam, para logo passar a apresentar

nessas altas densidades de corrente uma tangente incompatível com o fato de que o aumento anódico do potencial deveria ir acompanhado sempre por um aumento da densidade de corrente. É este fato que permite selecionar uma q_0 que, assegurando a linearidade, apresente a maior região possível de dados na zona linear para esse q_0 . Esta zona deve ser linear, pois, na interface, o salto do metal que se está oxidando deve seguir uma relação de Tafel na região em que a reação inversa seja desprezível. É baseado nisso que se pode considerar que esse q_0 assim experimentalmente obtido é a densidade de carga inicial para o E_i e as condições selecionadas. Na Figura 5.15 encontram-se os valores supostos para q_0 e dela surge que o melhor valor para q_0 é de $4,0 \pm 1,0 \text{ mC cm}^{-2}$. Na Figura 5.16 encontra-se então só a relação de Tafel para $q_0 = 4,0 \text{ mC cm}^{-2}$. Nela se pode então determinar: a) o potencial de Flade E_F . O valor obtido foi de $-0,882 \text{ V}$, razoavelmente próximo do valor reversível nesta solução; b) a densidade de corrente de troca do processo (quando o sobrepotencial na interface Pb/PbSO_4 é zero) $i_{\text{Pb/PbSO}_4}^0$ que resultou ser de $16,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (valor da mesma ordem de grandeza dos encontrados em trabalhos em H_2SO_4 (BILATTO, 2009) (FERNANDES, 2012)); e c) o coeficiente de transferência anódica α_a do processo que resultou ser de 1,3 quando teoricamente se deveria esperar um valor de 1,0. O dado mostraria que a barreira de energia de ativação se apresenta deformada, neste caso, no sentido do filme.

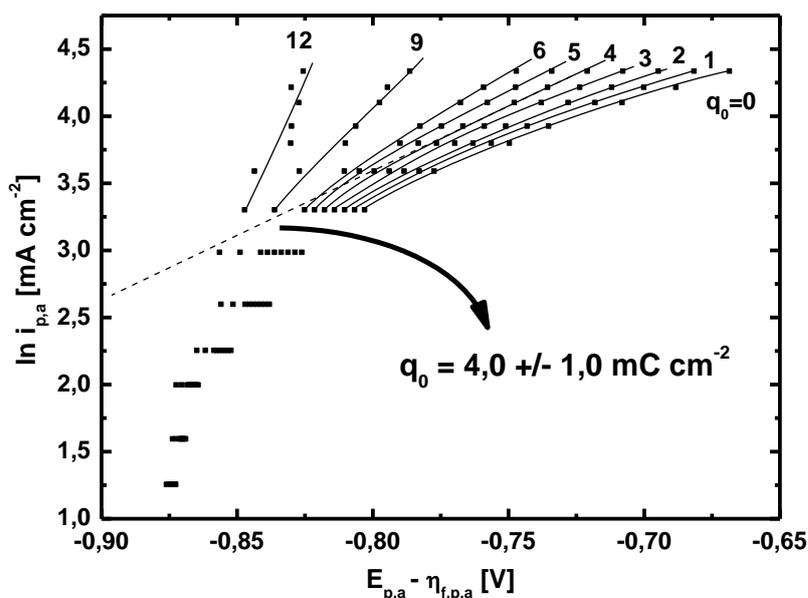


FIGURA 5.15 – Curvas de logaritmo da densidade de corrente de pico anódico versus o potencial de pico corrigido pela queda ôhmica através do filme para diferentes valores hipoteticamente supostos de q_0 . Processo na interface Pb/PbSO_4 .

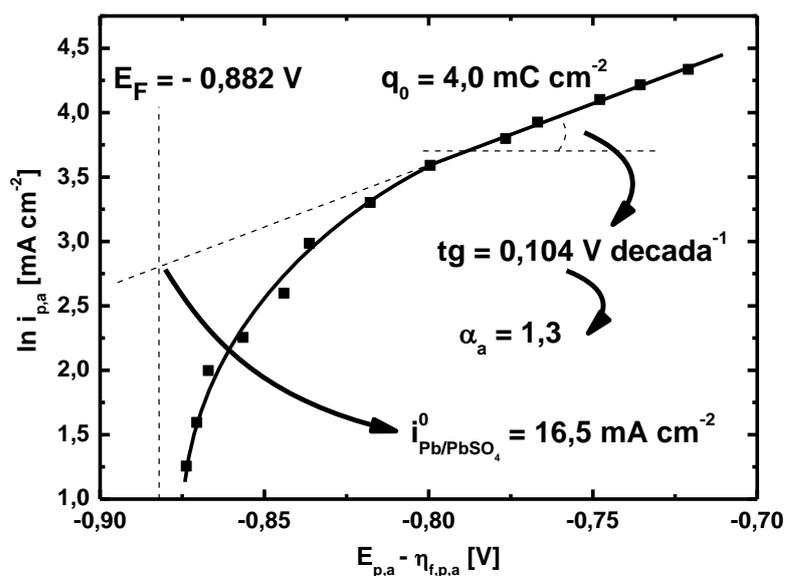


FIGURA 5.16 – Relação de Tafel obtida da Figura 5.15 para a interface Pb/PbSO₄. $q_0 = 4,0 \text{ mC cm}^{-2}$. E_F : potencial de Flade; $E_{p,a}$: potencial de pico anódico; $\eta_{f,p,c}$: sobrepotencial do filme de pico anódico; α_a : coeficiente de transferência anódica; $i_{\text{Pb/PbSO}_4}^0$: densidade de corrente de troca na interface Pb/PbSO₄; $i_{p,a}$: densidade de corrente de pico anódica.

A partir da relação de Tafel obtida, foi possível traçar a curva da densidade de corrente em função do potencial corrigido calculado $[i/(E - \eta_f)]$, conforme mostrado na Figura 5.17 considerando que esta curva é a mesma durante uma varredura que para as condições de pico, pois ela vai depender da forma que a interface foi construída experimentalmente, e não da situação no momento da medida. A partir deste gráfico, é possível determinar (pela diferença entre as curvas, como está assinalado em alguns casos na figura) os sobrepotenciais através do filme e o correspondente à interface metal/filme para qualquer momento de crescimento voltamétrico do pico. Com o valor de η_f para qualquer momento durante o crescimento voltamétrico e a partir da equação 2.14, é possível calcular os valores das resistividades iônicas ρ_f durante o transiente. Os resultados encontram-se na Figura 5.18. Nota-se que em todos os casos (como já foi encontrado para outros sistemas) a resistividade iônica diminui devido à injeção de defeitos até passar por um mínimo, após o qual volta a aumentar. Este mínimo estaria relacionado no presente caso não com a recombinação de defeitos recombinantes pontuais, como em todos os casos até agora analisados na literatura, mas com o fenômeno de desidratação que acabaria fazendo aumentar ρ_f . Por outro lado, seria este o fato que

daria aos picos voltamétricos essa forma pouco simétrica que não é habitual. No presente caso o fenômeno do envelhecimento que gera o pico seria fundamentalmente aqui devido ao fenômeno de desidratação do filme e não a recombinação de defeitos pontuais.

Finalmente, é importante notar que, a menores velocidades de varredura, a resistividade iônica mínima diminui (referente ao pico na voltametria), em acordo com o que já foi observado na Figura 5.12, mostrando a coerência de distintos tipos de formas de trabalhar os resultados.

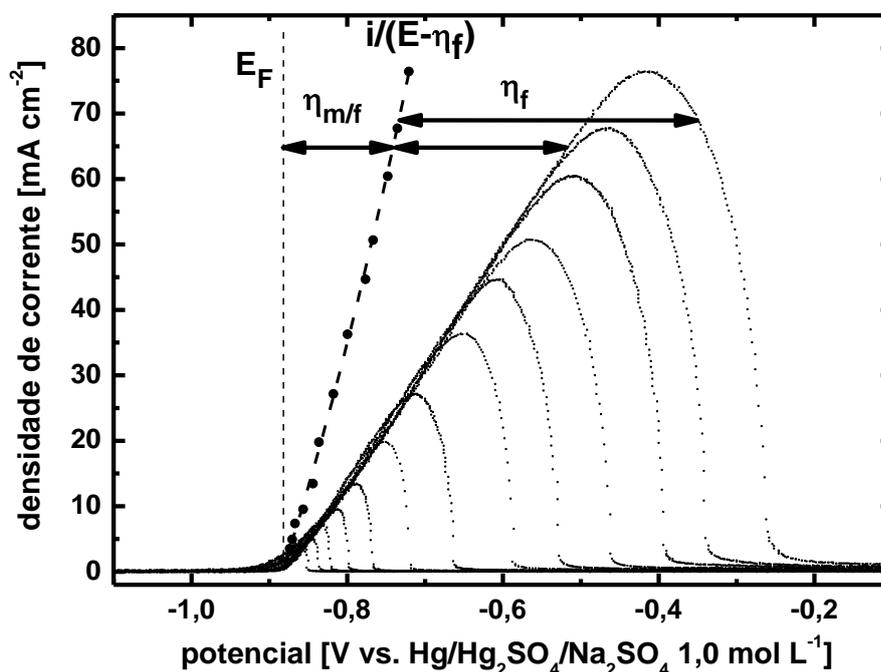


FIGURA 5.17 – Voltametrias anódicas de crescimento de um filme de PbSO₄ em várias velocidades junto com a relação determinada $[i/(E-\eta_f)]$ para a interface metal/filme e o potencial de Flade. E_F : potencial de Flade; E : potencial ou potencial corrigido pela queda ôhmica através do filme; i : densidade de corrente; $\eta_{m/f}$: sobrepotencial na interface metal/filme; η_f : sobrepotencial no filme. Solução Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

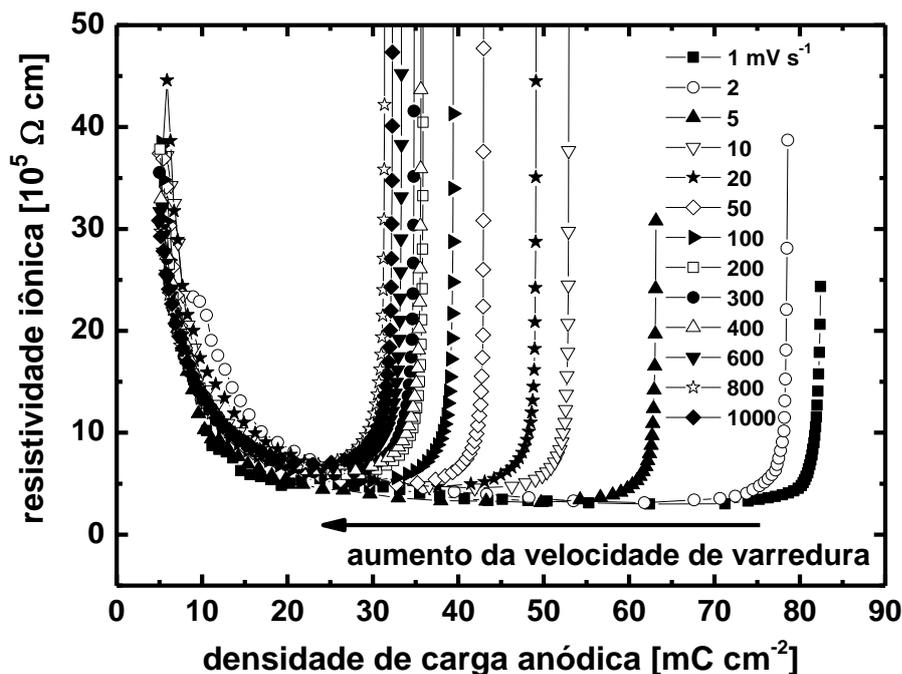


FIGURA 5.18 – Resistividade iônica no filme versus densidade de carga anódica do filme durante crescimento de um filme de PbSO_4 em diferentes velocidades de varredura assinaladas na figura.

Na Figura 5.18, como era de se prever, se observa que: a) ao diminuir a velocidade de varredura, o mínimo se corre para maiores espessuras, indicando que o processo de desidratação se encontra inibido no caso das baixas v , altas densidades de carga (espessuras), e baixas densidades de corrente (baixos campos elétricos). Isto está de acordo com o fato de que às baixas velocidades temos uma menor resistividade iônica no pico (Figura 5.11); b) à medida que se diminui a velocidade de varredura, o mínimo diminui, indicando que a concentração média de defeitos pontuais (o quociente entre os defeitos injetados e as espessuras atingidas) é maior, ao mesmo tempo em que aumenta o tempo para possibilitar a desidratação do filme (o que aumentaria a resistividade iônica). Isto mostra que este fenômeno não está ainda tendo (no mínimo) um papel importante; c) também existe a assimetria característica deste sistema na voltametria de oxidação em relação à zona de aumento de densidades de corrente (relacionada com a injeção de defeitos) quando comparada com a zona de envelhecimento produzindo o pico (relacionada neste caso com a desidratação); d) para as altas v as curvas ρ_f versus q_f tendem a coincidir, mostrando que os filmes tendem a perder sua diferenciação, em correspondência com o fato de que as cargas de pico nestas condições tornam-se constantes.

5.2.2 – Estudo da redução do PbSO_4

Deve se lembrar, antes de qualquer discussão deste tema, que para estudar a redução é necessário fazê-lo sempre sobre o mesmo filme. Isto implica que, em todos os estudos nesta seção, o filme foi sempre crescido previamente anodicamente voltamétrica + potenciostaticamente, até sempre a mesma densidade de carga. Isto significa que diferentemente dos dados anteriormente analisados, como o crescimento potenciostático sempre pode implicar um processo de dirupção (pois durante ele o campo pode diminuir até abaixo do valor crítico que estabiliza o filme), se pode esperar que tenhamos dirupção.

5.2.2.1 – Voltametrias, dirupção e mecanismo envolvido

Na Figura 5.19 encontram-se as voltametrias catódicas da redução sempre de um mesmo filme de 70 mC cm^{-2} de PbSO_4 crescido voltametricamente a 50 mV s^{-1} até um potencial de crescimento potenciostático E_c de $0,0 \text{ V}$ sobre Pb em solução de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

O pico observado é característico de filmes de passivação, quanto maior a velocidade de varredura, maior o pico, deslocando-se para potenciais menores. Diferentemente do que foi observado na seção 5.1.2, se observa apenas um pico catódico, o que reforça a ideia, que foi discutida na mesma seção, de que o filme referente ao pico c_2 acaba por se transformar no filme c_1 desde que a redução seja suficientemente lenta ou, para este caso, haja o envelhecimento potenciostático do filme dando lugar a que a transformação se complete.

Nota-se que a maiores velocidades de varredura ocorre um retardo para início do pico catódico. Este fato está assinalado com o círculo tracejado na Figura 5.19. Ele deve ser relacionado com o tempo necessário para o início da passagem de corrente através do filme envelhecido de PbSO_4 . O fato de o filme ser, em parte, crescido potenciostaticamente, provoca seguramente um maior envelhecimento. Como o início da passagem de corrente através do filme envelhecido necessita de tempo, o atraso fica evidente a maiores velocidades de varredura.

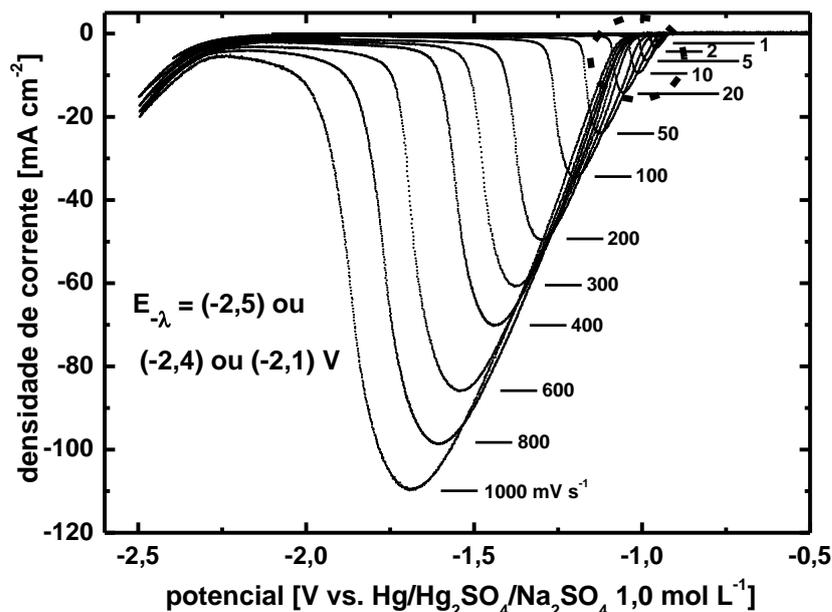


FIGURA 5.19 – Voltametrias catódicas em diferentes velocidades de varredura. Filme sempre crescido voltamétrica + potenciostaticamente previamente até 70 mC cm^{-2} . Círculo tracejado assinalando o retardo observado ao começo do pico. $E_{-\lambda}$: potencial mínimo da varredura. Solução Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 5.20 encontra-se a relação entre a densidade de corrente de pico catódica versus a raiz quadrada da velocidade de varredura. A linearidade a maiores velocidades de varredura, segundo modelo ôhmico, indica uma resistividade iônica constante nas condições de pico para essas velocidades. Dessa forma, utilizando-se as equações 2.13 e 2.14 do modelo ôhmico, calculou-se a resistividade iônica ρ_f para a região linear da Figura 5.20. O valor obtido foi de $3,1 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}$, menor que o obtido para a oxidação mas que não devem comparar-se pois são em condições diferentes. A densidade de corrente de dissolução i_{diss} (calculada por extrapolação) resultou ser de $0,19 \text{ mA cm}^{-2}$. Este valor é menor que o encontrado para o crescimento do filme de PbSO_4 neste mesmo sistema. Este menor valor é evidentemente explicado pelo envelhecimento do filme. Como dito anteriormente para o crescimento do filme, este valor pode ser explicado pelo aumento da solubilidade do PbSO_4 na presença de íons Na^+ (PAVLOV, 2011) e pelo pH da solução de Na_2SO_4 .

Nas menores velocidades de varredura, ocorre um pequeno aumento da resistividade iônica do filme, constatado pela diminuição na inclinação, que deve ser relacionado ao processo de envelhecimento do filme que pode ocorrer na presença de maiores intervalos de tempo.

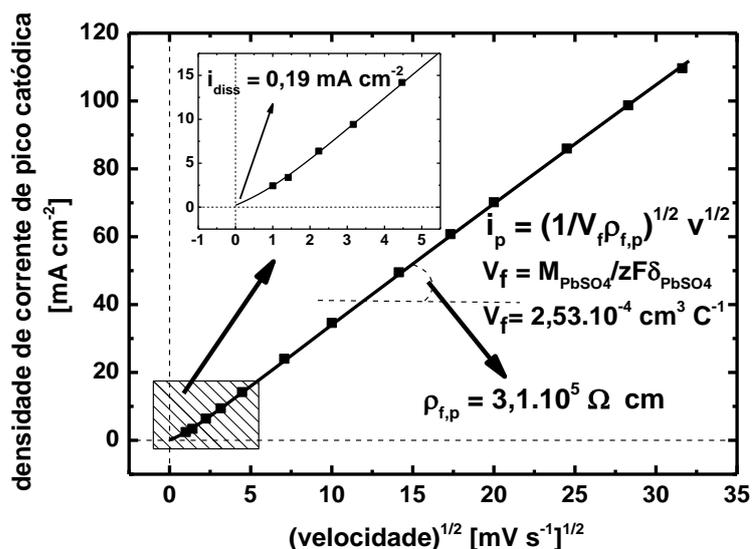


FIGURA 5.20 – Densidade de corrente de pico catódica versus raiz quadrada da velocidade de varredura segundo modelo ôhmico. i_p : densidade de corrente de pico; $\rho_{f,p}$: resistividade iônica do filme nas condições de pico; i_{diss} : densidade de corrente de dissolução; v : velocidade de varredura; V_f : volume por unidade de carga no filme.

O resultado a baixas velocidades da Figura 5.20 está em total acordo com os resultados de todos os sistemas estudados no caso de crescimentos de filmes de passivação. Por outro lado, para o caso de redução destes filmes, praticamente não há literatura. Simultaneamente, deve ter-se em conta que os picos observados na Figura 5.19 (principalmente pensando suas características ao final do pico) não apresentam a queda brusca assimétrica observada e discutida no estudo do respectivo pico anódico. Tudo isto nos leva a conclusão de que, no caso do processo de redução destes filmes envelhecidos potenciostaticamente, não temos argumentos experimentais para, no transiente, pensar em defeitos pontuais não recombinantes (vacâncias catiônicas e aniônicas). Somos assim levados a considerar que durante o transiente as vacâncias injetadas são defeitos pontuais recombinantes (vacâncias catiônicas e cátions intersticiais).

Na realidade, no processo de redução do filme, na interface filme/metal os cátions devem ser injetados na matriz metálica, gerando vacâncias catiônicas $V_{(c)}$ no filme que, pelo campo, migrarão na direção da interface filme/solução. Por sua vez, se deveria considerar que na interface filme/solução a necessidade de que o íon SO_4^{2-} passe à solução poderia fazer com que se injetem cátions metálicos intersticiais $Pb_{(i)}^{2+}$ nessa interface, gerando-se o outro elemento do par de defeitos pontuais recombinantes. O principal argumento neste sentido, além da coerência do

raciocínio, é que os picos de redução não são fundamentalmente qualitativamente diferentes dos picos de oxidação de filmes de passivação já estudados na literatura. Deste ponto de vista, os processos transientes de redução dos filmes de passivação previamente crescidos e envelhecidos potenciostaticamente não seriam fundamentalmente diferentes dos processos de crescimento de filmes de passivação tradicionais nos quais o mecanismo de surgimento do pico é devido à formação de pares de defeitos pontuais recombinantes (vacâncias catiônicas e cátions intersticiais).

Na Figura 5.21(a) encontra-se uma representação esquemática da proposta de mecanismo de redução de um filme de PbSO_4 no sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para as condições transientes, em que atuam os defeitos pontuais recombinantes. O aumento da corrente ao início do pico, como no caso dos picos anódicos de filmes de passivação (D'ALKAINE e SANTANNA, 1998) (D'ALKAINE et al., 2004) (D'ALKAINE et al., 2012), se deve ao aumento da injeção de defeitos recombinantes pela passagem de corrente. Na interface filme/solução a dissolução do íon sulfato faz com que o íon Pb^{2+} passe a uma posição intersticial, gerando-se assim um dos pares recombinantes. O $\text{Pb}_{(i)}^{2+}$ (cátion metálico em posição intersticial), por sua carga, migra na direção do metal de base. Por um lado, na interface metal/filme, o fato da existência de um grande número de vacâncias no metal faz com que cátions metálicos no filme possam ser reduzidos a cátions metálicos no interior do metal (em acordo com os potenciais internos durante a redução), gerando vacâncias catiônicas que por sua carga migrarão na direção da solução. Por outro lado, estas vacâncias catiônicas podem também gerar-se porque ao migrar os íons sulfato na direção da solução e gerar na interface metal/filme vacâncias aniônicas, os Pb^{2+} na rede catiônica (que estavam associados aos SO_4^{2-} que migraram), para restabelecer a neutralidade no lugar, podem passar a formar parte da rede metálica, dando lugar também a vacâncias catiônicas que migrarão na direção da solução (ver mecanismo alternativo de formação de vacâncias catiônicas na Figura 5.21(a)). Estas vacâncias catiônicas (provindas de qualquer desses dois mecanismos), em sua migração, ao encontrar-se com os íons chumbo intersticiais poderão recombinar-se gerando íons chumbo na sub-rede catiônica do filme e fazendo decrescer a quantidade de defeitos pontuais, e, portanto, incrementar a resistividade iônica, dando lugar ao pico na voltametria de redução. Nesta etapa transiente, a corrente dentro do filme circula via os defeitos recombinantes

(vacâncias catiônicas e íons chumbo intersticiais) que quando injetados aumentam a condutividade iônica e que quando se recombinaem a diminuem, dando assim lugar ao pico catódico.

Mas, ao avançar este processo, se passa dessa situação a uma em que predominam defeitos não recombinantes (vacâncias catiônicas e aniônicas) como os transportadores de carga dentro do filme. Esta situação dá lugar ao que se tem denominado (CHAO et al., 1981) (MACDONALD, 2011) situação quase estacionária. Nessa situação uma descrição esquemática de seu mecanismo é apresentada na Figura 5.21(b).

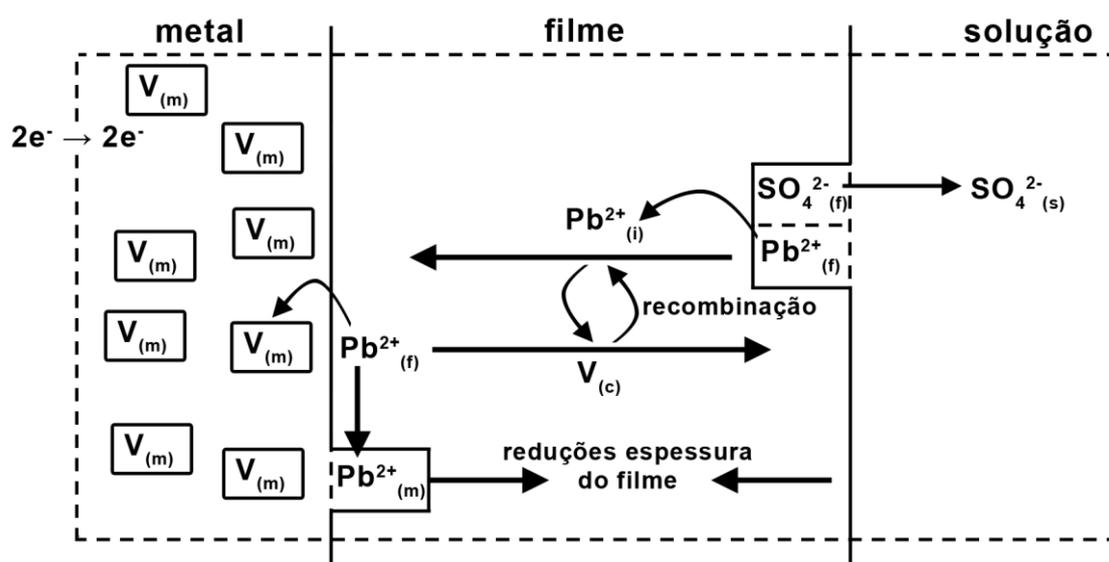


FIGURA 5.21(a) Representação esquemática do sistema $Pb/PbSO_4/Na_2SO_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ durante redução do filme durante as condições voltamétricas transientes (defeitos pontuais recombinantes). $Pb^{2+}_{(m)}$: cátion metálico na fase metal; $Pb^{2+}_{(f)}$: cátion metálico na sub-rede catiônica do filme; $Pb^{2+}_{(i)}$: cátion metálico na sub-rede intersticial do filme; $V_{(m)}$: vacância metálica na fase metal; $V_{(c)}$: vacância catiônica na sub-rede catiônica do filme; $SO_4^{2-}_{(f)}$: ânion sulfato na sub-rede aniônica do filme; $SO_4^{2-}_{(s)}$: ânion sulfato na solução.

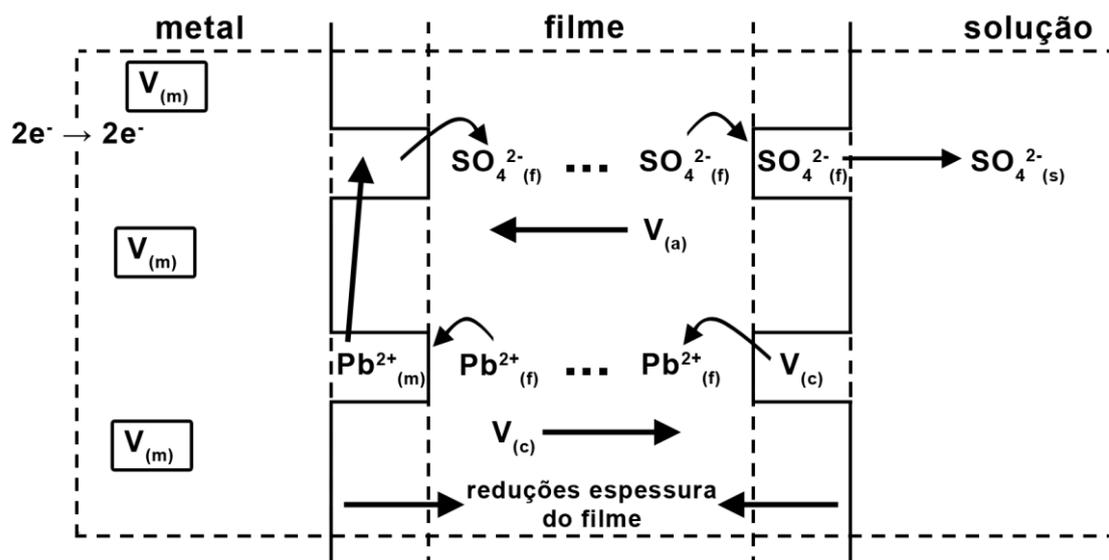


FIGURA 5.21(b) Representação esquemática do sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ durante redução do filme na condição quase-estacionária (defeitos pontuais não recombinantes). Pb²⁺_(m): cátion metálico na fase metal; Pb²⁺_(f): cátion metálico na sub-rede catiônica do filme; V_(m): vacância metálica na fase metal; V_(c): vacância catiônica na sub-rede catiônica do filme; SO₄²⁻_(f): ânion sulfato na sub-rede aniônica do filme; V_(a): vacância aniônica na sub-rede aniônica do filme; SO₄²⁻_(s): ânion sulfato na solução.

No caso da Figura 5.21(b), na qual se tem representado esquematicamente a situação do processo de redução em condições quase estacionárias (as que podem surgir após a etapa transiente em condições de baixa corrente), se pode observar (de acima da figura para abaixo) que: **a)** os íons sulfato ao dissolver-se dão lugar a vacâncias aniônicas que, pelo campo, se movem na direção do metal. Na realidade isto significa que íons sulfato se movem na direção da solução, para logo dissolver-se. Por sua vez, na interface metal/filme, a formação de vacâncias aniônicas (que não podem mover-se para o interior do metal) permite que os íons Pb²⁺ contíguos a elas se possam incorporar nessas posições fazendo crescer o metal no sentido da solução, resolvendo o problema da eletroneutralidade do filme; **b)** note-se que neste caso as vacâncias no metal já têm praticamente desaparecido como resultado dos processos no período transiente (Figura 5.21(a)); **c)** em segundo lugar (de cima para baixo, segunda “linha” do desenho) se observa que os Pb²⁺ podem incorporar-se ao metal ocupando as vacância aniônicas deixadas pelo movimento dos ânions (como analisado), deixando para trás vacâncias catiônicas que podem agora ser ocupadas por cátions à sua direita, e

assim sucessivamente, até se chegar à superfície do filme, fazendo com que desapareça no interior do filme um cátion da interface filme/solução, resolvendo o problema de eletroneutralidade gerado pela dissolução dos ânions. Esta segunda parte do mecanismo faz na realidade com que vacâncias catiônicas migrem da interface metal/filme para a interface filme/solução; **d)** Os dois processos, de migração de vacâncias aniônicas (primeira “linha” do desenho) e de vacâncias catiônicas (segunda “linha” do desenho), fazem com que, ao mesmo tempo, avancem para o interior do filme tanto a interface metal/filme, como a filme/solução. Quando estas interfaces se encontram significa que a redução se completou. É este último fenômeno que se tentou descrever esquematicamente na terceira “linha” do desenho.

Tendo em conta estas propostas de descrições que têm seus correspondentes tratamentos analíticos, vamos, no presente trabalho, analisar o caso das condições transientes e, portanto, da presença de defeitos pontuais recombinantes.

Na Figura 5.22, amplificado para menores velocidades na Figura 5.23, encontra-se a representação da densidade de carga de pico total catódica $q_{T,c}$ versus a velocidade de varredura v . Nota-se que em taxas de redução menores que a de crescimento (50 mV s^{-1}) a densidade de carga total de redução tende e logo se volta igual à crescida (70 mC cm^{-2}). Para taxas maiores de velocidade de redução a densidade de carga total de redução é sempre menor e tende para altas v a um valor constante. Este último fato está relacionado com o fenômeno de dirupção parcial do filme. O que se destaca neste sistema é que a taxa máxima de dirupção chega a ser de apenas 10 % para um filme de 70 mC cm^{-2} , quantidade bem abaixo da observada em trabalhos em H_2SO_4 ao invés de Na_2SO_4 , nos quais a dirupção chega a 60 % (BILATTO, 2009) (FERNANDES, 2012).

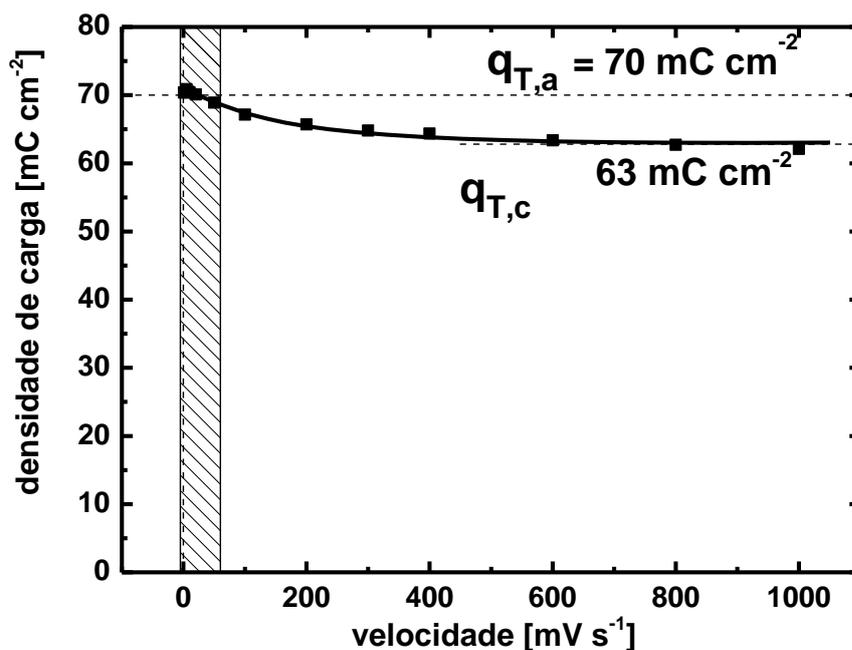


FIGURA 5.22 – Densidade de carga total de redução do filme $q_{T,c}$ versus velocidade de varredura catódica v_c . $q_{T,a}$: densidade de carga total anódica (70 mC cm^{-2}). Região hachurada amplificada na Figura 5.23. Cada medida representa a preparação de um novo filme.

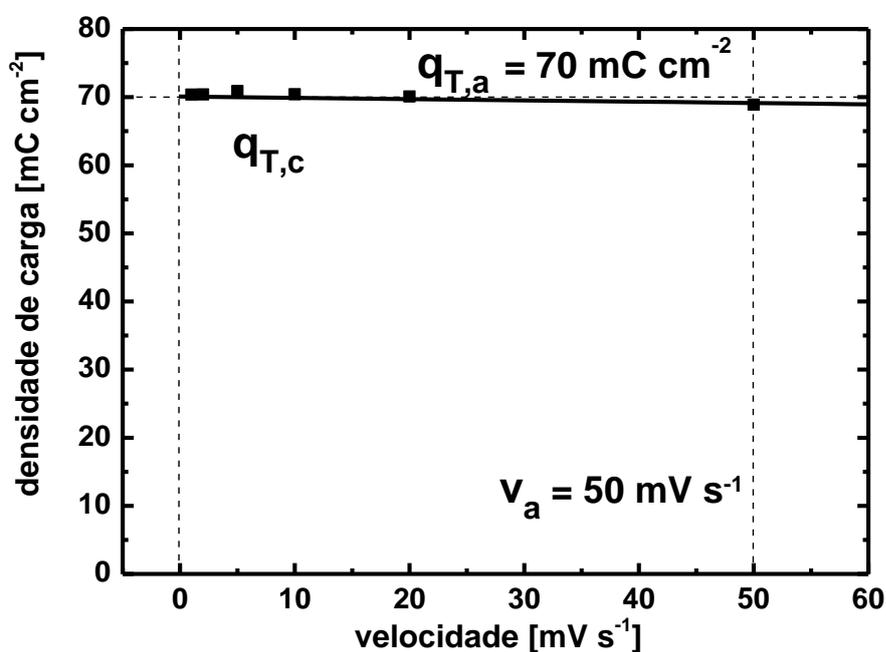


FIGURA 5.23 – Região hachurada amplificada da Figura 5.22. Densidade de carga total de redução do filme $q_{T,c}$ versus velocidade de varredura catódica v_c . $q_{T,a}$: densidade de carga total anódica; v_a : velocidade de varredura anódica. Cada medida representa a preparação de um novo filme.

A dirupção parcial do filme fica evidente para velocidades de redução maiores que a de crescimento, conforme mostrado na Figura 5.22. Para os cálculos das cargas catódicas envolvidas para serem aplicadas nas equações, no caso de reduções, deve-se considerar a carga remanescente do filme na condição de pico. Para que isto seja válido, a dirupção deve ocorrer antes do pico catódico (não deve ocorrer após o pico). Isto, pois se a dirupção ocorresse depois do pico, ela não deveria ser tida em conta nas condições de pico para calcular a queda ôhmica produzida pelo filme.

Ocorre que, no presente caso, como será demonstrado, a dirupção ocorre após o pico e, portanto, não deve ser tida em conta para calcular a correção ôhmica no pico. Mas se isto é assim, então, a carga remanescente não serve para calcular a correção ôhmica no pico, e é necessário calculá-la a partir da diferença entre a densidade de carga total anódica (de crescimento) e a densidade de carga de redução até o pico.

A Figura 5.24 mostra a densidade de carga de pico catódica $q_{p,c}$ versus a velocidade de varredura v (também colocou-se, para comparação, a densidade de carga anódica total formada do filme). A carga de redução até o pico se demonstra na Figura 5.24 que é constante e próxima a $40,3 \text{ mC cm}^{-2}$, independente da taxa de redução, o que significa que a dirupção não ocorreu nesta parte da voltametria.

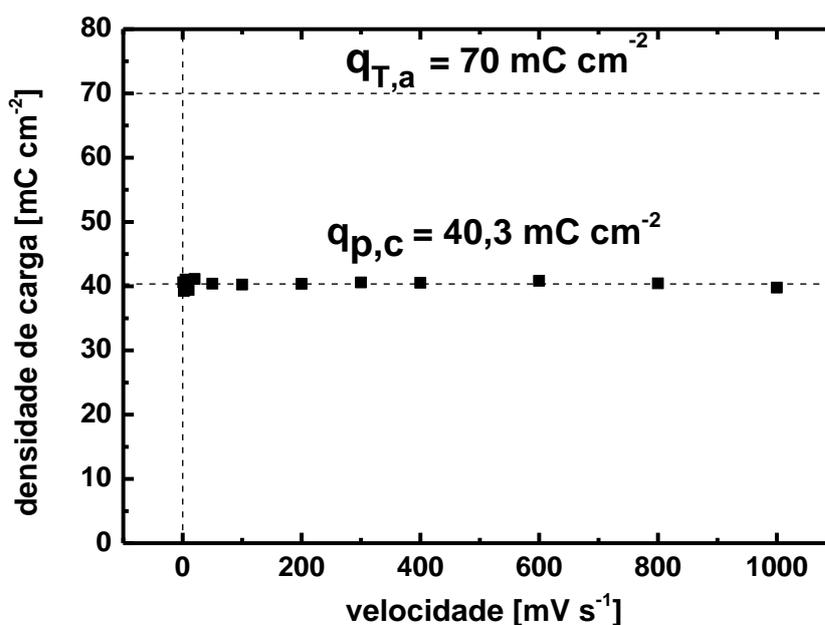


FIGURA 5.24 – Densidade de carga de pico catódica $q_{p,c}$ versus a velocidade de varredura. $q_{T,a}$: densidade de carga total anódica. $q_{p,a}$ para comparação.

Por outro lado, na Figura 5.25(a) se demonstra que a carga catódica remanescente após o pico diminui quando aumentamos a velocidade de varredura, sendo que para velocidades menores que a velocidade de crescimento (50 mV s^{-1}) tende a voltar-se constante e igual à de crescimento. Ela segue um padrão totalmente equivalente ao da densidade de carga total de formação (colocada na mesma figura para comparação). Isto demonstra que a dirupção ocorre neste caso após o pico catódico e depende da velocidade de varredura, em especial, que a velocidade catódica seja maior que a de formação, mesmo que entre ambas tenha existido uma condição potenciostática por certo tempo, para produzir sempre o mesmo filme. Como consequência, para a correção pela queda ôhmica do filme nas condições de pico, deveremos calcular a espessura do filme a partir da diferença entre a densidade de carga de formação e a de redução até o pico.

Na Figura 5.25(b) se observa a diferença entre as densidades de carga total anódica (incluindo a parte potenciostática) e a catódica até o pico. Para comparação, se inclui a densidade de carga total de formação (70 mC cm^{-2}). Observa-se que ambas dão valores constantes e diferentes em relação ao filme ainda não reduzido nem disrupto. Isto volta a comprovar que a dirupção não ocorre até o pico de redução. O valor calculado para a carga remanescente até o pico catódico e antes que ocorra qualquer dirupção resultou ser de $29,8 \text{ mC cm}^{-2}$. Esta é a carga que se deve utilizar para as correções ôhmicas na condição de pico.

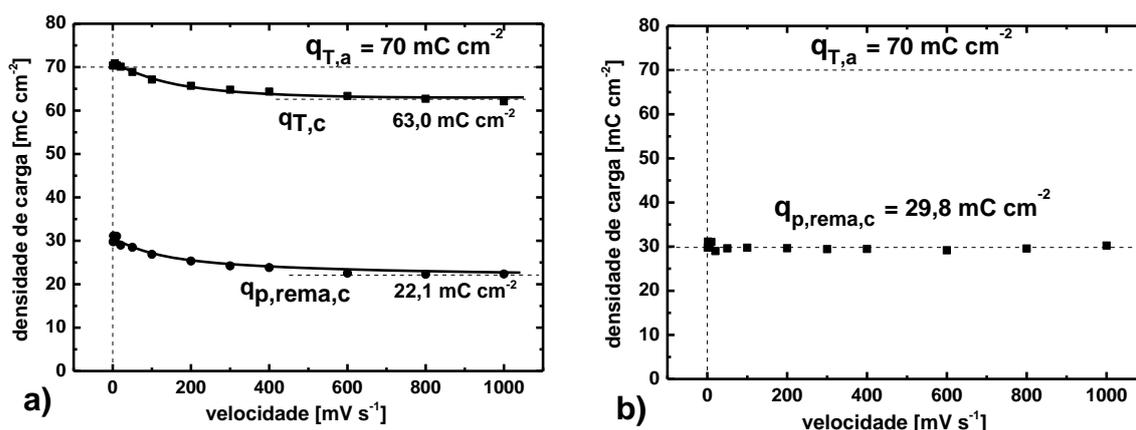


FIGURA 5.25(a) Densidade de carga de pico remanescente catódica $q_{p,rema,c}$ versus a velocidade de varredura, calculada diretamente por integração das densidades de corrente após o pico; (b) Densidade de carga de pico remanescente catódica $q_{p,rema,c}$ versus a velocidade de varredura, calculada pela diferença entre densidades de carga total anódica e catódica até o pico.

Como explicar os valores constantes obtidos? Eles poderiam indicar que na região do pico os filmes poderiam ser vistos como se tivessem a mesma estrutura. Para tratar de comprovar esta afirmação se representaram as Figuras 5.26 e 5.27. Para densidades de carga remanescente calculada indiretamente perto do pico, assinaladas pelas linhas tracejadas na Figura 5.26, representou-se a relação entre a densidade de corrente e a raiz quadrada da velocidade (Figura 5.27). O resultado é uma relação linear (não passando por zero), o que mostra a existência de problemas de “envelhecimento” a baixas velocidades de varredura. De acordo com o modelo ôhmico, este resultado indica que a resistividade iônica seria constante para filmes com a mesma carga perto da carga de pico, nas regiões na Figura 5.26 em que as curvas têm tendência a apresentarem a mesma simetria. Dessa forma, para os cálculos catódicos que seguem, não foi levada em conta a carga referente ao filme disrupto, pois o fenômeno de dirupção ocorreria após o potencial de pico de redução.

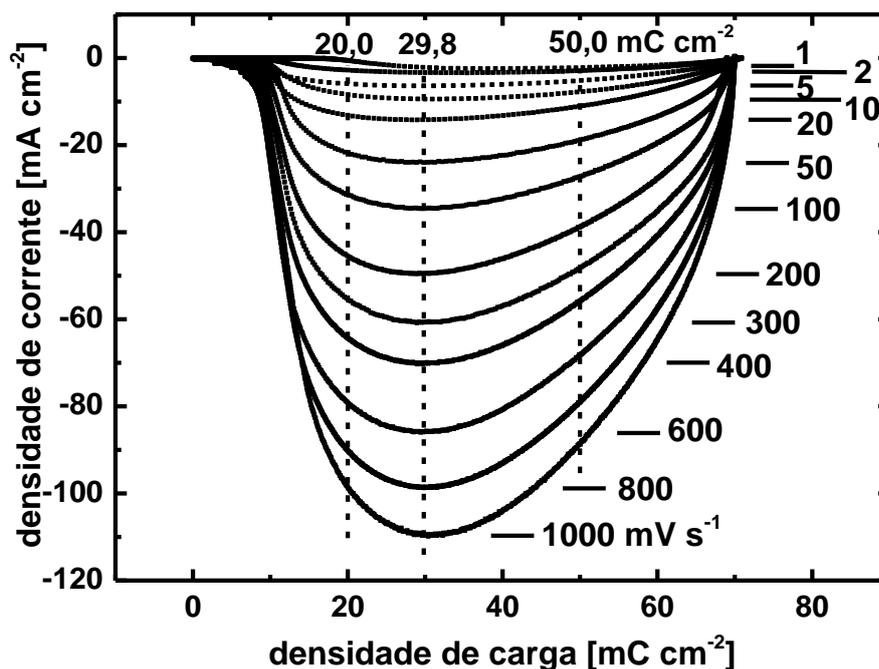


FIGURA 5.26 – Densidade de corrente catódica na redução voltamétrica versus densidade de carga remanescente catódica calculada indiretamente durante redução de um filme anódico crescido sempre até 70 mC cm⁻² de PbSO₄. Linhas tracejadas referentes a diferentes densidades de carga remanescente.

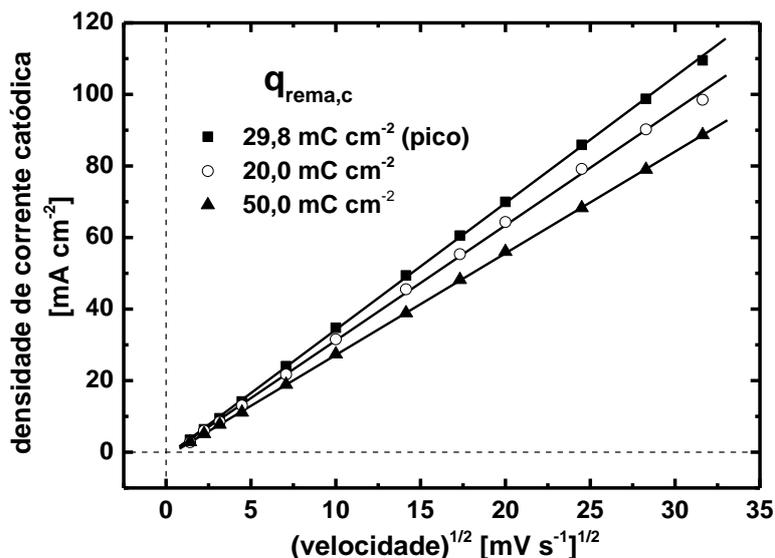


FIGURA 5.27 – Densidade de corrente catódica versus raiz quadrada da velocidade de varredura nas três diferentes densidades de carga remanescente do filme das três densidades de carga assinaladas como linhas tracejadas da Figura 5.26. $q_{rema,c}$: densidade de carga remanescente catódica calculada indiretamente.

5.2.2.2 – Aplicação do modelo cinético de redução de filmes de passivação em condições transientes

Aqui também se utilizou as equações já apresentadas para o modelo ôhmico em condições transientes (D'ALKAINE et al., 2004) para lograr se fazer uma análise quantitativa da redução do filme de PbSO₄. A partir da equação 2.13, foi possível calcular o sobrepotencial através do filme no potencial de pico ($\eta_{f,p}$). Isto permite calcular a relação densidade de corrente/potencial corrigido para a queda ôhmica através do filme nas condições de pico [$i_p/(E_p - \eta_{f,p})$] e a representação [$\ln i_p/(E_p - \eta_{f,p})$] para a interface metal/filme, sendo que esta última quando avaliada para a carga inicial do filme em E_i (q_0) deve dar uma representação de Tafel (ver caso anódico). Mas aqui deve se destacar que, diferentemente do caso do crescimento, a densidade de carga do filme q_f agora será diretamente a densidade de carga remanescente q_{rema} , pois o uso de um q_0 não faz sentido para o caso da redução. Por outro lado, como já foi dito na seção anterior, a carga referente à interrupção não deve ser levada em conta nos cálculos, uma vez que o fenômeno ocorre após o pico.

Na Figura 5.28 encontra-se a representação tipo Tafel encontrada para a redução do filme de PbSO_4 . O potencial de Flade E_F obtido desta figura é de $-0,908 \text{ V}$, valor um pouco menor do encontrado para o crescimento, o que está relacionado com o processo de envelhecimento do filme, mas perfeitamente compatível com o valor do potencial reversível nesta solução. A densidade de corrente de $i_{c,\text{Pb/PbSO}_4}^0$ resultou ser de $19,9 \text{ mA cm}^{-2}$ em coerência com outros dados da literatura (D'ALKAINE et al., 2012) (FERNANDES, 2012). O coeficiente de transferência catódica α_c foi de $0,45$. Teoricamente, para um mesmo filme, os valores de α_a e α_c somados deveriam dar $2,0$, a carga do íon Pb^{2+} . Os resultados mostram que essa soma dá praticamente $1,80$, o que para o nível de análise experimental é um resultado bem razoável tendo em conta que o filme reduzido é um filme envelhecido potenciostaticamente e que, portanto, sendo dois filmes distintos, o resultado não tem por que dar $2,0$. Para se ter uma ideia global do sistema, as relações de Tafel para o crescimento e a redução dos dois filmes encontram-se na Figura 5.29.

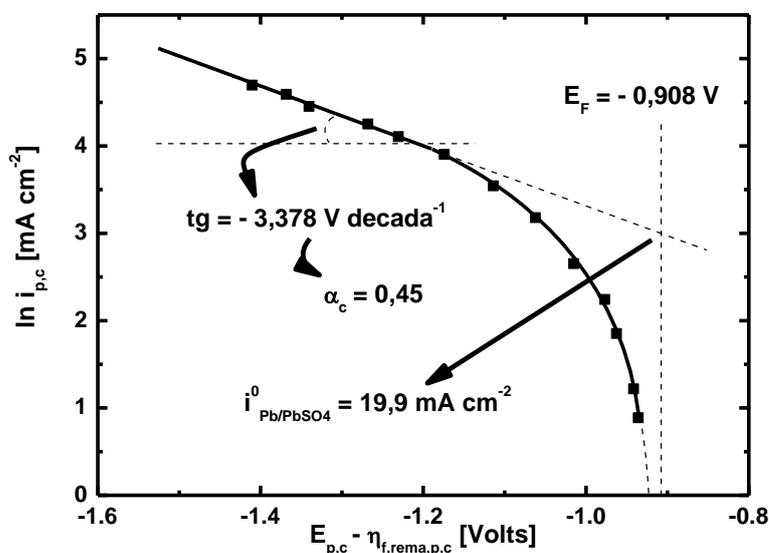


FIGURA 5.28 – Relação de Tafel para a redução do filme de PbSO_4 sobre Pb em Na_2SO_4 1 mol L^{-1} . E_F : potencial de Flade; $E_{p,c}$: potencial de pico catódico; $\eta_{f,\text{rema},p,c}$: sobrepotencial do filme remanescente de pico catódico calculado indiretamente; α_c : coeficiente de transferência catódica; $i_{\text{Pb/PbSO}_4}^0$: densidade de corrente de troca na interface Pb/PbSO_4 ; $i_{p,c}$: densidade de corrente de pico catódica.

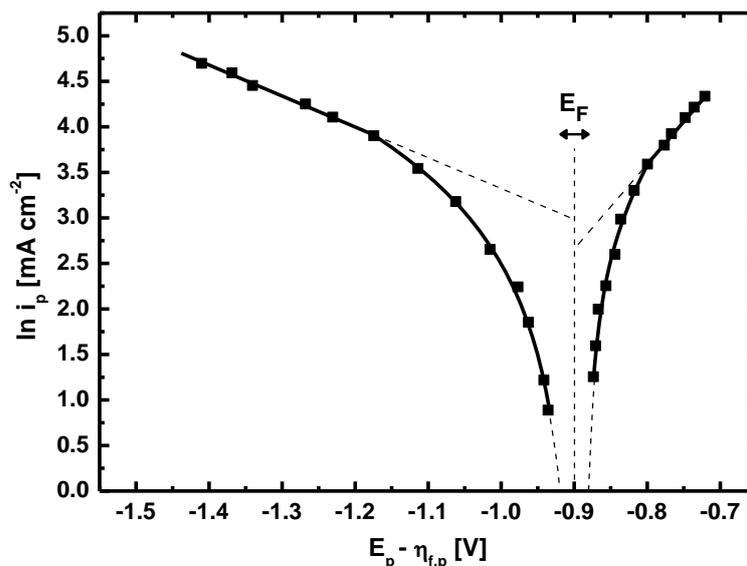


FIGURA 5.29 - Relações de Tafel para o crescimento e a redução dos dois filmes de PbSO_4 sobre Pb em Na_2SO_4 1 mol L^{-1} . E_F : potencial de Flade; E_p : potencial de pico; $\eta_{f,p}$: sobrepotencial do filme de pico; α_c : coeficiente de transferência catódica; α_a : coeficiente de transferência anódico; $i_{p,c}$: densidade de corrente de pico.

É interessante destacar na Figura 5.29 que na interface metal/filme a corrente de troca catódica da redução do filme envelhecido dá um valor maior que a da formação anódica do filme. Este dado não é o que em geral se tem encontrado (D'ALKAINE et al., 2012) para este sistema em outras soluções nas quais, como seria mais razoável esperar, a situação se inverte. Por outro lado, como devia se esperar, a curva de Tafel anódica na interface Pb/ PbSO_4 de formação do filme se encontra na Figura 5.29 deslocada para maiores potenciais com relação a correspondente catódica de redução.

Finalmente, a partir da relação de Tafel obtida para a redução, foi possível traçar a curva da densidade de corrente em função do potencial corrigido calculado [$i/(E - \eta_f)$], mostrada na Figura 5.30 e compará-la neste mesmo gráfico com os resultados voltamétricos. A partir deste gráfico, é possível determinar graficamente os valores de η_f para cada momento das voltametrias durante a redução do filme de PbSO_4 como se fez para o caso anódico. Alguns destes valores foram assinalados na figura.

Com os valores de η_f e a partir da equação 2.14, calcula-se então os valores da resistividade iônica ρ_f para cada uma das cargas remanescentes durante o transiente. O resultado encontra-se na Figura 5.31 versus a carga remanescente calculada indiretamente. Nota-se que a resistividade iônica diminui rapidamente,

devido à injeção de defeitos em um filme envelhecido, até atingir um mínimo ou passar por um patamar, dependendo da velocidade de varredura analisada. Na região referente ao pico nas voltametrias, em torno de 30 mC cm^{-2} de densidade de carga remanescente, a resistividade iônica é praticamente a mesma para maiores velocidades de varredura (mostrando ser sempre o mesmo filme) e aumenta para menores taxas de redução, concordando com o que já foi observado na Figura 5.20.

Finalmente, para menores valores de densidade de carga remanescente, a resistividade iônica aumenta rapidamente, o que está relacionado à diminuição da espessura do filme, chegando a uma situação na qual a reação de recombinação de defeitos pontuais recombinantes passa a atuar efetivamente.

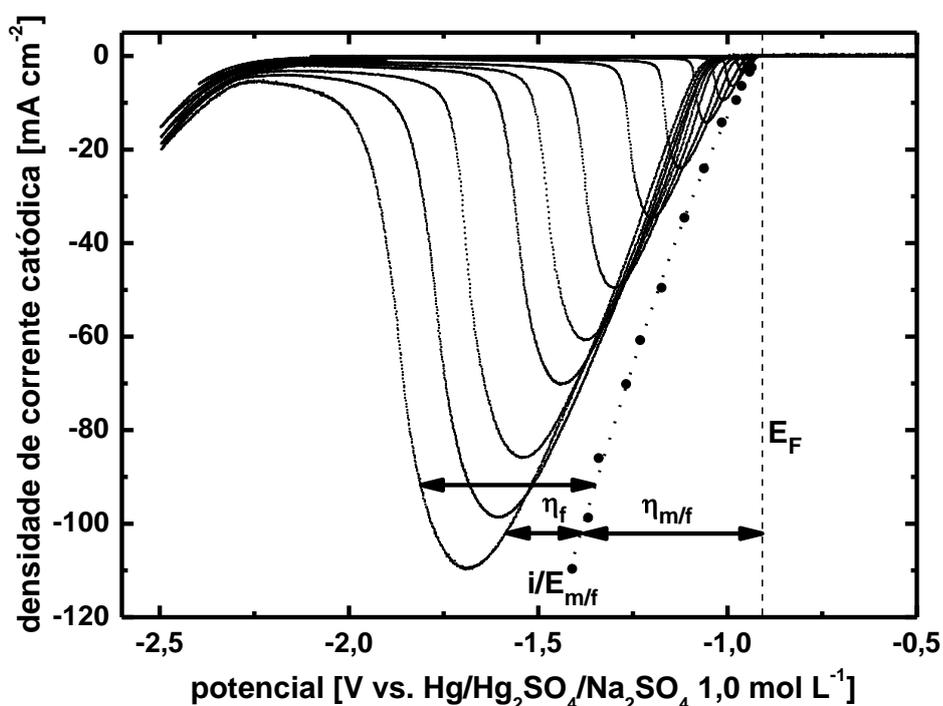


FIGURA 5.30 – Relação determinada de $[i/(E - \eta_f)]$ para a interface metal/filme com as voltametrias catódicas em várias velocidades de redução do filme de PbSO_4 . E_F : potencial de Flade; E : potencial; $E_{m/f}$: potencial na interface metal/filme; i : densidade de corrente; $\eta_{m/f}$: sobrepotencial na interface metal/filme; η_f : sobrepotencial no filme. Solução Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

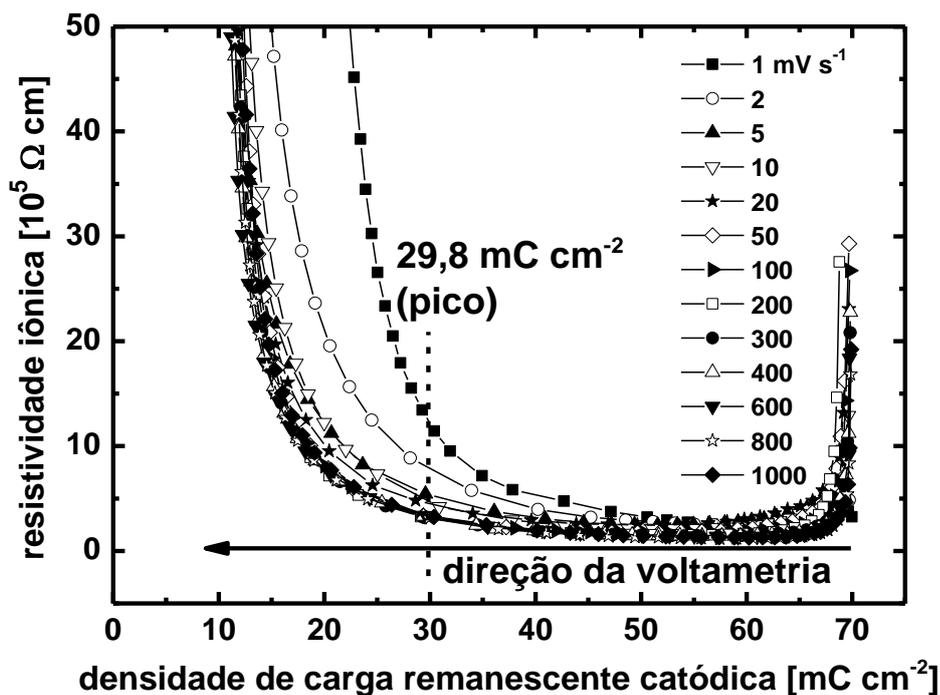


FIGURA 5.31 – Resistividade iônica versus densidade de carga remanescente catódica calculadas indiretamente durante redução de um filme de PbSO_4 para diferentes velocidades de varredura.

5.2.3 – Efeito do potencial interno da solução de Na_2SO_4 na estabilidade do filme de PbSO_4

O fenômeno de dirupção parcial do filme está diretamente relacionado, entre outros fatores (tipo de filme, variações estequiométricas, hidratação, etc.), com o campo elétrico através dele. O rompimento pode ocorrer quando o campo se torna insuficiente para estabilizá-lo (abaixo de um valor de campo crítico). Para testar esta teoria, mesmo tendo em conta o fato da pouca tendência à dirupção mostrada pelo filme estudado quando comparado com o mesmo filme em outras condições, se estudou o efeito do potencial interno da solução na estabilidade do filme através da variação da concentração da solução (consequentemente, de seu potencial interno) durante a redução. Os estudos foram feitos sempre a partir de um mesmo filme repetidamente crescido voltamétrica e potenciostaticamente até 60 mC cm^{-2} em Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 5.32 podem-se observar as voltametrias de crescimento sempre em solução de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e as respectivas voltametrias de redução nas distintas concentrações estudadas de Na_2SO_4 , de $0,1$ a $1,4 \text{ mol L}^{-1}$. Nota-se que

a densidade de corrente de pico diminui conforme a concentração da solução de redução também diminui, porém o pico se alarga e, como consequência, ao se calcular as densidades de cargas totais envolvidas, conforme mostrado na Figura 5.33, se observa que tanto as cargas de pico remanescentes como as totais catódicas dão valores constantes. Mais ainda, a carga total de redução do pico catódico corresponde a uma densidade de carga constante de $57,5 \text{ mC cm}^{-2}$ (Figura 5.33). Isto representa 96% da carga de formação e pode atribuir-se ao fato de que se teve que passar de uma solução a outra, para o qual se deveu cortar a polarização. Isto se realizou em todos os casos (mesmo no que a redução se realizava na mesma concentração da formação) para que todas as medidas fossem equivalentes.

Dessa forma, da Figura 5.33, se deduz, através da constância encontrada nas densidades de carga de redução do filme de PbSO_4 , que para o intervalo de concentrações estudado não se alcançou uma variação do potencial interno da solução que comprometesse a estabilidade do filme estudado, não chegando a produzir-se, portanto, o fenômeno de dirupção. O fato de o eletrodo poder ser despolarizado e transferido entre uma solução e outra (mesmo com uma pequena perda), conforme descrito nos Materiais e Métodos, já indica uma alta estabilidade do filme de PbSO_4 no sistema estudado o que não o faz conveniente para o estudo que se pretendia nesta seção.

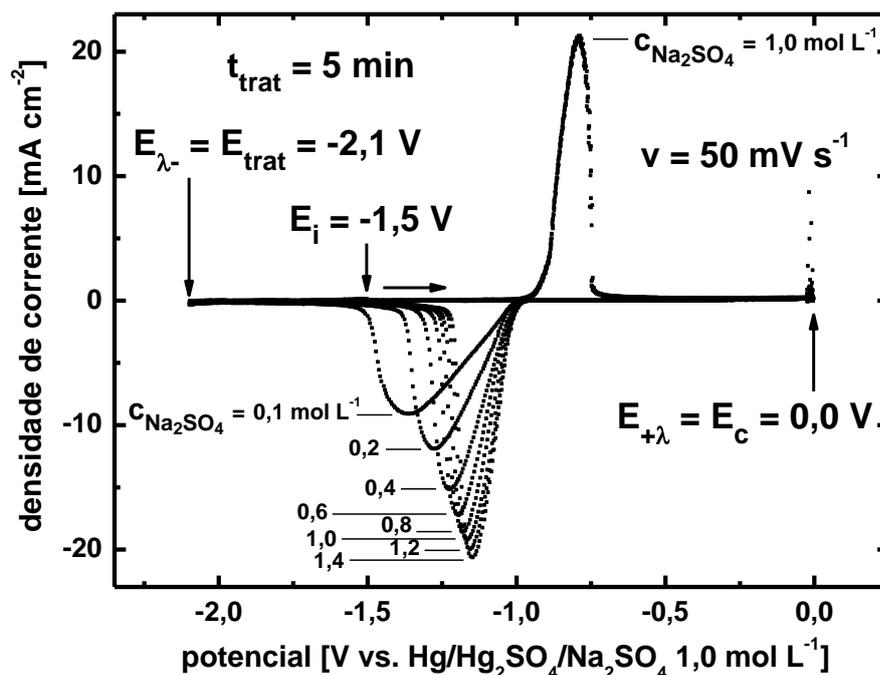


FIGURA 5.32 – Curvas anódicas sempre em Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e catódicas dos respectivos mesmos filmes em soluções de Na_2SO_4 com distintas concentrações assinaladas na figura. Carga anódica sempre de 60 mC cm^{-2} em todos os casos. E_i : potencial inicial; $E_{\lambda+}$: potencial máximo de varredura; $E_{\lambda-}$: potencial mínimo de varredura; E_c : potencial de crescimento; E_{trat} : potencial de tratamento; t_{trat} : tempo de tratamento em E_{trat} ; v : velocidade de varredura; $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$: concentração da solução de sulfato de sódio.

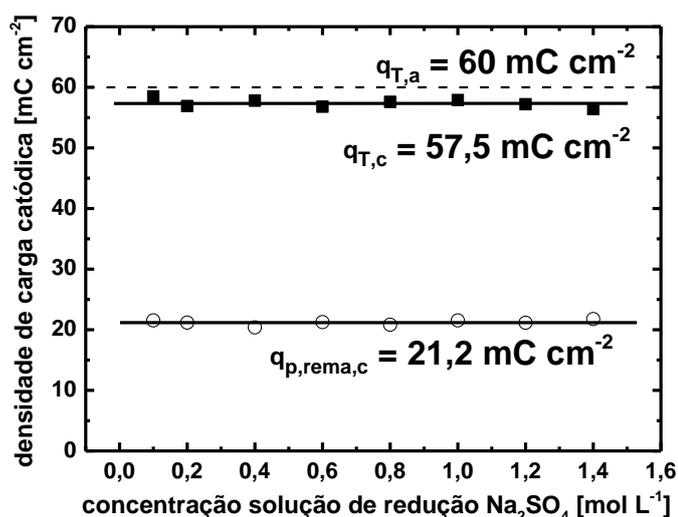


FIGURA 5.33 – Densidades de cargas de pico remanescentes e totais catódicas da redução do filme de PbSO_4 obtidas da Figura 5.32. Para comparação se coloca o dado da densidade de carga de formação sempre constante. $q_{T,a}$: densidade de carga total anódica; $q_{T,c}$: densidade de carga total catódica; $q_{p,rema,c}$: densidade de carga de pico remanescente catódica.

6 – Conclusões

A adição de uma etapa de polimento químico antes da estabilização voltamétrica/potenciostática do eletrodo de trabalho permitiu a melhora da reprodutibilidade de $\pm 5\%$ para $\pm 2\%$ nas medidas voltamétricas para o sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄. Desenvolveu-se um método para transferência do eletrodo de trabalho entre soluções que garantiu uma reprodutibilidade de $\pm 4\%$.

Existe nucleação prévia à formação do filme de PbSO₄ no sistema Pb/Na₂SO₄.

Ocorre a formação de dois filmes distintos com estequiometrias próximas durante o crescimento, comprovada pela existência de dois picos catódicos (c_1 e c_2) quando a redução (sem envelhecimento potenciostático prévio) é feita a altas taxas de varredura. Se a redução ocorre a baixas velocidades ou se o filme é envelhecido potenciostaticamente, o filme referente ao pico c_2 se transforma no filme referente ao pico c_1 , comprovado pela existência de apenas um pico na voltametria de redução.

O mecanismo de crescimento do filme ocorre de forma distinta à observada em todos os outros estudos realizados em condições semelhantes. O aumento do fluxo de corrente se dá pela injeção de defeitos pontuais não recombinantes. Como a recombinação de defeitos não ocorre, o aumento da resistividade iônica do filme está relacionado com o fenômeno de desidratação. A menores velocidades de crescimento, o fenômeno de desidratação é dificultado pela maior quantidade de cargas envolvidas (filme mais espesso), resultando em uma resistividade iônica menor nas condições de pico.

Ainda em relação ao crescimento do filme, o transporte na interface metal/filme segue uma relação de Tafel para um q_0 de $4,0 \pm 1,0 \text{ mC cm}^{-2}$. O potencial de Flade resultou ser $-0,882 \text{ V}$, $i_{\text{Pb/PbSO}_4}^0$ igual a $16,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e α_a igual a $1,33$. O cálculo da resistividade iônica durante o transiente mostra que a velocidades de varredura maiores que 800 mV s^{-1} se chega a uma condição limite em que os filmes formados apresentam características semelhantes.

O mecanismo de redução ocorre durante o transiente pela injeção de defeitos pontuais recombinantes e, durante a condição quase estacionária, por defeitos pontuais não recombinantes.

Na redução do filme, o transporte na interface metal/filme também segue uma relação de Tafel. O potencial de Flade resultou ser $-0,908$ V, $i^0_{\text{Pb/PbSO}_4}$ igual a $19,9 \text{ mA cm}^{-2}$ e α_c igual a $0,45$. O cálculo da resistividade iônica durante o transiente mostra que a velocidades de varredura maiores que 50 mV s^{-1} se chega a uma condição limite em os filmes formados apresentam características semelhantes.

Em relação ao fenômeno de dirupção, este não ocorre quando o filme não é envelhecido potenciostaticamente. Quando o filme é envelhecido potenciostaticamente, o fenômeno de dirupção ocorre, ao final do pico catódico, para velocidades de redução maiores que a de crescimento, até um valor máximo de 10% para um filme de 70 mC cm^{-2} , valor muito menor que o observado para outros sistemas em condições semelhantes. A variação do potencial interno da solução não gera dirupção no filme de PbSO_4 .

7 – Referências bibliográficas

- ABD EL AAL, E. E. "Cyclic voltammetric behavior of the lead electrode in sodium sulfate solutions". *Journal of Power Sources*, **102**: 233, 2001.
- ALBANI, O. A.; ZERBINO, J. O.; VILCHE, J. R. & ARVIA, A. J. "A comparative electrochemical and ellipsometric study of the iron electrodes in different alkaline electrolytes". *Electrochimica acta*, 31(11): 1403, 1986.
- AMARAL, S. T.; MARTINI, E. M. A. & MULLER, I. L. "An attempt of experimental separation of the potentiodynamic anodic peaks of iron in alkaline solutions and application of the ohmic model for passive film growth". *Corrosion Science*, **43**: 853, 2001.
- ANDRADE, J. *Um Estudo Crítico Sobre Análises Morfológicas Ex Situ de Sistemas Passíveis do Fenômeno de Corrosão*. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE – UFPR, 2010. Tese de Doutorado, 132p.
- ARMSTRONG, R. D. & HARRISON, J. A. "Dissolution precipitation at rotating disc electrode". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 36(1): 79, 1972.
- ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P. & WRIGHT, W. J. *The Science and Engineering of Materials*. 6 ed. C. L. Engineering, 2010. cap. 8.
- BATTAGLIA, V. & NEWMAN, J. "Modeling of a growing oxide film: The Iron/Iron Oxide system". *Journal of Electrochemical Society*, 142(5): 1423, 1995.
- BILATTO, S. E. R. *Aplicação do Modelo Ôhmico na Oxidação e na Redução do Sulfato de Chumbo*. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE – UFPR, 2009. Dissertação de Mestrado.
- BOSCHETO, E. P. *Simulação do Crescimento de Filmes Sobre Metais. O Caso Voltamétrico*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2008. Dissertação de mestrado, 69p.
- CHAO, C. Y.; LIN, L. F. & MACDONALD, D. D. "A point defect model for anodic passive films. I. Film growth kinetics". *Journal of the Electrochemical Society*, 128(6): 1187, 1981.
- CHEN, J-S. "Effect of Na₂SO₄ additive in positive electrodes on the performance of sealed lead-acid cells for electric scooter applications". *Journal of Power Sources*, **90**, 125, 2000.
- CHEN, C. T. & CAHAN, B. D. "The nature of the passive film on iron. III. The Chemi-Conductor Model and further supporting evidence". *Journal of Electrochemical Society*, 129(5): 921, 1982.
- D'ALKAINE, C. V. "Cinética de crescimento de óxido em filmes passivantes". *Anais do IX Congresso Iberoamericano de Eletroquímica*. Laguna – Tenerife, Espanha, 1990.
- D'ALKAINE, C. V. "The growth kinetics of passivating films through the Hopping Motion model". *Trends in Corrosion Research*, **1**: 91, 1993.
- D'ALKAINE, C. V. "Transientes na Passivação, Sistemas Dinâmicos e Simulações". *Anais do XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*. Araraquara – SP, 2002a.
- D'ALKAINE, C. V. *Passivity and Dynamic Systems*. Text of Plenary Lecture at 15th International Corrosion Congress, Espanha, 2002b.
- D'ALKAINE, C. V. & BOUCHERIT, M. N. "Potentiostatic growth of ZnO on Zn. The Application of the Ohmic Model". *Journal of the Electrochemical Society*, **144**: 3331, 1997.

- D'ALKAINE, C. V. & PRATTA, P. M. P. "Electrochemical data about Disruption of passivating films. The Pb/PbSO₄/H₂SO₄ system". IN: *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*. MARCUS, P. & MAURICE, V. (Eds.). Paris, Elsevier, 2006. p. 161-166.
- D'ALKAINE, C. V. & SANTANNA, M. A. "Passivating films on nickel in alkaline solutions. II. Ni(II) anodic film growth: quantitative treatment and the influence of the OH⁻ concentration". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **457**: 13, 1998.
- D'ALKAINE, C. V.; SOUZA, L. M. M. & NART, F. C. "The anodic behaviour of niobium -III. Kinetics of anodic film growth by potentiodynamic and galvanostatic techniques - general models, equations and their applications". *Corrosion Science*, **34**(1): 129, 1993.
- D'ALKAINE, C. V.; CARUBELLI, A. & LOPES, M. C. "The kinetic mechanism of the PbO₂ discharge of the lead/acid positive plates". *Journal of Power Sources*, **64**: 111, 1997.
- D'ALKAINE, C. V.; TÚLIO, P. C.; BRITO, G. A. O. & SALVADOR, J. A. "Simulation of ionic resistivity of ultra-thin passivating films on metals during galvanostatic transient growth". *Journal of Brazilian Chemical Society*, **13**(4): 535, 2002.
- D'ALKAINE, C. V.; BERTON, M. A.C. & TÚLIO, P. C. "Quantitative Ohmic model for transient growths of passivating films. The voltammetric case". *Electrochimica Acta*. **49**(12): 1989, 2004.
- D'ALKAINE, C. V.; GARCIA, C. M.; BRITO, G. A. O.; PRATTA, P.M. P. & FERNANDES, F. P. "Disruption processes in films grown and reduced electrochemically on metals". *Journal of Solid State Electrochemistry*, **11**(11): 1575, 2007.
- 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*, **191**: 28, 2009.
- D'ALKAINE, C. V.; SOUZA, L. L. M. & BRITO, G. A. O. "Solid state reactions at metal/film interfaces: The case of the Pb/PbSO₄ interface". *Journal of Power Sources*, **210**: 218, 2012.
- EL-SHERBINI, E. F.; ABD EL REHIM, S. S. "Electrochemical behaviour of lead electrode in Na₂SO₄ solutions". *Materials Chemistry and Physics*, **88**: 17, 2004.
- FERG, E. E.; LOYSON, P. & RUST, N. "Porosity measurements of electrodes used in lead-acid batteries". *Journal of Power Sources*, **141**: 316, 2005.
- FERNANDES, F. P. *Estudo dos Mecanismos Reacionais das Placas Negativas e Positivas de Baterias de Chumbo-Ácido Durante os Processos de Descarga e Carga*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2012. Tese de Doutorado, 142p.
- FLETCHER, S. "Some recent developments in electrochemical nucleation-growth-collision theory". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **118**: 419, 1981.
- GERISCHER, H. "Neglected problems in the pH dependence of the flatband potential of semiconducting oxides and semiconductors covered with oxide layers". *Electrochimica Acta*, **34**(8): 1005, 1989.
- JANSEN, R. & BECK, F. "A kinetic model for the potentiodynamic passivation of zinc in acids or concentrated salt solutions". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **384**: 93, 1995.
- KIRCHHEIM, R.; HEINE, B.; HOFMANN, S. & HOFSSÄSS, H. "Compositional changes of passive films due to different transport rates and preferential dissolution". *Corrosion Science*, **31**: 573, 1990.

- MACDONALD, D. D. "The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects". *Electrochimica Acta*, 56(4): 1761, 2011.
- MARCUS, P. & MAURICE, V. (Eds.). *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*. Paris, Elsevier, 2006.
- PAVLOV, D. *Lead-Acid batteries: Science and Technology*. Paris, Elsevier, 2011.
- RAND, D. A. J.; GARCHE, J.; MOSELEY, P. T. & PARKER, C. D. (Eds.). *Valve-Regulated Lead-Acid Batteries*. Paris, Elsevier, 2004. cap. 4.
- SATO, N. & COHEN, M. "The kinetics of anodic oxidation of iron in neutral solution. I. Steady growth region". *Journal of the Electrochemical Society*. 111(5): 512, 1964.
- SATO, N. & HASHIMOTO, K. (Eds.). *Passivation of Metals and Semiconductors*. 1990.
- SATO, N. & OKAMOTO, G. "Electrochemical passivation of metals". IN: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry, vol 4*. BOCKRIS, J. O'M.; CONWAY, B. E.; YEAGER, E. B. & WHITE, R. E. (Eds.). Nova Iorque, Plenum Press, 1981. p. 193-245.
- TAKEHARA, Z. "Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead battery". *Journal of Power Sources*, **85**: 29, 2000.
- TRETTENHAHN, G. L. J.; NAUER, G. E. & NECKEL A. "In situ Fourier-transform infrared investigations of lead electrodes in sulfuric acid: formation of lead sulfate on lead and lead alloys". *Journal of Power Sources*, **42**: 137, 1993.
- TRETTENHAHN, G. L. J.; NAUER, G. E. & NECKEL A. "In situ external reflection absorption FTIR spectroscopy on lead electrodes in sulfuric acid". *Electrochimica Acta*, 41(9): 1435, 1996.
- VANDER VOORT, G. F. (Ed.). *ASM Handbook: Volume 9: Metallography And Microstructures*. 1998, p. 866-869.
- VARELA, F. E.; VELA, M. E.; VILCHE, J. R. & ARVIA, A. J. "Kinetics and mechanism of PbSO₄ electroformation on Pb electrodes in H₂SO₄ aqueous solutions". *Electrochimica Acta*, 38(11): 1513, 1993.
- VERMESAN, H.; HIRAI, N.; SHIOTA, M. & TANAKA, T. "Effect of barium sulfate and strontium sulfate on charging and discharging of the negative electrode in a lead-acid battery". *Journal of Power Sources*, **133**: 52, 2004.
- VERWEY, E. J. W. "Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields. The formation of the anodic oxide film on aluminium". *Physica*, **2**: 1059, 1935.
- VETTER, K. J. *Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experimental Aspects*. Nova Iorque, Academic Press, 1967.
- VILCHE, J. R. & VARELA, F. E. "Reaction model development for the Pb/PbSO₄ system". *Journal of Power Sources*, **64**: 39, 1997.
- WHITE, R. E.; KRISHNAMURTHY, B. & PLOEHN, H. J. "Non-equilibrium point defect model for time-dependent passivation of metal surfaces". *Electrochimica Acta*, **46**: 3387, 2001.
- YAMAGUCHI, Y.; SHIOTA, M.; NAKAYAMA, Y.; HIRAI, N. & HARA, S. "In situ analysis of electrochemical reactions at a lead surface in sulfuric acid solution". *Journal of Power Sources*, **85**: 22, 2000.
- YAMAGUCHI, Y.; SHIOTA, M.; NAKAYAMA, Y.; HIRAI, N. & HARA, S. "Combined in situ EC-AFM and CV measurement study on lead electrode for lead-acid batteries". *Journal of Power Sources*, **93**: 104, 2001.