

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

**TRANSIENTES, MONOESTABILIDADE E BIESTABILIDADE EM
PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DE ELETRODOS METÁLICOS COM
FORMAÇÃO DE FILMES. ALGUNS CASOS SIMPLES**

Gilberto Augusto de Oliveira Brito*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Título
de DOUTOR EM CIÊNCIAS (área
FÍSICO-QUÍMICA)

Orientador: Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine

Bolsista CNPq.

São Carlos – SP
2005

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

B862tm

Brito, Gilberto Augusto de Oliveira.

Transientes, monoestabilidade e biestabilidade em processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes : alguns casos simples / Gilberto Augusto de Oliveira Brito. -- São Carlos : UFSCar, 2007. 327 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Eletroquímica. 2. Passivação. 3. Transição ativa/passiva. 4. Modelos. 5. Simulação. 6. Sistemas dinâmicos. I. Título.

CDD: 541.37 (20^a)

*À minha Mãe, Vasti,
A meus irmãos, Humberto e Hugo,
e a meu Pai, Osvaldo.*

“Mudam-se os tempos, mudam-se as vontades,
Muda-se o ser, muda-se a confiança;
Todo o Mundo é composto de mudança,
Tomando sempre novas qualidades.

Continuamente vemos novidades,
Diferentes em tudo da esperança;
Do mal ficam as mágoas na lembrança,
E do bem, se algum houve, as saudades.

O tempo cobre o chão de verde manto,
Que já coberto foi de neve fria,
E em mim converte em choro o doce canto.

E, afora este mudar-se cada dia,
Outra mudança faz de mor espanto,
Que não se muda já como soía.”

Camões

“A humanidade não se propõe nunca senão os problemas que ela pode resolver, pois, aprofundando a análise, ver-se-á sempre que o próprio problema só se apresenta quando as condições materiais para resolvê-lo existem ou estão em vias de existir”.

Karl Marx.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Carlos Ventura D'Alkaine pela orientação/formação – através de discussões diárias (em sua sala, no laboratório, nos diferentes grupos de discussão que participamos ou nas caronas) dos temas da presente tese, de temas que estão de alguma forma relacionados aos problemas tratados na tese (tais como a estrutura de sistemas formais, o problema da seta do tempo, a ciência como uma linguagem que é discutível e que permite calcular e transformar o mundo, entre outros), de temas sobre a axiologia (o que fazer de minha vida?), a política (os rumos da nossa universidade, da nossa cidade, de nosso país, da América Latina e do mundo), a história (materialismo histórico), a filosofia (materialismo, idealismo, pragmatismo etc); através da discussão diária da minha forma de ser tanto do ponto de vista profissional quanto pessoal; através da sua prática de suas idéias; contando a respeito de experiências vividas por ele na Argentina, na Europa e no próprio Brasil; através das práticas que ele me propôs (realizei uma parte delas...) e que ensinaram-me que, embora seja importante discuti-las, as idéias só têm valor quando colocadas em prática – pela grande amizade, pela paciência (histórica!) comigo e por ter sido um pai para mim nestes quase seis anos de convivência.

Aos companheiros e ex-companheiros de laboratório Patrícia, Fábio (Sorriso), Betânia, Anderson, Diego, João Vitor, Roberto, Harumi, Carla (Shizumi), Paulo Túlio, Lúcio, Rodrigo, Joana, Gildiberto, Edcarlos, Reinaldo, Mario, Guilherme, Eliângela, Junior, Marina, Kinglston, Hellen, Priscila, Adriana, Mauro Murakami, José Manoel, Elsa e Cláudio, pelos trabalhos em grupo no laboratório, pela ajuda em momentos de apuro no laboratório, pelas amizades, pelas broncas por meu não-profissionalismo (muitas delas justas, mostrando que ainda preciso avançar bastante para tornar-me um bom profissional), pelas discussões e conversas (sobre química, física, matemática, computadores, equipamentos, política, economia, filosofia, música, cinema, amor, racismo, religião, história, profissionalismo, família e futebol, é claro!) e por ensinarem-me a aprender com quem é muito diferente de mim.

Ao professor Adhemar pela boa convivência em laboratório e pela cobrança de todos do laboratório de uma postura profissional.

À professora Ivani pela grande amizade e por tudo que aprendi no trabalho científico que realizamos em conjunto.

Ao professor José Antonio Salvador por todas as discussões no grupo de Sistemas Dinâmicos, por todas as discussões a respeito do meu trabalho, pelos trabalhos em conjunto, pela possibilidade de usar seu computador para realizar simulações, pelo estágio que realizei na disciplina Cálculo Numérico, pela

possibilidade de trabalhar e ter um convívio no Departamento de Matemática da (UFSCar) e pela grande amizade.

Ao professor Pedro Malagutti por todas as discussões no grupo de Lógica e Filosofia da Ciência e pela grande amizade.

Aos eternos amigos André, Colé, Dinha, Elke, Emerson, Função, Guto, Miguel, Jeferson, Osvaldo, Thiago e Toni. Por cada alegria, cada tristeza, cada sofrimento, cada momento que vivemos juntos !!! Por cada coisa que vocês me ensinaram!!! Serei grato a vocês até o fim de minha vida!!!

À minha cunhada Cris, pela grande amizade, por toda a ajuda no término da presente tese e por toda força que você dá ao meu irmão Humberto.

Ao meu sobrinho e afilhado Diego, por toda a alegria que trouxe para mim.

À minha cunhada Luiza, pela amizade e por toda força que você dá a meu irmão Hugo.

A todos do Departamento de Química (UFSCar) que de alguma forma me ajudaram.

A todos que participaram dos grupos de Lógica e Filosofia da Ciência, de Sistemas Dinâmicos, de Econofísica, de História e de Termodinâmica.

Ao pessoal das lanchonetes: Jocemar, Selma, Raquel, Regiane e Alexandre (Elvis). Valeu!!!

A Weliton e Jair, pela força e paciência (e muita!) para fazer as fotocópias da presente tese.

Ao pessoal da Biblioteca.

A todos compositores de música pop que fizeram as canções que são a trilha sonora de minha vida.

Lista de Figuras

- FIGURA 1.1.1. Gráficos de C/E calculados para o caso geral. $k_1=10^{-11}$, $k_{-1}=1$. Velocidade de varredura v (em V/s) como indicado. Modelo de SRINIVASAN & GILEADI (1966)..... 7
- FIGURA 1.1.2. Gráficos de C/E calculados para o caso geral. $k_1=10^{-7}$; $k_{-1}=10^4$. Velocidade de varredura v (em V/s) como indicado. Modelo de SRINIVASAN & GILEADI (1966)..... 8
- FIGURA 1.1.3. Gráficos de C/E calculados para o caso de reação inversa desprezada ($k_1=10^{11}$). Velocidade de varredura v (em V/s) como indicado. Modelo de SRINIVASAN & GILEADI (1966)..... 9
- FIGURA 1.2.1. Curvas calculadas de i/E para $t=5$ min (\circ , ∇ , \triangle) e $t=\infty$ (\bullet , \blacktriangledown , \blacktriangle) que mostram a dependência da soma das constantes K e B (na forma da soma $(K+B)$), sendo os valores desta soma 10^{-3} s^{-1} (\circ , \bullet), 10^{-4} s^{-1} (∇ , \blacktriangledown) e 10^{-5} s^{-1} (\triangle , \blacktriangle). Modelo de EBERSBACH, SCHWABE & RITTER (1967)..... 17
- FIGURA 1.2.2. Curvas calculadas de i/E para $t=\infty$ que mostram a dependência da soma das constantes K e B (na forma da soma $(K+B)$), sendo os valores desta soma 10^{-3} s^{-1} (\circ), 10^{-4} s^{-1} (\bullet) e 10^{-5} s^{-1} (\circ). Modelo de EBERSBACH, SCHWABE & RITTER (1967)..... 18
- FIGURA 1.3.1. Dependência do tempo do grau de recobrimento θ e de $\frac{1}{1-\theta}$ para um dado valor de a e dois valores escolhidos de $\frac{b}{a}$. Modelo de LOVRECEK & MOSLAVAC (1968)..... 24
- FIGURA 1.4.1. Curvas de θ_M/θ_0 para obtenção de soluções estacionárias no modelo de SATO (1978). Uso do método geométrico..... 28
- FIGURA 1.4.2. Diagrama de bifurcação $\theta_0/\frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3)}$ que ilustra o comportamento do ponto fixo para o modelo de SATO (1978).....30

FIGURA 1.4.3. Gráfico de j/η para o modelo de SATO (1978), construído a partir das EQUAÇÕES (1.4.9) e (1.4.10). j e η são adimensionais..... 31

FIGURA 1.5.1. Gráfico de $\theta / \left[B E - \ln \left(\frac{k_{dis}^0}{k_{ox}^0} \right) \right]$ (o qual corresponde a um gráfico de θ/E), supondo um parâmetro de interação $\beta=6$ 37

FIGURA 1.5.2. Curvas de i/E para diferentes valores do parâmetro de interação, $0 \leq \beta \leq 6$. Outros parâmetros: $k_{ox}^0 = 8.10^{32} \text{ mAcm}^{-2}$; $B = 57,6 \text{ V}^{-1}$; $k_{dis}^0 = 1300 \text{ mAcm}^{-2}$ 38

FIGURA 1.5.3. Diagrama de bifurcação que mostra regiões de um e três estados estacionários no espaço de parâmetros de γ versus β 41

FIGURA 1.6.1. Gráfico de $\theta_s / \left(\frac{p}{q} \right)$ para o primeiro modelo de TALBOT & ORIANI (1985), para $\beta=5$ e $\beta=8$. $f=1$, $g=\exp(-\beta\theta)$ e $n=1$. Linha pontilhada representa uma região instável e \bullet é uma bifurcação de Hopf.
 $\gamma = \frac{1}{1 - \theta_s}$ 45

FIGURA 1.6.2. Gráfico de $\theta_s / \left(\frac{p}{\mu r} \right)$ para o segundo modelo de TALBOT & ORIANI (1985), para $\beta=5$. $f=1$, $g=\exp(-\beta\theta)$, $j=1$, $\mu=2.10^{-2}$ e $r=10^{-2}$. Linha pontilhada representa uma região instável e \bullet é uma bifurcação de Hopf.....46

FIGURA 1.7.1. Simulações do modelo de KADO & KUNITOMI (1991). (a) Retrato de fase (Y/X) com a presença de um ciclo limite estável. (b) Comportamento da curva de densidade de corrente/tempo mostra oscilação periódica estável. (c) Comportamento dos graus de recobrimento X, Y e Z no tempo mostra oscilação periódica estável.....50

FIGURA 1.8.1. Gráfico de corrente contra potencial a partir da solução das EQUAÇÕES (1.8.5) e (1.8.6). Símbolos (\square) são oriundos da integração das EQUAÇÕES (1.8.5) e (1.8.5) em um dado potencial, acima de 100 s. Parâmetros usados $\beta=0,002$, $k_8 = 0,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_9 = 1 \text{ s}^{-1}$, $k_7 = 100 \cdot \exp(-19,5)$, $k_{10} = 3,5 \text{ s}^{-1}$, $b=7$. Modelo de HIBBERT & MURPHY (1991).....52

FIGURA 1.8.2. Oscilações de corrente calculadas a partir da integração das EQUAÇÕES (1.8.5) e (1.8.6). Símbolos (\square) são oriundos da integração das EQUAÇÕES (1.8.5) e (1.8.6) em $E = -0,1876$ V. Modelo de HIBBERT & MURPHY (1991)..)..... 53

FIGURA 4.4.1. Curvas estacionária (\blacksquare) e transiente (\triangle) de $\langle i \rangle / E$ analiticamente calculadas. A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,3$ V, $\langle i \rangle_i = 10^{-7}$ mA/cm², $\theta_i = 0,8287 \cdot 10^{-3}$ e tempo de medida t igual a 10^3 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = 10^{-2}$ mA/cm², $i_d = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. As linhas cheia e pontilhada representam, respectivamente, as densidade de corrente i e i_d82

FIGURA 4.4.2. Curva estacionária de $E / \langle i \rangle_g$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Valores dos parâmetros: $i_0 = 1$ mA/cm², $i_d = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ$ K. Linha pontilhada corresponde a i_d86

FIGURA 4.4.3. Curvas de E/t construídas a partir das simulações de saltos transientes de densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_g$ desde um valor de $\langle i \rangle_{g,i}$ de $0,0025003$ mA/cm² a três valores distintos de $\langle i \rangle_g$ da curva $E_s / \langle i \rangle_g$ representada na FIGURA 4.4.2. Valores de $\langle i \rangle_g$: $0,5$ mA/cm² (\square), $\langle i \rangle_g < i_d$; 1 mA/cm² (\bullet), $\langle i \rangle_g = i_d$; e 2 mA/cm² (\triangle), $\langle i \rangle_g > i_d$. Tempo de medida para cada corrida foi de 3 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Valores dos parâmetros: $i_0 = i_d = 1$ mA/cm², $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ$ K.....87

FIGURA 4.4.4. Curvas transientes de $\langle i_d \rangle / t$ e $\langle i \rangle / t$ construídas a partir da simulação de um salto transiente de densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_g$ desde um valor de $\langle i \rangle_{g,i}$ de $0,0025003$ mA/cm² ao valor $0,5$ mA/cm². Tempo de medida para cada corrida foi de 3 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = i_d = 1$ mA/cm², $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ$ K.....88

FIGURA 4.4.5. Curva de θ / t construída a partir da simulação de um salto transiente de densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_g$ desde um valor de $\langle i \rangle_{g,i}$ de $0,0025003$ mA/cm² ao valor $0,5$ mA/cm². Tempo de medida para cada corrida foi de 3 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = i_d = 1$ mA/cm², $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ$ K.....89

FIGURA 4.4.6. Curvas transientes de $\langle i_d \rangle / t$ e $\langle i \rangle / t$ construídas a partir da simulação de um salto transiente de densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_g$ desde um valor de $\langle i \rangle_{g,i}$ de $0,0025003$ mA/cm² ao valor 2 mA/cm². Tempo de

medida para cada corrida foi de 3 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = i_d = 1 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ \text{ K}$ 90

FIGURA 4.4.7. Curva de θ/t construída a partir da simulação de um salto transiente de densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_g$ desde um valor de $\langle i \rangle_{g,i}$ de $0,0025003 \text{ mA/cm}^2$ ao valor $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Tempo de medida para cada corrida foi de 3 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = i_d = 1 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ \text{ K}$91

FIGURA 4.4.8. Curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ construídas a partir de simulações de voltametrias para diferentes valores de v , partindo de uma E_i de $-0,5 \text{ V}$, com $\theta_i = 8,49567 \cdot 10^{-9}$ e $\langle i \rangle_i = 3,39827 \cdot 10^{-9} \text{ mA/cm}^2$. Os valores de v utilizados nas simulações são: 10 mV/s (■), 100 mV/s (△), 500 mV/s (×) e 1000 mV/s (◆). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros são: $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_d = 0,4 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ \text{ K}$93

FIGURA 4.4.9. Curvas transientes de θ/E construídas a partir de simulações de voltametrias para diferentes valores de v , partindo de uma E_i de $-0,5 \text{ V}$, com $\theta_i = 8,49567 \cdot 10^{-9}$ e $\langle i \rangle_i = 3,39827 \cdot 10^{-9} \text{ mA/cm}^2$. Os valores de v utilizados nas simulações são: 10 mV/s (■), 100 mV/s (△), 500 mV/s (×) e 1000 mV/s (◆). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros são: $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_d = 0,4 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ \text{ K}$94

FIGURA 5.1.1. Curva transiente (▲) de $\langle i \rangle/E$ analiticamente calculada. A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potenciostáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,4 \text{ V}$, $\langle i \rangle_i = 1,677 \cdot 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$, $\theta_{M,i} = 0,838710^{-7}$, $\theta_{MO,i} = 0,8387 \cdot 10^{-3}$, e tempo de medida t igual a 10^3 s . Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,M} = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. A linha cheia representa a densidade de corrente i e a linha pontilhada representa a soma das densidades de corrente $\langle i_{d,M} \rangle$ e $\langle i_{d,MO} \rangle$ na condição estacionária.....102

FIGURA 5.1.2. Curva transiente de $(1-\theta_M-\theta_{MO})/E$ (■). Esta curva transiente foi calculada a partir dos resultados das simulações de saltos anódicos potenciostáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,4 \text{ V}$, $\langle i \rangle_i = 1,677 \cdot 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$, $\theta_{M,i} = 0,838710^{-7}$, $\theta_{MO,i} = 0,8387 \cdot 10^{-3}$, e tempo de medida t igual a 10^3 s . Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,M} = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$ 103

FIGURA 5.1.3. Curva transiente (\blacktriangle) de θ_M/E analiticamente calculada. A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potenciostáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,4$ V, $\langle i \rangle_i = 1.677 \cdot 10^{-7}$ mA/cm², $\theta_{M,i} = 0,838710^{-7}$, $\theta_{MO,i} = 0,8387 \cdot 10^{-3}$, e tempo de medida t igual a 10^3 s. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução. Parâmetros: $i_{0,ox} = 1$ mA/cm², $i_p = 1$ mA/cm², $i_{d,M} = 1$ mA/cm², $i_{d,MO} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K.....104

FIGURA 5.1.4. Curva transiente (\blacktriangle) de $\langle i \rangle/E$, construída a partir de simulações de saltos potenciostáticos anódicos envolvendo a resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2). A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potenciostáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,3292$ V, $\langle i \rangle_i = 3,0 \cdot 10^{-6}$ mA/cm², $\theta_i = 0,2727$, e tempo de medida t igual a 10^4 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_0 = 1,0$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm², $\beta = 2$ e $T = 298^\circ$ K. A linha cheia representa a densidade de corrente i e a linha pontilhada representa o valor de $i_{d,0}e^{-\beta}$105

FIGURA 5.1.5. Curva transiente (\blacktriangle) de $\langle i \rangle/E$, construída a partir de simulações de saltos potenciostáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potenciostáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,33673$ V, $\langle i \rangle_i = 3,0 \cdot 10^{-6}$ mA/cm², $\theta_{M,i} = 0,9802 \cdot 10^{-7}$ e $\theta_{MO,i} = 0,01$, e tempo de medida t igual a $2 \cdot 10^4$ s. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_{0,ox} = 1,0$ mA/cm², $i_p = 1$ mA/cm², $i_{d,M} = 1$ mA/cm², $i_{d,MO,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha_{ox} = 1,0$, q_f de $0,44$ mC/cm², $\beta = 2$ e $T = 298^\circ$ K. A linha cheia representa a densidade de corrente i e a linha tracejada representa a soma das densidades de corrente $\langle i_{d,M} \rangle$ e $\langle i_{d,MO} \rangle$106

FIGURA 5.1.6. Curva transiente (\blacktriangle) de θ_M/E , construídas a partir de simulações de saltos potenciostáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potenciostáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,33673$ V, $\langle i \rangle_i = 3,0 \cdot 10^{-6}$ mA/cm², $\theta_{M,i} = 0,9802 \cdot 10^{-7}$ e $\theta_{MO,i} = 0,01$, e tempo de medida t igual a $2 \cdot 10^4$ s. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_{0,ox} = 1,0$ mA/cm², $i_p = 1$ mA/cm², $i_{d,M} = 1$ mA/cm², $i_{d,MO,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha_{ox} = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm², $\beta = 2$ e $T = 298^\circ$ K.....107

FIGURA 5.2.1.1. Curvas estacionárias de θ/E , analiticamente calculadas a partir da EQUAÇÃO (3.1.1), para diferentes valores de i_0 : $0,4$ mA/cm² (\blacksquare), 1 mA/cm²

(●) e $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (▲). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_d = 0,1 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$110

FIGURA 5.2.1.2. Curvas estacionárias de θ/E , analiticamente calculadas a partir da EQUAÇÃO (3.1.1), para diferentes valores de i_d : $0,4 \text{ mA/cm}^2$ (■), 1 mA/cm^2 (●) e $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (▲). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$111

FIGURA 5.2.1.3. Curva transiente (□) e estacionária de θ/E (linha cheia), analiticamente calculadas. A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,3 \text{ V}$, $\langle i \rangle_i = 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$, $\theta_i = 0,8287 \cdot 10^{-3}$ e tempo de medida t igual a $3 \cdot 10^4 \text{ s}$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$, $i_d = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$112

FIGURA 5.2.1.4. Curvas transiente (□) e estacionária de $\langle i \rangle/E$ (linha cheia), analiticamente calculadas. A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,3 \text{ V}$, $\langle i \rangle_i = 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$, $\theta_i = 0,8287 \cdot 10^{-3}$ e tempo de medida t igual a $3 \cdot 10^4 \text{ s}$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$, $i_d = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$113

FIGURA 5.2.2.1. Curvas estacionárias de θ_M/E , analiticamente calculadas a partir da EQUAÇÃO (5.2.2.1), para diferentes valores de $i_{ox,0}$: $0,4 \text{ mA/cm}^2$ (○), 1 mA/cm^2 (□) e $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (△). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_p = i_{d,M} = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$116

FIGURA 5.2.2.2. Curvas estacionárias de θ_{MO}/E , analiticamente calculadas a partir da EQUAÇÃO (5.2.2.2), para diferentes valores de $i_{ox,0}$: $0,4 \text{ mA/cm}^2$ (○), 1 mA/cm^2 (□) e $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (△). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_p = i_{d,M} = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$117

FIGURA 5.2.2.3. Curva transiente (■) e curva estacionária (linha pontilhada) de θ_M/E , analiticamente calculadas. A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,4 \text{ V}$, com $\langle i \rangle_i = 1,677 \cdot 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$, $\theta_{M,i} = 0,8387 \cdot 10^{-7}$, $\theta_{MO,i} = 0,8387 \cdot 10^{-3}$, para tempo de medida t igual a $3 \cdot 10^4 \text{ s}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{0,ox} = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,M} = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$119

FIGURA 5.2.2.4. Curva transiente (■) e estacionária (linha pontilhada) de θ_{MO}/E , analiticamente calculadas. A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,4$ V, com $\langle i \rangle_i = 1.677.10^{-7}$ mA/cm², $\theta_{M,i} = 0,838710^{-7}$, $\theta_{MO,i} = 0,8387.10^{-3}$, para tempo de medida t igual a 3.10^4 s. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{0,ox} = i_p = i_{d,M} = 1$ mA/cm², $i_{d,MO} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K.....120

FIGURA 5.2.2.5. Curva transiente (■) e curva estacionária (linha cheia indicada por uma seta) de $\langle i \rangle/E$. A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i $-0,4$ V, com $\langle i \rangle_i = 1.677.10^{-7}$ mA/cm², $\theta_{M,i} = 0,838710^{-7}$, $\theta_{MO,i} = 0,8387.10^{-3}$, para tempo de medida t igual a 3.10^4 s. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{0,ox} = i_p = i_{d,M} = 1$ mA/cm², $i_{d,MO} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. Linha pontilhada representa $\langle i_{d,M} \rangle + \langle i_{d,MO} \rangle$121

FIGURA 5.2.3.1. Curva de θ_s/E , resultado de uma simulação usando a EQUAÇÃO (5.2.3.1) onde o valor de β era igual a 2. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_0 = 1$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ$ K.....123

FIGURA 5.2.3.2. Curva de θ_s/E , resultado de uma simulação usando a EQUAÇÃO (5.2.3.1) onde o valor de β era igual a 4. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_0 = 1$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ$ K.....124

FIGURA 5.2.3.3. Gráficos de uma curva estacionária de θ/E (linha pontilhada), calculada a partir da EQUAÇÃO (5.2.3.1), e de uma curva transiente de θ/E com tempo de medida 10^4 s (■). A curva transiente foi construída a partir de simulações de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2), onde o valor do potencial inicial E_i foi $-0,33675$ V, com $\langle i \rangle_i = 1,94.10^{-6}$ mA/cm² e $\theta_i = 0,02018$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_0 = 1,0$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44$ mC/cm², $\beta = 2$ e $T = 298^\circ$ K.....126

FIGURA 5.2.3.4. Gráficos de uma curva estacionária de θ/E (linha pontilhada), calculada a partir da EQUAÇÃO (5.2.3.1), e de uma curva transiente de θ/E com tempo de medida 2.10^5 s (■). A curva transiente foi construída a partir de simulações de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica

da EQUAÇÃO (3.3.2), onde o valor do potencial inicial E_i foi $-0,3724$ V, com $\langle i \rangle_i = 4,9 \cdot 10^{-7}$ mA/cm² e $\theta_i = 0,005$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos parâmetros: $i_0 = 1,0$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm², $\beta = 4$ e $T = 298^\circ$ K.....127

FIGURA 5.2.3.5. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.1.3), (3.1.4) e (5.2.3.1) e de uma curva transiente de $\langle i \rangle/E$ (■) com tempo de medida 10^4 s. A curva transiente foi construída a partir das EQUAÇÕES (3.1.3) e (3.1.4) e dos resultados da resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2). Na simulação da curva transiente, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,33675$ V, com $\langle i \rangle_i = 1,94 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² e $\theta_i = 0,02018$. $\beta = 2$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_0 = 1,0$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K.....128

FIGURA 5.2.3.6. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.1.3), (3.1.4) e (5.2.3.1) e de uma curva transiente de $\langle i \rangle/E$ (■) com tempo de medida 10^4 s. A curva transiente foi construída a partir das EQUAÇÕES (3.1.3) e (3.1.4) e dos resultados da resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2). Na simulação da curva transiente, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,33675$ V, com $\langle i \rangle_i = 1,94 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² e $\theta_i = 0,02018$. Simulações para β igual a 0. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos parâmetros: $i_0 = 1,0$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K.....129

FIGURA 5.2.3.7. Gráfico da curva de $\langle i \rangle_s/E$, já apresentado na FIGURA 5.2.3.5, junto a curvas de i/E e $i_{d,0}e^{-\beta\theta_s}/E$ simuladas nas mesmas condições que esta curva. As curvas de i/E e $i_{d,0}e^{-\beta\theta_s}/E$ estão representadas por linhas pontilhadas e estão indicadas por setas na figura. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Também em linha pontilhada está representado o valor $i_{d,0}e^{-\beta}$130

FIGURA 5.2.3.8. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.1.3), (3.1.4) e (5.2.3.1) e de uma curva transiente de $\langle i \rangle/E$ (■) com tempo de medida $2 \cdot 10^5$ s. A curva transiente foi construída a partir das EQUAÇÕES (3.1.3) e (3.1.4) e dos resultados da resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2). Na simulação da curva transiente, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,3724$ V, com $\langle i \rangle_i = 4,9 \cdot 10^{-7}$ mA/cm² e $\theta_i = 0,005$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido

dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_0 = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44 \text{ mC/cm}^2$, $\beta = 4$ e $T = 298^\circ \text{ K}$131

FIGURA 5.2.3.9. Gráfico da curva de $\langle i \rangle_s/E$, já apresentado na FIGURA 5.2.3.8, junto a curvas de i/E e $i_{d,0}e^{-\beta\theta_s}/E$ simuladas nas mesmas condições que esta curva. As curvas de i/E_s e $i_{d,0}e^{-\beta\theta_s}/E_s$ estão representadas por linhas pontilhadas e estão indicadas por setas na figura. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Também em linha pontilhada está representado o valor $i_{d,0}e^{-\beta}$132

FIGURA 5.2.4.1. Curva estacionária de θ_{MO}/E , θ_{MO}^s/E , calculada a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), para $i_{d,MO,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$ e $\beta = 2 \cdot \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$136

FIGURA 5.2.4.2. Curva estacionária de θ_M/E , θ_M^s/E , calculada a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), para $i_{d,MO,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$ e $\beta = 2 \cdot \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$137

FIGURA 5.2.4.3. Curvas estacionárias de θ_{MO}/E , calculadas a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), para diferentes valores de $i_{d,MO,0}$ ($0,5 \text{ mA/cm}^2$ (a) e 1 mA/cm^2 (b)), $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$ e $\beta = 2$. Os valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ nas curvas (a) e (b) são, respectivamente, $0,5$, e 1 . Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$139

FIGURA 5.2.4.4. Curvas estacionárias de θ_M/E , calculadas a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), para diferentes valores de $i_{d,MO,0}$ ($0,5 \text{ mA/cm}^2$ (a) e 1 mA/cm^2 (b)), $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$ e $\beta = 2$. Os valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ nas curvas (a) e (b) são, respectivamente, $0,5$, e 1 . Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$140

FIGURA 5.2.4.5. Curvas estacionárias de θ_{MO}/E , calculadas a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), para diferentes $i_{d,MO,0}$ (1,25 mA/cm² (c), 2,5 mA/cm² (d) e 3 mA/cm² (e)), $i_p = 1$ mA/cm² e $\beta = 2$. Os valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ nas curvas (c), (d) e (e) são, respectivamente, 1,25, 2,5 e 3. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ$ K.....142

FIGURA 5.2.4.6. Curvas estacionárias de θ_M/E , calculadas a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), para diferentes $i_{d,MO,0}$ (1,25 mA/cm² (c), 2,5 mA/cm² (d) e 3 mA/cm² (e)), $i_p = 1$ mA/cm² e $\beta = 2$. Os valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ nas curvas (c), (d) e (e) são, respectivamente, 1,25, 2,5 e 3. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ$ K.....143

FIGURA 5.2.4.7. Curva de $\theta_{MO}^s / \frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ para $\beta = 2$, construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.8). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.....151

FIGURA 5.2.4.8. Curva estacionária de θ_{MO}/E , calculada a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), para $i_{d,MO,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $i_p = 1$ mA/cm² e $\beta = 4$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ$ K.....153

FIGURA 5.2.4.9. Curva estacionária de θ_M/E , calculada a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), para $i_{d,MO,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $i_p = 1$ mA/cm² e $\beta = 4$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ$ K.....154

FIGURA 5.2.4.10. Curvas estacionárias de θ_{MO}/E , calculadas a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), para diferentes $i_{d,MO,0}$ (1 mA/cm² (a), 5 mA/cm² (b) e 10 mA/cm² (c)), $i_p = 1$ mA/cm² e $\beta = 4$. Os valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ nas curvas (a), (b) e (c) são, respectivamente, 1, 5 e 10. Modelo de duas espécies adsorvidas e

dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$155

FIGURA 5.2.4.11. Curvas estacionárias de θ_M/E , calculadas a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), para diferentes $i_{d,MO,0}$ (1 mA/cm^2 (a), 5 mA/cm^2 (b) e 10 mA/cm^2 (c)), $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$ e $\beta = 4$. Os valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ nas curvas (a), (b) e (c) são, respectivamente, 1, 5 e 10. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$156

FIGURA 5.2.4.12. Curva de $\theta_{MO^s}/\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ para $\beta = 4$, construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.8). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.....157

FIGURA 5.2.4.13. Curva de $\theta_{MO^s}/\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ para $\beta = 6$, construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.8). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Inversamente ao que ocorre com a curva de E/θ_{MO^s} , $\theta_{MO^s}^{\text{min}}$ e $\theta_{MO^s}^{\text{max}}$ correspondem, respectivamente, aos pontos de máximo e mínimo da curva de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}/\theta_{MO^s}$ quando $\beta > 4$158

FIGURA 5.2.4.14. Curva estacionária de θ_{MO}/E , calculada a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), para $\beta = 6$, $i_{d,MO,0} = 40 \text{ mA/cm}^2$ e $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 40$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. Linha pontilhada representa o valor de θ_{MO^s} para o qual tende a curva θ_{MO^s}/E , conforme o valor de E aumenta.....161

FIGURA 5.2.4.15. Curva estacionária de θ_M/E , calculada a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), para $\beta = 6$, $i_{d,MO,0} = 40 \text{ mA/cm}^2$ e $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 40$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$162

FIGURA 5.2.4.16. Gráficos de uma curva estacionária de θ_{MO}/E (linha pontilhada), construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), e de uma curva transiente (\triangle) de θ_{MO}/E com tempo de medida $7 \cdot 10^4$ s. O gráfico da curva transiente de θ_{MO}/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Nesta simulação, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,3544$ V, com $\langle i \rangle_i = 9,90 \cdot 10^{-7}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,005$ e $\theta_{M,i} = 4,950 \cdot 10^{-7}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 2$. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $i_{d,MO,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$ 167

FIGURA 5.2.4.17. Gráficos de uma curva estacionária de θ_M/E (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e de uma curva transiente (\triangle) de θ_M/E com tempo de medida $7 \cdot 10^4$ s. O gráfico da curva transiente de θ_M/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de θ_M/E correspondem às curvas de θ_{MO}/E representadas na FIGURA 5.2.4.16.....168

FIGURA 5.2.4.18. Gráficos de uma curva estacionária de θ_{MO}/E (linha pontilhada), construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), e de uma curva transiente (\circ) de θ_{MO}/E com tempo de medida 10s. O gráfico da curva transiente de θ_{MO}/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Nesta simulação, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,2493$ V, com $\langle i \rangle_i = 6,0 \cdot 10^{-6}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,00001$ e $\theta_{M,i} = 2,999 \cdot 10^{-5}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 2$ e $i_{d,MO,0} = 3$ mA/cm². Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 3$169

FIGURA 5.2.4.19. Gráficos de uma curva estacionária de θ_M/E (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e de uma curva transiente (\circ) de θ_M/E com tempo de medida 10s. O gráfico da curva transiente de θ_M/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de θ_M/E correspondem às curvas de θ_{MO}/E representadas na FIGURA 5.2.4.18.....170

FIGURA 5.2.4.20. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.2.5), (3.2.6), (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e uma curva transiente (\triangle) de $\langle i \rangle / E$ com tempo de medida $7 \cdot 10^4$ s. O gráfico da curva transiente de $\langle i \rangle / E$ foi construído a partir das EQUAÇÕES (3.2.5) e (3.2.6) e dos resultados da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de $\langle i \rangle / E$ correspondem às curvas de θ_{MO} / E e θ_M / E representadas nas FIGURAS 5.2.4.16 e 5.2.4.17.....171

FIGURA 5.2.4.21. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.2.5), (3.2.6), (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e uma curva transiente (\blacksquare) de $\langle i \rangle / E$ com tempo de medida 10^4 s. O gráfico da curva transiente de $\langle i \rangle / E$ foi construído a partir das EQUAÇÕES (3.2.5) e (3.2.6) e dos resultados da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Na simulação da curva transiente, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,3541$ V, com $\langle i \rangle_i = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,005$ e $\theta_{M,i} = 5,0 \cdot 10^{-7}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 0$. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $i_{d,MO,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$172

FIGURA 5.2.4.22. Gráficos da curva de $\langle i \rangle_s / E$ (pontilhada) – a mesma representada na FIGURA 5.2.4.20 (e das curvas de $\langle i_{d,M} \rangle_s / E$ e $\langle i_{d,MO} \rangle_s / E$ (sobrepostas)) simuladas a partir das EQUAÇÕES (3.2.8), (3.2.9) e (3.4.1). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 2$. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M}$ de $1,0$ mA/cm², $i_{d,MO,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$. Estas três curvas foram simuladas nas mesmas condições que as curvas da FIGURA 5.2.4.20.....173

FIGURA 5.2.4.23. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.2.5), (3.2.6), (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e uma curva transiente (\circ) de $\langle i \rangle / E$ com tempo de medida 10 s. O gráfico da curva transiente de $\langle i \rangle / E$ foi construído a partir das EQUAÇÕES (3.2.5) e (3.2.6) e dos resultados da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Nas simulações da curva transiente, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,2493$ V, com $\langle i \rangle_i = 6,0 \cdot 10^{-6}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,00001$ e $\theta_{M,i} = 2,999 \cdot 10^{-5}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 2$ e $i_{d,MO,0} = 3$ mA/cm². Demais

parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.
 $K. \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 3$174

FIGURA 5.2.4.24. Gráficos da curva de $\langle i \rangle_s/E$ (pontilhada) – a mesma representada na FIGURA 5.2.4.23 - e das curvas de $\langle i_{d,M} \rangle_s/E$ e $\langle i_{d,MO} \rangle_s/E$ (sobrepostas) - simuladas a partir das EQUAÇÕES (3.2.8), (3.2.9) e (3.4.1). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 2$ e $i_{d,MO,0} = 3 \text{ mA/cm}^2$. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 3$. Estas três curvas foram simuladas nas mesmas condições das curvas da FIGURA 5.2.4.23.....175

FIGURA 5.2.4.25. Gráficos de uma curva estacionária de θ_{MO}/E (linha pontilhada), construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), e de uma curva transiente (■) de θ_{MO}/E com tempo de medida 2.10^5 s . O gráfico da curva transiente de θ_{MO}/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Nesta simulação, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,3956 \text{ V}$, com $\langle i \rangle_i = 1,991.10^{-7} \text{ mA/cm}^2$, $\theta_{MO,i} = 0,001$ e $\theta_{M,i} = 9,960.10^{-8}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 4$. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$176

FIGURA 5.2.4.26. Gráficos de uma curva estacionária de θ_M/E (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e de uma curva transiente (■) de θ_M/E com tempo de medida 2.10^5 s . O gráfico da curva transiente de θ_M/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de θ_M/E correspondem às curvas de θ_{MO}/E representadas na FIGURA 5.2.4.25.....177

FIGURA 5.2.4.27. Gráficos de uma curva estacionária de θ_{MO}/E (linha pontilhada), construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), e de uma curva transiente (O) de θ_{MO}/E com tempo de medida 5 s . O gráfico da curva transiente de θ_{MO}/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Nesta simulação, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,1771 \text{ V}$, com $\langle i \rangle_i = 9,996.10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\theta_{MO,i} = 0,0001$ e $\theta_{M,i} = 4,998.10^{-4}$. Modelo de duas espécies adsorvidas

e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 4$ e $i_{d,MO,0} = 5$ mA/cm². Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 5$178

FIGURA 5.2.4.28. Gráficos de uma curva estacionária de θ_M/E (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e de uma curva transiente (○) de θ_M/E com tempo de medida 5 s. O gráfico da curva transiente de θ_M/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de θ_M/E correspondem às curvas de θ_{MO}/E representadas na FIGURA 5.2.4.27.....179

FIGURA 5.2.4.29. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.2.5), (3.2.6), (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e uma curva transiente (■) de $\langle i \rangle/E$ com tempo de medida $2 \cdot 10^5$ s. O gráfico da curva transiente de $\langle i \rangle/E$ foi construído a partir das EQUAÇÕES (3.2.5) e (3.2.6) e dos resultados da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de $\langle i \rangle/E$ correspondem às curvas de θ_{MO}/E e θ_M/E representadas nas FIGURAS 5.2.4.25 e 5.2.4.26.....180

FIGURA 5.2.4.30. Gráficos da curva de $\langle i \rangle_s/E$ (pontilhada) – a mesma representada na FIGURA 5.2.4.20 - e das curvas de $\langle i_{d,M} \rangle_s/E$ e $\langle i_{d,MO} \rangle_s/E$ (sobrepostas) - simuladas a partir das EQUAÇÕES (3.2.8), (3.2.9) e (3.4.1). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 4$. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $i_{d,MO,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$. Estas três curvas foram simuladas nas mesmas condições das curvas da FIGURA 3.6.4.29.....181

FIGURA 5.2.4.31. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.2.5), (3.2.6), (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e uma curva transiente (○) de $\langle i \rangle/E$ com tempo de medida 5 s. O gráfico da curva transiente de $\langle i \rangle/E$ foi construído a partir das EQUAÇÕES (3.2.5) e (3.2.6) e dos resultados da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de $\langle i \rangle/E$ correspondem às curvas de θ_{MO}/E e θ_M/E representadas nas FIGURAS 5.2.4.27 e 5.2.4.28.....182

FIGURA 5.2.4.32. Gráficos da curva de $\langle i \rangle_s/E$ (pontilhada) – a mesma representada na FIGURA 5.2.4.20 - e das curvas de $\langle i_{d,M} \rangle_s/E$ e $\langle i_{d,MO} \rangle_s/E$ (sobrepostas) - simuladas a partir das EQUAÇÕES (3.2.8), (3.2.9) e (3.4.1).

Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 4$ e $i_{d,MO,0} = 5 \text{ mA/cm}^2$. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 5$. Estas três

curvas foram simuladas nas mesmas condições das curvas da FIGURA 5.2.4.31.

.....183

FIGURA 5.2.4.33. Gráficos de uma curva estacionária de θ_{MO}/E (linha pontilhada), construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), e de uma curva transiente (■) de θ_{MO}/E com tempo de medida 1 s. O gráfico da curva transiente de θ_{MO}/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Nestas simulações, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,1237 \text{ V}$, com $\langle i \rangle_i = 7,99510^{-3} \text{ mA/cm}^2$, $\theta_{MO,i} = 0,0001$ e $\theta_{M,i} = 3,998.10^{-3}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$ e $i_{d,MO,0} = 40 \text{ mA/cm}^2$. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 40$185

FIGURA 5.2.4.34. Gráficos de uma curva estacionária de θ_M/E (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e de uma curva transiente (■) de θ_M/E com tempo de medida 1 s (○). O gráfico da curva transiente de θ_M/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de θ_M/E correspondem às curvas de θ_{MO}/E representadas na FIGURA 5.2.4.33.....186

FIGURA 5.2.3.35. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.2.5), (3.2.6), (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e uma curva transiente (○) de $\langle i \rangle/E$ com tempo de medida 2.10^5 s . O gráfico da curva transiente de $\langle i \rangle/E$ foi construído a partir das EQUAÇÕES (3.2.5) e (3.2.6) e dos resultados da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de $\langle i \rangle/E$ correspondem às curvas de θ_{MO}/E e θ_M/E representadas nas FIGURAS 5.2.4.33 e 5.2.4.34.....187

FIGURA 5.2.4.36. Gráficos da curva de $\langle i \rangle_s/E$ (pontilhada) – a mesma representada na FIGURA 5.2.4.20 - e das curvas de $\langle i_{d,M} \rangle_s/E$ e $\langle i_{d,MO} \rangle_s/E$ (sobrepostas) - simuladas a partir das EQUAÇÕES (3.2.8), (3.2.9) e (3.4.1). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$ e $i_{d,MO,0} = 40 \text{ mA/cm}^2$. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p =$

$i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 40$. Estas três curvas foram simuladas nas mesmas condições das curvas da FIGURA 5.2.4.35.....188

FIGURA 5.3.1.1. Curva estacionária de θ/E , calculada a partir da EQUAÇÃO (5.2.3.1). para $\beta = 5$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos parâmetros: i_0 de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,0}$ de 10^{-4} mA/cm^2 , α de $1,0$ e T de 298° K . Linha cheia representa os pontos fixos assintoticamente estáveis. Linha pontilhada representa os pontos fixos instáveis. $\theta_{s,\min}$ e $\theta_{s,\max}$ são, respectivamente, valores de θ_s nos pontos de mínimo e de máximo da curva de E/θ_s . E_{\min} e E_{\max} são, respectivamente, os valores de E nos pontos de mínimo e de máximo na curva E/θ_s correspondente à curva θ_s/E desta figura..... 191

FIGURA 5.3.1.2. Curva de θ/t e o campo de direção associado a ela, construídos a partir da resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2). Gráfico de um salto potencioestático anódico ao potencial $-0,30 \text{ V}$, desde um potencial inicial E_i de $-0,3553 \text{ V}$, com $\langle i \rangle_i = 9,512 \cdot 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ e $\theta_i = 0,01$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos parâmetros: $i_0 = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, α de $1,0$, $q_f = 0.44 \text{ mC/cm}^2$, $\beta = 5$ e $T = 298^\circ \text{ K}$193

FIGURA 5.3.1.3. Curva transiente de θ/t e o campo de direção associado a ela, construídos a partir da resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2). Gráfico de um salto potencioestático catódico ao potencial $-0,30 \text{ V}$, desde um potencial inicial E_i de $E_i - 0,1871$, com $\langle i \rangle_i = 6,765 \cdot 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ e $\theta_i = 0,999$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos parâmetros: $i_0 = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44 \text{ mC/cm}^2$, $\beta = 5$ e $T = 298^\circ \text{ K}$194

FIGURA 5.3.1.4. Curvas transientes (com longos tempos de medida) de θ/E resultantes da simulação de saltos potencioestáticos anódicos (\blacktriangle) e de saltos potencioestáticos catódicos (X), envolvendo a resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2), e curva estacionária de θ/E (linha pontilhada), construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.3.1). Não foram utilizados os mesmos tempos de medida para todos os pontos das curvas, tomando-se valores de θ próximos do valor estacionário. Na simulação da curva transiente de θ/E resultante de saltos potencioestáticos anódicos (\blacktriangle), o valor do potencial inicial E_i foi $-0,3313 \text{ V}$, com $\langle i \rangle_i$ de $2,379 \cdot 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ e θ_i de $0,02727$. Na simulação da curva transiente de θ/E resultante de saltos potencioestáticos catódicos (X), o valor do

potencial inicial E_i foi $-0,1871$ V, com $\langle i \rangle_i$ de $6,765 \cdot 10^{-7}$ mA/cm² e θ_i de 0,999. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_0 = 1,0$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44$ mC/cm², $\beta = 5$ e $T = 298^\circ$ K.....196

FIGURA 5.3.1.5. Curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (\blacktriangle) e de saltos potencioestáticos catódicos (X) e curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ (linha pontilhada) correspondentes às curvas transientes de θ/E resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos e de saltos potencioestáticos catódicos de θ/E e à curva estacionária de θ/E representadas na FIGURA 5.3.1.4. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.....197

FIGURA 5.3.2.1. Curva estacionária de θ_{MO}/E , θ_{MO}^s/E , calculada a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), para $\beta = 6$, $i_{d,MO,0} = 10$ mA/cm² e $i_p = 1$ mA/cm². $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} =$

10. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ$ K. Linha cheia representa os pontos fixos assintoticamente estáveis. Linha pontilhada representa os pontos fixos instáveis. E_{min} e E_{max} são, respectivamente, os valores de E_s nos pontos de mínimo e de máximo da curva E/θ_{MO}^s correspondente à curva θ_{MO}^s/E desta figura. $\theta_{MO}^{s,max}$ e $\theta_{MO}^{s,min}$ são, respectivamente, os valores de θ_{MO}^s nos pontos de máximo e de mínimo da curva E/θ_{MO}^s correspondente à curva θ_{MO}^s/E desta figura.....201

FIGURA 5.3.2.2. Curva estacionária de θ_M/E , θ_M^s/E_s , calculada a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), para $\beta = 6$, $i_{d,MO,0} = 10$ mA/cm² e $i_p = 1$ mA/cm². $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do

óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0$ mA/cm², $i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ$ K. Linha cheia representa os pontos fixos assintoticamente estáveis. Linha pontilhada representa os pontos fixos instáveis. E_{min} e E_{max} são, respectivamente, os valores do potencial em $\theta_M^{s,min}$ e $\theta_M^{s,max}$ ($\theta_M^{s,min}$ e $\theta_M^{s,max}$, correspondem aos valores de θ_M^s associados a $\theta_{MO}^{s,min}$ e $\theta_{MO}^{s,max}$; $\theta_M^{s,min}$ e $\theta_M^{s,max}$ também correspondem aos pontos de mínimo e máximo na curva de E/θ_M^s)..... 202

FIGURA 5.3.2.3. Curva estacionária de θ_{MO}/E , calculada a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), para $\beta = 6$, $i_{d,MO,0} = 20$ mA/cm² e $i_p = 1$ mA/cm². $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 20$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de

recobrimento. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. Linha cheia representa os pontos fixos assintoticamente estáveis. Linha pontilhada representa os pontos fixos instáveis. E_{\min} é o valor de E no ponto de mínimo da curva E/θ_{MO}^s correspondente à curva θ_{MO}^s/E desta figura. $\theta_{MO}^{s,max}$ é o valor de θ_{MO}^s no ponto de mínimo da curva E_s/θ_{MO}^s correspondente à curva θ_{MO}^s/E desta figura.....204

FIGURA 5.3.2.4. Curva estacionária de θ_M/E , calculada a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), para $\beta = 6$, $i_{d,MO,0} = 20 \text{ mA/cm}^2$ e $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 20$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. Linha cheia representa os pontos fixos assintoticamente estáveis. Linha pontilhada representa os pontos fixos instáveis. E_{\min} é o valor de E no ponto de mínimo ($\theta_M^{s,min}$) da curva E/θ_M^s correspondente à curva θ_M^s/E desta figura.....205

FIGURA 5.3.2.5. Trajetória no espaço das fases θ_{MO}/θ_M e seu respectivo campo de direção, construídos a partir da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Gráfico de um salto potencioestático anódico ao potencial $0,025 \text{ V}$, desde um potencial inicial $E_i -0,1180 \text{ V}$, com $\langle i \rangle_i = 9,970 \cdot 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$, $\theta_{MO,i} = 5 \cdot 10^{-4}$ e $\theta_{M,i} = 4,985 \cdot 10^{-3}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$ e $i_{d,MO,0} = 10 \text{ mA/cm}^2$. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_p = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10$. A trajetória no espaço das fases θ_{MO}/θ_M representada nesta figura foi calculada desde um tempo inicial igual a 0 s até o tempo de medida 10 s208

FIGURA 5.3.2.6. Trajetória no espaço das fases θ_{MO}/θ_M e seu respectivo campo de direção, construídos a partir da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Gráfico de um salto potencioestático catódico ao potencial $0,025 \text{ V}$, desde um potencial inicial $E_i 0,2822 \text{ V}$, com $\langle i \rangle_i = 5,717 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$, $\theta_{MO,i} = 0,9714$ e $\theta_{M,i} = 0,02859$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$ e $i_{d,MO,0} = 10 \text{ mA/cm}^2$. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_p = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10$. A trajetória no espaço das fases θ_{MO}/θ_M representada nesta figura foi calculada desde um tempo inicial igual a 0 s até o tempo de medida 10 s209

FIGURA 5.3.2.7. Trajetória no espaço das fases θ_{MO}/θ_M e seu respectivo campo de direção, construídos a partir da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Gráfico de um salto potencioestático anódico ao potencial 0,10 V, desde um potencial inicial $-0,1415$ V, com $\langle i \rangle_i = 3,998 \cdot 10^{-3}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 1 \cdot 10^{-4}$ e $\theta_{M,i} = 1,999 \cdot 10^{-3}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$ e $i_{d,MO,0} = 20$ mA/cm². Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0$ mA/cm², $i_p = 1,0$ mA/cm², $i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 20$. A trajetória no espaço das fases θ_{MO}/θ_M representada nesta figura foi calculada desde um tempo inicial igual a 0 s até o tempo de medida 1 s.....210

FIGURA 5.3.2.8. Trajetória no espaço das fases θ_{MO}/θ_M e seu respectivo campo de direção, construídos a partir da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.12). Gráfico de um salto potencioestático catódico ao potencial 0,10 V, desde um potencial inicial E_i 0,2199 V, com $\langle i \rangle_i = 0,1405$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,9297$ e $\theta_{M,i} = 0,07027$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$ e $i_{d,MO,0} = 20$ mA/cm². Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0$ mA/cm², $i_p = 1,0$ mA/cm², $i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 20$. A trajetória no espaço das fases θ_{MO}/θ_M representada nesta figura foi calculada desde um tempo inicial igual a 0 s até o tempo de medida 1 s..... 211

FIGURA 5.3.2.9. Curvas transientes de θ_{MO}/E resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (∇) e de saltos potencioestáticos catódicos (X), envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2), e curva estacionária de θ_{MO}/E (linha pontilhada), construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3). Na simulação da curva transiente resultante de saltos potencioestáticos anódicos (∇), o valor do potencial inicial E_i foi $-0,3956$ V, com $\langle i \rangle_i = 1,988 \cdot 10^{-7}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,001$ e $\theta_{M,i} = 9,940 \cdot 10^{-8}$. Na simulação da curva transiente de saltos potencioestáticos catódicos (X), o valor do potencial inicial E_i foi $-0,1950$ V, com $\langle i \rangle_i = 4,982 \cdot 10^{-7}$ mA/cm² e $\theta_{MO,i} = 0,999$ e $\theta_{M,i} = 2,491 \cdot 10^{-7}$. Nas simulações, os valores dos parâmetros do modelo foram: $i_{ox,0} = 1,0$ mA/cm², $i_p = 1,0$ mA/cm², $i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$ e $i_{d,MO,0} = 10^{-4}$ mA/cm². Demais parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0$ mA/cm², $i_p = 1,0$ mA/cm², $i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$. Não foram utilizados os mesmos tempos de medida para

todos os pontos das curvas, tomando-se valores de θ_{MO} próximos do valor estacionário.....212

FIGURA 5.3.2.10. Curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (∇) e de saltos potencioestáticos catódicos (X) e curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha pontilhada) correspondentes às curvas transientes de θ_{MO} / E resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos e de saltos potencioestáticos catódicos de θ_{MO} / E e à curva estacionária de θ_{MO} / E representadas na FIGURA 5.3.2.9 (as curvas de θ_M / E correspondentes estão representadas no ANEXO XI). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.....214

FIGURA 5.3.2.11. Curvas transientes de θ_{MO} / E resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (Δ) e de saltos potencioestáticos catódicos (X), envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2), e curva estacionária de θ_{MO} / E (linha cheia e pontilhada), construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3). Na simulação da curva transiente resultante de saltos potencioestáticos anódicos (Δ), o valor do potencial inicial foi $-0,1415$ V, com $\langle i \rangle_i = 3,998 \cdot 10^{-3}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 1 \cdot 10^{-4}$ e $\theta_{M,i} = 1,999 \cdot 10^{-3}$. Na simulação da curva transiente de saltos potencioestáticos catódicos (X), o valor do potencial inicial E_i foi $0,2199$ V, com $\langle i \rangle_i = 0,1405$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,9297$ e $\theta_{M,i} = 0,07027$. Nas simulações, os valores dos parâmetros do modelo foram: $i_{ox,0} = 1,0$ mA/cm², $i_p = 1,0$ mA/cm², $i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$, $i_{d,MO,0} = 20$ mA/cm² e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 20$. Não foram

utilizados os mesmos tempos de medida para todos os pontos das curvas, tomando-se valores de θ_{MO} próximos do valor estacionário.....215

FIGURA 5.3.2.12. Curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (∇) e de saltos potencioestáticos catódicos (X) e curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha pontilhada) correspondentes às curvas transientes de θ_{MO} / E resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos e de saltos potencioestáticos catódicos de θ_{MO} / E e à curva estacionária de θ_{MO} / E representadas na FIGURA 5.3.2.11 (as curvas de θ_M / E correspondentes estão representadas no ANEXO XI). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.....216

RESUMO

As simulações dos modelos simples estudados na presente tese mostraram que curvas experimentais de densidade de corrente/potencial de processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes podem apresentar picos ou descontinuidades, além de poder ter a forma de uma onda polarográfica (sigmóide). As curvas experimentais de densidade de corrente/potencial não apresentariam uma histerese em condições quase-estacionárias.

Os picos nas curvas experimentais de densidade de corrente potencial podem ser o resultado de medidas realizadas em condições não estacionárias (condições transientes com tempos de medida menores que o tempo de relaxação do sistema físico em questão) ou de condições que se assemelham às condições estacionárias (condições transientes com tempos de medida maiores que o tempo de relaxação do sistema físico em questão que poderiam assemelhar-se a condições estacionárias) e as descontinuidades nas curvas experimentais de densidade de corrente/potencial seriam o resultado de medidas em condições que se assemelham às condições.

As curvas experimentais de densidade de corrente/potencial apresentando um pico ou tendo a forma de uma onda polarográfica em condições que se assemelham às condições estacionárias indicariam que o sistema físico estaria numa zona de monoestabilidade enquanto que aquelas apresentando descontinuidades indicariam que o sistema físico estaria numa zona de biestabilidade. Uma outra conclusão importante, obtida a partir das simulações, é que picos e descontinuidades nas curvas experimentais de densidade corrente/potencial atribuídos à transição ativa/passiva podem dever-se a outros fenômenos.

As curvas estacionárias de densidade de corrente/potencial simuladas com o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante e o modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante têm a forma de uma onda polarográfica (por estes modelos estarem numa zona de monoestabilidade) enquanto as curvas transientes apresentam pico. As curvas estacionárias de densidade de corrente/potencial simuladas com o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento e o modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento podem ter a forma de onda polarográfica ou apresentar um pico ou apresentar histerese (a histerese se deve a estes modelos estar numa zona de monoestabilidade) enquanto as curvas transientes de densidade de corrente podem apresentar um pico ou descontinuidades (as descontinuidades se devem a estes modelos estar numa zona de biestabilidade). Além disto, o modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento pode apresentar um tipo de irreversibilidade quando está numa zona de biestabilidade.

ABSTRACT

The simulation of simple models studied in this thesis showed that experimental current density/potential curves from processes of metal electrode oxidation with film formation can present peaks or discontinuities besides these curves can present the polarographic wave shape (sigmoidal shape). The experimental current density/potential curves wouldn't present hysteresis on quasi-stationary conditions.

The peaks can be the result of measures made in non stationary conditions (transient conditions with measure times smaller than the relaxation time of the physical system under study) or conditions which looks like stationary conditions (transient conditions with measurement times bigger than the relaxation time of the physical system under study which could seem as stationary conditions) and the discontinuities would be the result of measures made in conditions which looks like stationary conditions.

The experimental current density/potential curves presenting a peak or polarographic wave shape under conditions which looks like stationary conditions would point out that the physical system is in a monostability zone while those curves presenting discontinuities under conditions which looks like stationary conditions would point out that the physical system is in a bistability zone. Another important conclusion (obtained from the simulations) is that peaks and discontinuities in experimental current density/potential curves which are associated to the active/passive transition phenomenon can be the result of others phenomena.

The stationary current density/potential curves simulated with the one adsorbed specie and constant dissolution model and the two adsorbed species and constant dissolution model, present the polarographic wave shape (this one due to these models are in a monostability zone) while the transient current density/potential curves present a peak. The stationary current density/potential curves simulated with the one adsorbed specie and oxide dissolution depending on coverage degree model and the two adsorbed species and oxide dissolution depending on coverage degree model can present the polarographic wave shape or a peak or hysteresis (hysteresis is due to these models are in a bistability zone) while the transient i/E curves can present a peak or discontinuities (discontinuities are due to these models are in a bistability zone). Besides, the two adsorbed species and oxide dissolution depending on coverage degree model can present a kind of irreversibility when it is in a bistability zone.

Sumário

| | |
|-----------------|---|
| INTRODUÇÃO..... | 1 |
|-----------------|---|

Capítulo 1

| | |
|---|----|
| Revisão Crítica da Literatura..... | 3 |
| 1.1. Modelo de SRINIVASAN & GILEADI (1966)..... | 5 |
| 1.2. Modelo de EBERSBACH, SCHWABE & RITTER (1967)..... | 12 |
| 1.3. Modelo de LOVRECK & MOSLAVAC (1968)..... | 21 |
| 1.4. Modelo de SATO (1978)..... | 26 |
| 1.5. Modelo de GRIFFIN (1984)..... | 34 |
| 1.6. Modelos de TALBOT & ORIANI (1985)..... | 42 |
| 1.7. Modelo de KADO & KUNITAMI (1991)..... | 47 |
| 1.8. Modelo de HIBBERT & MURPHY (1991)..... | 51 |

Capítulo 2

| | |
|----------------|----|
| Objetivos..... | 55 |
|----------------|----|

Capítulo 3

| | |
|---|----|
| Modelos estudados e seus mecanismos..... | 56 |
| 3.1. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante | 59 |
| 3.2. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante..... | 62 |
| 3.3. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento..... | 66 |
| 3.4. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento..... | 68 |

Capítulo 4

| | |
|--|----|
| Materiais e Métodos..... | 70 |
| 4.1. Busca dos pontos fixos e suas bifurcações estáticas..... | 71 |
| 4.2. Análise de estabilidade linear e bifurcações de Hopf..... | 73 |
| 4.3. Mapeamento de Poincaré para detecção de outras soluções periódicas e método de Floquet para o estudo da estabilidade | |

| | |
|--|----|
| das mesmas..... | 75 |
| 4.4. O problema das restrições impostas sobre os modelos estudados e suas conseqüências. O caso do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante..... | 80 |
| 4.5. Simulações dos modelos estudados..... | 96 |
| 4.6. Materiais utilizados nas simulações..... | 97 |

Capítulo 5

| | |
|--|-----|
| Resultados e Discussão..... | 98 |
| 5.1. Estados transientes nos modelos estudados..... | 101 |
| 5.2. Zonas de monoestabilidade nos modelos estudados..... | 108 |
| 5.2.1. Zonas de monoestabilidade no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante..... | 109 |
| 5.2.2. Zonas de monoestabilidade no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante..... | 115 |
| 5.2.3. Zonas de monoestabilidade no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento..... | 122 |
| 5.2.4. Zonas de monoestabilidade no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento..... | 133 |
| 5.3. Zonas de biestabilidade nos modelos estudados..... | 190 |
| 5.3.1. Zonas de biestabilidade no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento..... | 191 |
| 5.3.2. Zonas de biestabilidade no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento..... | 199 |
| CONCLUSÕES..... | 219 |
| TRABALHOS FUTUROS..... | 223 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 224 |
| ANEXOS..... | 226 |

INTRODUÇÃO

O objetivo da presente tese é discutir a partir da simulação de modelos simples os seguintes problemas: se processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes, porém sem dissolução ativa do metal, podem apresentar comportamentos atribuídos à transição ativa/passiva tais como a ocorrência de picos, descontinuidades e/ou histerese nas curvas de densidade de corrente potencial; caso tais comportamentos ocorram, se eles são o resultado de medidas em condição transiente ou em condição estacionária; e a possibilidade da ocorrer outros comportamentos nas curvas de densidade de corrente/potencial destes processos de oxidação. Todos estes problemas surgem do fato de não ser possível demonstrar experimentalmente que um sistema está sob condição estacionária ou não. O estudo, a partir das simulações de modelos teóricos simples, é a proposta da presente tese no sentido de avançar em tais problemas, mostrando que eles estão relacionados ao fato dos processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes estarem ou em uma condição transiente ou numa zona de monoestabilidade ou numa zona de biestabilidade.

Para realizar isto, dividiu-se a presente tese em cinco capítulos: Capítulo 1, Revisão Crítica da Literatura; Capítulo 2, Objetivos; Capítulo 3, modelos estudados e Seus Mecanismos; Capítulo 4, Materiais e Métodos; e Capítulo 5, Resultados e Discussão.

No Capítulo 1, Revisão Crítica da Literatura, são apresentados e discutidos criticamente modelos da literatura que descrevem a transição ativa/passiva e modelos que não apresentam a dissolução ativa do metal mas cujas curvas de densidade de corrente/potencial se assemelham aos da transição ativa/passiva, sendo que em ambos os tipos de modelos não há considerações de transporte de massa. O motivo da revisão destes modelos da literatura é que os modelos simples estudados na presente tese também são modelos que descrevem a transição ativa/passiva ou que não têm a dissolução ativa do metal mas cujos resultados se assemelham aos da transição ativa/passiva, sem consideração de transporte de massa – o motivo de estudar estes tipos de modelos é chamar a atenção dos cientistas que trabalham com a parte experimental em relação às interpretações das medidas experimentais. No início deste capítulo é realizada uma discussão a respeito dos possíveis modelos para a transição ativa/passiva de modo a poder situar os modelos da literatura.

No capítulo 2, Objetivos, está descrito mais detalhadamente o objetivo desta tese.

No capítulo 3, Modelos Estudados e Seus Mecanismos, realiza-se a apresentação dos mecanismos e equações diferenciais dos modelos estudados (tendo em conta a discussão sobre os possíveis modelos para a transição ativa/passiva), após discussões do motivo da escolha de modelos simples para estudar processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes.

No Capítulo 4, são descritas metodologias para o estudo do comportamento das soluções de equações diferenciais que descrevem os modelos estudados na presente tese (tais como métodos para a busca de pontos fixos, a análise bifurcacional e a análise de estabilidade linear, entre outros), mesmo metodologias não utilizadas na presente tese mas que foram estudadas no desenvolvimento da tese. Também é discutido o problema das restrições impostas sobre os modelos estudados, onde se justifica a escolha da restrição potencioestática. Ainda neste capítulo, são descritas as simulações realizadas sob restrição potencioestática dos modelos estudados na presente tese. Ao final são apresentados os materiais utilizados nas simulações.

No capítulo 5, Resultados e Discussão, são apresentados e discutidos resultados de simulações realizadas com os modelos estudados. Este capítulo está dividido em três seções: na primeira seção, Estados Transientes nos Modelos Estudados, há a discussão, a partir dos resultados de simulações com os modelos estudados, dos comportamentos das curvas transientes de densidade de corrente/potencial; na segunda seção, Zonas de Monoestabilidade nos Modelos Estudados, há a determinação das zonas de monoestabilidade nos modelos estudados e a discussão sobre a sua influência nas curvas estacionárias de i/E e nas curvas transientes de i/E para longos tempos de medida (condição que se assemelha às estacionárias) através de simulações; e na terceira seção, Zonas de Biestabilidade nos Modelos Estudados, há a determinação das zonas de biestabilidade nos modelos estudados e a discussão sobre a sua influência nas curvas estacionárias de i/E e nas curvas transientes de i/E para longos tempos de medida (condição que se assemelha às estacionárias) através de simulações.

Ao final da presente tese, após os cinco capítulos, estão as conclusões deste trabalho (Conclusões), propostas de estudo de outros modelos para processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes (Trabalhos Futuros) e resultados de simulações dos modelos estudados que não foram colocados nos cinco capítulos desta tese (Anexos).

Capítulo 1

REVISÃO CRÍTICA DA LITERATURA

Neste capítulo, serão apresentados (através da descrição de seus mecanismos e equações diferenciais) e discutidos criticamente (através da análise de seus mecanismos e equações diferenciais) modelos da literatura que apresentam a transição ativa/passiva e modelos que não apresentam a dissolução ativa do metal, mas cujas curvas de densidade de corrente/potencial se assemelham aos da transição ativa/passiva, sendo que em ambos os tipos de modelos não há considerações de transporte de massa. O motivo da escolha destes tipos de modelos presentes na literatura deve-se a que os modelos estudados na presente tese (apresentados no capítulo 3) descrevem processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes, sem considerar transporte de massa em seus mecanismos, com resultados que se assemelham à transição ativa/passiva.

Antes da apresentação e discussão destes modelos da literatura, será apresentado um ponto de vista geral sobre os possíveis modelos para o fenômeno da transição ativa/passiva.

Os modelos para processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes estudados na presente tese são ou modelos apresentando a transição ativa/passiva ou modelos que, não tendo a dissolução ativa do metal, apresentam curvas de densidade de corrente/potencial que se assemelham aos da transição ativa/passiva. Não foram usados modelos relacionados à dissolução do metal para poder mostrar que fenomenologicamente resultados experimentais equivalentes a uma transição ativa/passiva podem aparecer no caso de sistemas que não apresentam dissolução ativa do metal.

Um primeiro ponto de vista geral para caracterizar os modelos para a transição ativa/passiva é que a formação do filme pode ser produzida através de um mecanismo de dissolução/precipitação ou através de um mecanismo de reação de estado sólido. Ambas as rotas podem ser associadas ou com teorias de grau de recobrimento ou com teorias de nucleação e crescimento.

As teorias de grau de recobrimento são aquelas que trabalham com filmes finos de espessura constante, onde a interação filme/substrato é uma contribuição importante, não aparecendo nelas etapas de nucleação. Elas usam implicitamente ou explicitamente algum tipo de isoterma para as espécies adsorvidas e a espessura do filme chega como máximo a algumas monocamadas, apresentando, em geral, espessura constante. Um ponto de vista importante das teorias de grau de recobrimento é que a reação de oxidação metálica que ocorre na superfície ativa livre de filme do metal pode ir

diretamente formar o filme e ir diretamente para a solução ou pode ir primeiramente para a superfície do metal como um intermediário adsorvido (ou diversos) para logo dar lugar ao filme ou ao íon metálico em solução.

Teorias incluindo nucleação através de reações de estado sólido ou de dissolução/precipitação são aquelas em que a energia livre da superfície do núcleo e as interações dentro da nova fase tornam-se mais importantes do que as interações com o substrato. Teorias de mecanismos de dissolução/precipitação obrigatoriamente incluirão gradientes de concentração em solução, na camada de difusão, como uma possível etapa controladora. Teorias de estado sólido relativas à transição ativa/passiva apresentam correntes na área metálica livre que formam o filme, mas que também podem ir diretamente à solução, em paralelo. Todavia, há modelos incluindo a dissolução por oxidação direta (para ter uma região ativa) que não consideram este fenômeno como capaz de controlar todo intervalo de potenciais anódicos.

Um segundo ponto de vista para caracterizar os modelos de transição ativa/passiva é que a reação de oxidação do metal pode ocorrer em toda a superfície metálica livre, em contato com a solução (superfície ativa), ou na interface metal/filme, entre o metal e um núcleo em crescimento, ou em ambas. Todos os modelos existentes consideram atualmente só a primeira possibilidade. Não há trabalhos em que se usa a segunda ou ambas as rotas, talvez devido aos problemas da distribuição da densidade de corrente iônica. Deve destacar-se que, em geral, a corrente através dos filmes é iônica.

Finalmente, para complicar a caracterização dos modelos de transição ativa/passiva, os modelos podem incluir a presença de íons na solução, que desestabilizam o filme, dependendo da concentração desses íons na superfície do mesmo, especialmente H_3O^+ . Aqui gradientes de concentração podem ser considerados na camada de difusão. Eles têm influência em parâmetros como o potencial de Flade. A desestabilização das espécies adsorvidas (mesmo filmes passivantes) pode também se introduzir por suas reações de dissolução.

1.1. MODELO DE SRINIVASAN & GILEADI (1966).

Este é um modelo de um único grau de recobrimento que descreve processos de adsorção/desorção em metais nobres, sob condições voltamétricas, sendo o caso particular considerado por SRINIVASAN & GILEADI (1966) o processo de adsorção/desorção de OH^- , que seria equivalente ao processo de passivação. Embora este modelo não descreva a transição ativa/passiva, pois não inclui a reação de dissolução direta do metal para a solução por oxidação em seu mecanismo, ele é de interesse devido ao aparecimento de um pico nas curvas transientes de densidade de corrente/potencial, mostrando que a presença destes nas curvas de densidade de corrente/potencial não implica em transição ativa/passiva, e por mostrar métodos no caso em que as análises de estabilidade linear e bifurcacional não funcionam. Este modelo é análogo ao caso voltamétrico do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, analisado no capítulo 4 desta tese.

O mecanismo proposto por SRINIVASAN & GILEADI (1966) tem uma etapa elementar, um processo envolvendo transferência de carga:



onde OH^- é a hidroxila na superfície da solução; OH é a espécie adsorvida na superfície do metal nobre, que define o grau de recobrimento θ ; e^- é o elétron envolvido no processo de adsorção/desorção de OH^- , sendo, portanto, a adsorção e desorção dependentes do potencial; e k_1 e k_{-1} são as constantes de velocidade da adsorção de OH^- e da desorção de OH , respectivamente.

Os processos de adsorção e desorção definem os dois termos da equação diferencial do modelo, a qual é expressa da seguinte forma:

$$k \frac{d\theta}{dt} = k_1 \left(1 - \theta \right) e^{\frac{\beta F}{R T} E} - k_{-1} \theta e^{-\left(1 - \beta \right) \frac{F}{R T} E}, \quad (1.1.2)$$

onde t é o tempo de medida; E é o potencial aplicado; β é o coeficiente de transferência do processo de adsorção; k é a quantidade de carga necessária para formar uma monocamada de OH . O potencial, por considerar-se a condição voltamétrica, depende de t e tal dependência tem a seguinte forma:

$$E = E_i + v t, \quad (1.1.3)$$

onde E_i é o potencial inicial da varredura e v é a velocidade de varredura constante. Em função disto, a EQUAÇÃO (1.1.2) é uma equação diferencial não autônoma. Ela pode ser transformada em um sistema de duas equações diferenciais autônomas, sendo uma delas a EQUAÇÃO (1.1.2) e a outra:

$$\frac{dE}{dt} = v. \quad (1.1.4)$$

Este sistema de equações diferenciais autônomas não possui solução estacionária e, por isso, não é possível realizar análise de estabilidade linear ou bifurcacional de tal sistema. É em função deste resultado que a análise feita por SRINIVASAN & GILEADI (1966) mostra-se como uma forma de abordar equações diferenciais que possuem apenas solução numérica e cuja análise qualitativa não pode ser feita, utilizando análises de estabilidade linear e bifurcacional. Nela, consideram-se os possíveis comportamentos do sistema do ponto de vista físico para determinar os comportamentos da EQUAÇÃO (1.1.2) e de curvas transientes de pseudocapacitância (C)/potencial (E) (relacionadas às curvas transientes de densidade de corrente/potencial).

Na análise realizada por SRINIVASAN & GILEADI (1966) para o modelo proposto por eles não são utilizadas curvas transientes de densidade de corrente/potencial, mas curvas transientes de pseudocapacitância (C)/potencial (E) (devido a E depender do tempo, EQUAÇÃO (1.1.3), as curvas de densidade de corrente/potencial e de pseudocapacitância/potencial são transientes). As relações entre estes dois tipos de curvas se dão pelo seguinte: neste modelo, a densidade de corrente a ser medida (i) (que é igual à soma da densidade de corrente faradaica associada ao processo de adsorção/desorção, i_F , e da densidade de corrente de carga da dupla camada, i_{DL}) é considerada praticamente igual a i_F pois SRINIVASAN & GILEADI (1966) supõem que $i_F \gg i_{DL}$; como os autores consideram a densidade de corrente i_F de natureza capacitiva (a qual corresponde ao termo $k \frac{d\theta}{dt}$ da EQUAÇÃO (1.1.2)), i_F pode ser relacionada a

uma pseudocapacitância (C), estabelecendo-se assim a relação entre as curvas de densidade de corrente/potencial e as curvas de pseudocapacitância/potencial. A relação entre i_F e C tem a seguinte expressão:

$$i_F = v C, \quad (1.1.4)$$

e, em função desta relação, as formas das curvas de C/E repetem-se nas curvas de i_F/E . A escolha das curvas de C/E deve-se a que elas permitem verificar claramente comportamentos que aparecem com a variação de v .

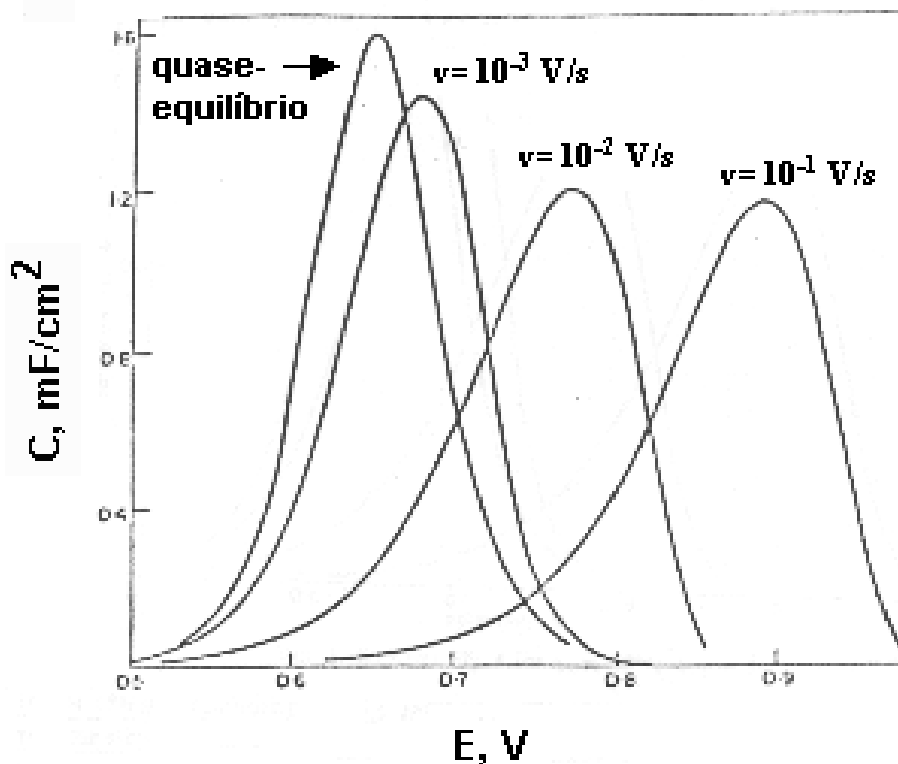


FIGURA 1.1.1. Gráficos de C/E calculados para o caso geral. $k_1=10^{-11}$, $k_{-1}=1$. Velocidade de varredura v (em V/s) como indicado. Modelo de SRINIVASAN & GILEADI (1966).

Para realizar a análise da EQUAÇÃO (1.1.2) e das curvas transientes de pseudocapacitância (C)/potencial (E) (representadas nas FIGURAS 1.1.1, 1.1.2 e 1.1.3), tendo em conta os possíveis comportamentos do sistema do ponto de vista físico, SRINIVASAN & GILEADI (1966) consideraram três condições para a reação de adsorção/desorção do modelo: a condição de quase-equilíbrio (onde as velocidades dos processos de adsorção e desorção são praticamente iguais); a condição de reação inversa desprezada, na qual se leva em conta apenas a adsorção (a velocidade deste processo é muito maior que a do processo de desorção); e o caso geral, na qual se consideram as duas reações e não se supõe a condição de quase-equilíbrio. Esta análise foi uma forma de SRINIVASAN & GILEADI (1966) encontrarem os comportamentos da curva de C/E que apareceriam conforme a variação dos parâmetros k_1 , k_{-1} e v , pois a solução da EQUAÇÃO (1.1.2) só podia ser obtida numericamente. A teoria de sistemas dinâmicos ainda não era utilizada em Química na época da publicação do artigo analisado e, por isso, os autores não realizaram análises de estabilidade linear e bifurcacional da EQUAÇÃO (1.1.2).

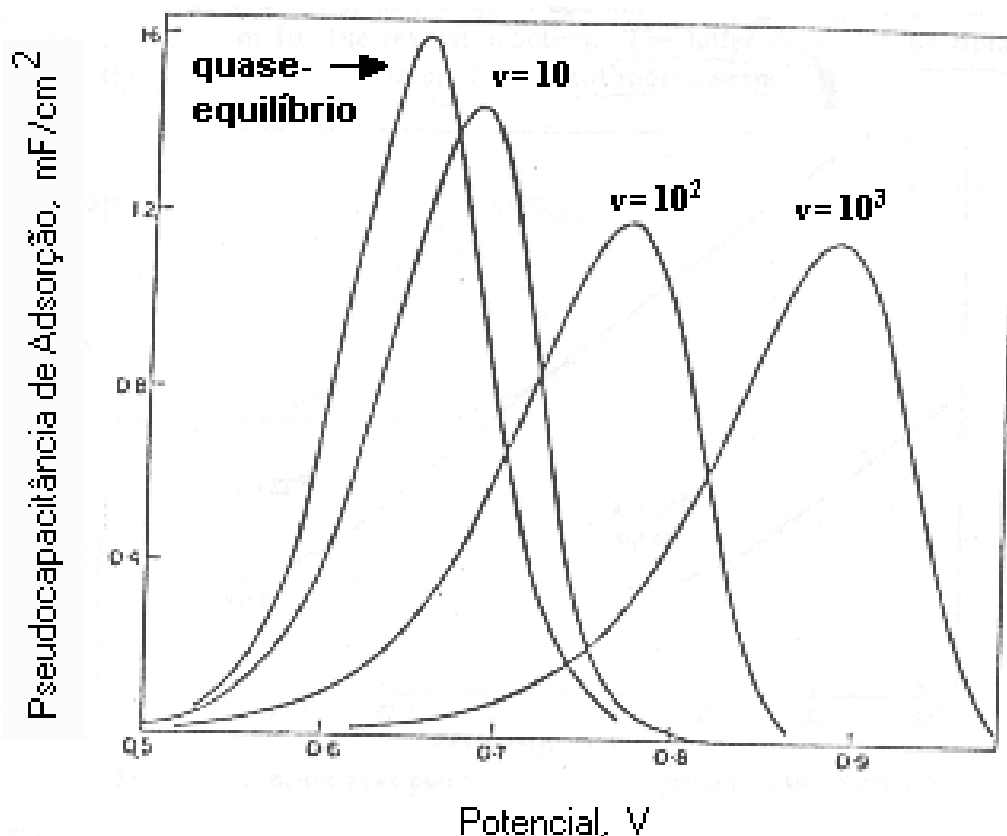


FIGURA 1.1.2. Gráficos de C/E calculados para o caso geral. $k_1=10^{-7}$; $k_{-1}=10^4$. Velocidade de varredura v (em V/s) como indicado. Modelo de SRINIVASAN & GILEADI (1966).

Na condição de quase-equilíbrio, os processos de adsorção e de desorção são considerados como tendo praticamente a mesma velocidade (sendo a velocidade do processo de adsorção um pouco maior, pois os experimentos sob restrição voltamétrica deste modelo se dão na direção anódica, de forma a haver uma densidade corrente faradaica (i_F) muito baixa). Isto significa que a EQUAÇÃO (1.1.2) é aproximadamente igual a zero e, desta forma, SRINIVASAN & GILEADI (1966) puderam obter expressões analíticas (em função de E) para θ e i_F , sendo i_F expressa por:

$$i_F = \frac{k F}{R T} \frac{K_1 e^{-E F/R T}}{\left(e^{-E F/R T} + K_1 \right)^2} v, \quad (1.1.5)$$

onde K_1 é igual a $\frac{k_1}{k_{-1}}$. A partir desta equação, os autores mostraram que, na

condição de quase-equilíbrio, as curvas de i_F/E apresentam um pico (ponto de máximo) e que, portanto, as curvas de C/E também apresentam um pico. Isto é confirmado pelas duas curvas de C/E indicadas nas FIGURAS 1.1.1 e 1.1.2. SRINIVASAN & GILEADI (1966) também obtiveram expressões para E e i_F no ponto de máximo. Nelas verificou-se que o valor de i_F no pico varia linearmente com v e que E não depende de v . É importante colocar que a partir das EQUAÇÕES (1.1.4) e (1.1.5) pode verificar-se que, na condição de quase equilíbrio, para um determinado par de valores de k_1 e k_{-1} , a curva de C/E não muda sua forma nem desloca-se quando varia v (isto implica que o valor de C no ponto de máximo também não varia com v), pois a expressão de C em função de E independe de v .

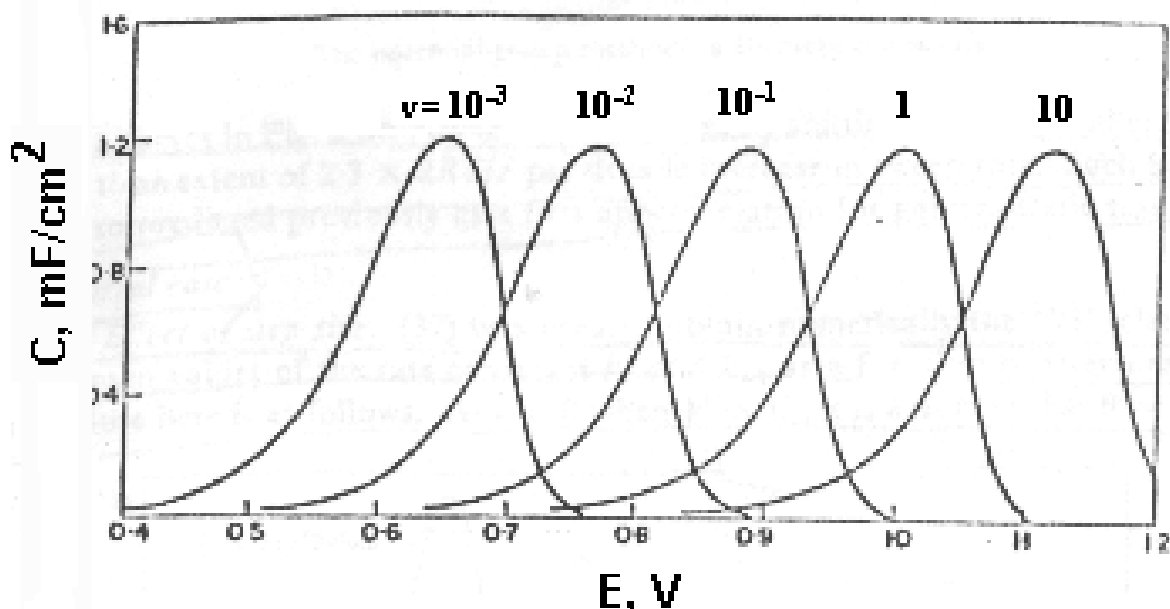


FIGURA 1.1.3. Gráficos de C/E calculados para o caso de reação inversa desprezada ($k_1=10^{11}$). Velocidade de varredura v (em V/s) como indicado. Modelo de SRINIVASAN & GILEADI (1966).

Na condição de reação inversa desprezada, SRINIVASAN & GILEADI (1966) desconsideraram a reação de desorção – considerou-se a velocidade deste processo muito menor que a do processo de adsorção. Com isto, a EQUAÇÃO (1.1.2) reduz-se a:

$$k \frac{d\theta}{dt} = k_1 (1 - \theta) e^{\frac{\beta F}{R T} E}, \quad (1.1.6)$$

sendo esta equação também a de i_F (é a forma como vêm os autores). A partir da EQUAÇÃO (1.1.6), da solução analítica desta equação e da EQUAÇÃO

(1.1.3), considerando que i_F é igual a $k \frac{d\theta}{dt}$, SRINIVASAN & GILEADI (1966) obtiveram a seguinte equação relacionando i_F e E :

$$\ln(i_F) = \ln(k_1) - \frac{k_1}{k} \frac{R T}{\beta v F} e^{\frac{\beta F}{R T} E_i} \left[e^{\frac{\beta F}{R T} (E - E_i)} - 1 \right] + \frac{\beta F}{R T} E. \quad (1.1.7)$$

A partir desta equação, é possível verificar que a curva de i_F/E tem um pico (ponto de máximo) e que, portanto, a curva de C/E possui também um pico (os autores mostraram isto com outro procedimento). SRINIVASAN & GILEADI (1966), considerando que os valores dos parâmetros eram tais que

$$\frac{k_1}{k} \frac{R T}{\beta v F} e^{\frac{\beta F}{R T} E_i} \ll 1 \text{ e com uma expressão analítica de } E \text{ em função de } v \text{ no}$$

pico da curva de i_F/E (obtida a partir da EQUAÇÃO (1.1.6) e na qual E varia linearmente com $\ln(v)$), obtiveram uma relação em que i_F no pico da curva de i_F/E varia linearmente com v . Isto significa que C não varia com v , como ocorre na condição de quase-equilíbrio, o que é confirmado nas curvas transientes de C/E da FIGURA 1.1.3, as quais foram simuladas considerando que

$$\frac{k_1}{k} \frac{R T}{\beta v F} e^{\frac{\beta F}{R T} E_i} \ll 1.$$

Na terceira condição, o caso geral, em que ambos os processos de adsorção e de desorção são considerados (excluindo a condição de quase-equilíbrio), não pode obter-se uma expressão analítica para construir as curvas de C/E nem determinar analiticamente se há ponto de máximo. SRINIVASAN & GILEADI (1966) resolveram estes problemas com simulações de curvas transientes de C/E , a partir da solução numérica da EQUAÇÃO (1.1.2), como as apresentadas nas FIGURAS 1.1.1 e 1.1.2, junto à curva transiente de C/E do caso de quase-equilíbrio. As curvas transientes de C/E em cada uma destas figuras, para o caso geral, são para diferentes valores de v (em cada figura foi utilizado um par de valores de k_1 e k_{-1} distintos) e todas elas apresentam um pico (ponto de máximo) – portanto, as curvas de i_F/E apresentam um pico. Nas duas figuras, observa-se que, conforme v aumenta, as curvas de C/E afastam-se da curva relativa à condição de quase-equilíbrio e que o valor de C (no pico) diminui, tendendo a um valor constante. As curvas para $v \geq 10^{-2} \text{ Vs}^{-1}$, na FIGURA 1.1.1, são idênticas às curvas da FIGURA 1.1.3, o mesmo ocorrendo com as curvas para $v \geq 10^2 \text{ Vs}^{-1}$, na FIGURA 1.1.2. Isto mostra que, conforme

umenta-se v (partindo de valores muito baixos), as curvas de C/E das FIGURAS 1.1.2 e 1.1.3 vão da condição de quase-equilíbrio para a de reação inversa desprezada (a altos valores de v). Ou seja, o processo de adsorção/desorção, com o aumento de v , é afastado de sua condição de quase-equilíbrio até atingir a situação em que o processo de adsorção seja muito mais favorecido do que o de desorção, chegando à condição de reação inversa desprezada. Desta forma, verifica-se que as condições de quase-equilíbrio e de reação inversa desprezada são dois comportamentos extremos do processo de adsorção/desorção que aparecem de acordo com os valores de velocidade de varredura e que os possíveis comportamentos das curvas transientes de C/E se reduzem a estas duas condições e às situações intermediárias a elas. Assim, quando, para um determinado par de valores k_1 e k_{-1} , aumenta-se v , partindo de valores próximos de zero, as curvas transientes de C/E vão da condição de quase-equilíbrio à condição de reação inversa desprezada, com a diminuição do valor da pseudocapacitância de pico, até atingir um valor constante, e o deslocamento das curvas para potenciais mais positivos. Portanto, as curvas transientes de C/E apresentam, para valores positivos de k_1 , k_{-1} e v , como único comportamento a presença de um pico, implicando que as curvas de densidade de corrente/potencial deste modelo, i_F/E , têm como único comportamento a presença de um pico.

Um último aspecto a ser apontado no modelo de SRINIVSAN & GILEADI (1966) é que o fato das curvas transientes de densidade de corrente/potencial deste modelo apresentarem um pico mostra que o pico de curvas de densidade de corrente/potencial atribuído ao fenômeno da transição ativa/passiva pode dever-se a um fenômeno distinto.

1.2. O MODELO DE EBERSBACH, SCHWABE & RITTER (1967).

Este modelo de um único grau de recobrimento descreve a transição ativa/passiva de Fe, Ni e Co em meio ácido, sob condição potencioestática, e consiste de três processos: a dissolução ativa, que corresponde à dissolução direta do metal para a solução por oxidação; a passivação, que corresponde à formação do óxido na superfície do metal; e a reativação, que corresponde à dissolução do óxido para a solução. Este modelo é de interesse porque, além de poder apresentar picos nas curvas transientes de densidade de corrente (i)/potencial (E), ele pode também apresentar picos nas curvas potencioestáticas estacionárias de i/E , de acordo com os valores dos coeficientes de simetria e das densidades de corrente de troca dos processos de dissolução ativa e de passivação, não apenas curvas do tipo onda polarográfica (uma sigmóide). Além disso, o modelo tem problemas em seu mecanismo devido à visão dos autores de que, nas reações de oxidação de metais não nobres, há participação direta dos elétrons, como ocorre em reações de oxidação em solução.

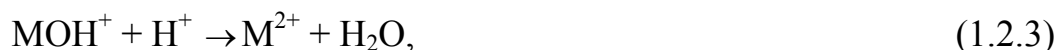
O processo de dissolução ativa, segundo EBERSBACH, SCHWABE & RITTER (1967), pode ter como etapa elementar uma das reações de oxidação expressas abaixo (dependentes do potencial por ter transferência de carga):



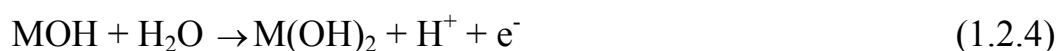
ou



onde M é a superfície do eletrodo metálico; MOH é um hidróxido do metal (M com estado de oxidação +1); H^+ é o íon hidrogênio, em solução; e^- representa os elétrons envolvidos nas duas reações; e MOH^+ é o íon metálico, em solução, coordenado por uma hidroxila (M com estado de oxidação +2). A etapa elementar expressa pela EQUAÇÃO (1.2.2) é seguida de outra que é a formação de íons metálicos hidratados, dada por



onde M^{2+} é o íon metálico em solução. EBERSBACH, SCHWABE & RITTER (1967) consideram que o mecanismo mais provável da dissolução ativa seja o dado pelas EQUAÇÕES (1.2.2) e (1.2.3). Já o processo de passivação tem como a primeira etapa elementar a formação de MOH , EQUAÇÃO (1.2.1), seguida pelas seguintes etapas elementares:



e



onde $M(OH)_2$ é um hidróxido do metal adsorvido na superfície do eletrodo (M com estado de oxidação +2); MO é o filme de óxido metálico adsorvido na superfície. Ou seja, a reação de formação de MOH é seguida por uma outra reação de oxidação, a reação de formação da espécie $M(OH)_2$, também dependente do potencial por envolver transferência de carga, e esta última, pela desidratação da espécie $M(OH)_2$ para formação do óxido MO. O processo de reativação constitui-se da dissolução do óxido por íons H^+ em solução e por ânions A^- especificamente adsorvidos na superfície do metal, e traduz-se nas etapas elementares abaixo:



e



onde MA_2 é um sal em solução. Estas duas reações não têm transferência de carga, sendo então independentes do potencial, diferente do que ocorre com algumas das reações envolvidas nos dois processos tratados anteriormente.

No processo de passivação descrito acima, verifica-se que, para o metal passar do estado de oxidação zero para o estado de oxidação +2, necessitaram-se as reações consecutivas de formação de MOH e de $M(OH)_2$, devendo-se isto à forma dos autores verem estas reações de oxidação. Eles consideram que nestas reações há participação direta dos elétrons, como ocorre em reações de oxidação em solução. Como só pode participar um elétron por etapa elementar, necessitam-se duas etapas elementares para levar um metal do estado oxidação zero ao +2. Isto explica porque propôs-se uma reação de formação de MOH, também utilizada no mecanismo do processo de dissolução. O problema é que Fe, Ni e Co não existem no estado de oxidação +1 e, por isso, a EQUAÇÃO (1.2.1) está incorreta. Portanto, a etapa elementar dada pela EQUAÇÃO (1.2.1) do processo de dissolução ativa e as etapas elementares do processo de passivação estão incorretas. Uma forma de resolver este problema é pensar as etapas elementares envolvendo reações de oxidação em termos de reação de estado sólido. Ou seja, considerar que os átomos do metal (na verdade, os íons na rede metálica com estado oxidação +2) deslocam-se nas reações eletroquímicas dos processos de dissolução e de passivação, paralelamente à saída, para o circuito elétrico, dos elétrons localizados nos orbitais moleculares mais externos. No processo de dissolução ativa, isto corresponderia ao deslocamento de íons metálicos com estado oxidação +2 da rede metálica para a solução; no processo de passivação, ao deslocamento do íon metálico com estado de oxidação +2 da rede metálica para a superfície do metal, formando então o óxido na superfície.

A equação diferencial do modelo tem a seguinte forma:

$$\frac{d\theta}{dt} = C i_2 (1 - \theta) - K \theta - B \theta, \quad (1.2.8)$$

onde t é o tempo de medida; C é a área recoberta por óxido por Coulomb (cm^2C^{-1}); i_2 é a densidade de corrente associada ao processo de passivação (a qual ocorre na área não recoberta por óxido), quando θ é igual a zero; K é a constante de velocidade da reação de dissolução do óxido por H^+ ; e B é a constante de velocidade da reação de dissolução do óxido pelo ânion A^- . Os termos $K\theta$ e $B\theta$ correspondem às velocidades de dissolução do óxido por H^+ e o ânion A^- (ambas as reações ocorrem na área recoberta por óxido). O termo $i_2(1-\theta)$ é a densidade de corrente associada ao processo de passivação, que, multiplicado por C , corresponde à velocidade da reação de formação de MOH (os autores consideram esta reação como o passo determinante no processo de passivação). Além disso, a densidade de corrente associada ao processo de passivação depende do potencial, E , sendo isto expresso da seguinte forma:

$$i_2 = i_2^0 e^{\frac{\alpha_2 z_2 F}{R T} (E - E_2)}, \quad (1.2.9)$$

onde i_2^0 é a densidade de corrente de troca associada ao processo de passivação; α_2 é o coeficiente de transferência associada ao processo de passivação; z_2 é a carga associada ao processo de passivação; e E_2 é o potencial de equilíbrio associado ao processo de passivação. Estas quantidades deveriam estar associadas a uma reação, mas, devido à visão que os autores têm dos passos elementares envolvendo transferência de carga, não fica definido a qual das reações do processo de passivação estão associadas tais quantidades. Isto se esclarecerá na discussão dos valores dos parâmetros utilizados para as simulações das curvas de densidade de corrente/potencial por EBERSBACH, SCHWABE & RITTER (1967), mais adiante.

Neste modelo, os processos de dissolução ativa e de passivação são os únicos que envolvem transferência de carga. Portanto, a densidade de corrente total a ser calculada no modelo, i , é a soma das densidades de corrente dos processos de dissolução ativa (que depende de E e $(1-\theta)$) e de passivação:

$$i = (i_1 + i_2) (1 - \theta), \quad (1.2.11)$$

onde i_1 é a densidade de corrente associada ao processo de dissolução ativa, quando $\theta = 0$. i_1 expressa a dependência de E do processo de dissolução ativa:

$$i_1 = i_1^0 e^{\frac{\alpha_1 z_1 F}{R T} (E - E_1)}, \quad (1.2.12)$$

onde i_1^0 é a densidade de corrente de troca associada ao processo de dissolução ativa; α_1 é o coeficiente de transferência associada ao processo de dissolução ativa; z_1 é a carga associada ao processo de dissolução ativa; e E_1 é o potencial de equilíbrio associado ao processo de dissolução ativa. Do mesmo modo que no processo de passivação, estas quantidades deveriam estar associadas a uma reação, mas, devido à visão que os autores têm das etapas elementares com transferência de carga e às duas possibilidades de mecanismo para o processo de dissolução ativa, não fica definido a qual das reações do processo de dissolução ativa associam-se tais quantidades.

No trabalho original, EBERSBACH, SCHWABE & RITTER (1967) não realizaram uma análise da EQUAÇÃO (1.2.9) para encontrar os possíveis comportamentos da solução desta equação e das curvas de i/E . Preocuparam-se mais em construir curvas de i/E para compará-las com curvas de i/E experimentais e até estimar valores de parâmetros a partir das curvas de i/E construídas, não tendo uma discussão dos comportamentos surgidos em tais curvas no trabalho original. Neste sentido, seria importante encontrar os possíveis comportamentos da EQUAÇÃO (1.2.9), utilizando as análises de estabilidade linear e bifurcacional (estas análises não foram feitas no trabalho original porque, na época da publicação, a teoria de sistemas dinâmicos não era ainda utilizada em química). Sem entrar nos detalhes das análises da EQUAÇÃO (1.2.9), e lembrando que o modelo analisado foi proposto para a situação potencioestática, verifica-se que ela não apresenta soluções com comportamentos complexos, como oscilações ou múltiplas soluções estacionárias para um mesmo valor do potencial. Isto ocorre porque esta equação tem uma única variável e não há nela termos não-lineares. A EQUAÇÃO (1.2.9), levando em conta que os parâmetros C , i_2 , K e B assumem só valores positivos, tem uma única solução estacionária para cada valor do potencial e esta solução é estável. Como o grau de recobrimento é considerado no cálculo da densidade de corrente a ser medida neste modelo, tais resultados indicam que não aparecerão comportamentos complexos nas curvas de densidade de corrente (i)/potencial (E) deste modelo, como histerese e oscilações. As curvas de i/E serão curvas do tipo onda polarográfica (sigmóide) ou curvas tendo um pico.

Verificam-se estes dois comportamentos das curvas de i/E nas curvas do trabalho original de EBERSBACH, SCHWABE & RITTER (1967). Os autores construíram curvas estacionárias e transientes de i/E a partir da solução analítica da EQUAÇÃO (1.2.9) e das EQUAÇÕES (1.2.10), (1.2.11) e (1.2.12), sendo que, para as curvas estacionárias, os autores consideraram $t = \infty$ e, para as curvas transientes, t era finito. EBERSBACH, SCHWABE & RITTER (1967) realizaram simulações envolvendo o efeito da variação do tempo de espera t nas curvas transientes de i/E , o efeito da variação de i_2^0 nas curvas transientes de i/E e o efeito da variação das constantes K e B nas curvas transientes e estacionárias

de i/E . Nestas simulações, os únicos comportamentos das curvas de i/E foram a forma de onda polarográfica (nas curvas estacionárias) e a presença de um pico (tanto nas curvas transientes quanto nas estacionárias), como poderá verificar-se mais adiante nas FIGURAS 1.2.1 e 1.2.2 (apresentadas no trabalho original de EBERSBACH, SCHWABE & RITTER (1967)).

Nas simulações das curvas das FIGURAS 1.2.1 e 1.2.2, os autores usaram valores de i_1^0 variando de 10^{-10} a 10^{-7} Acm^{-2} , valores encontrados experimentalmente e que dependem do eletrólito. Os valores de i_2^0 eram desconhecidos e, por isso, os autores supuseram que i_2^0 seria da mesma ordem que i_1^0 , variando de 10^{-11} a 10^{-7} Acm^{-2} . EBERSBACH, SCHWABE & RITTER (1967) consideraram $\alpha_1 = \alpha_2 \cong 0,5$ e, como os autores consideraram que a razão $\frac{\alpha_2 z_2}{\alpha_1 z_1}$ (a razão entre os coeficientes de simetria dos processos de passivação e

de dissolução ativa, denominada por β) pode ser igual a 1 ou 2, os valores de z_1 e z_2 são 1 e 2, de forma tal que z_2 é maior ou igual a z_1 . Já os valores de E_1 e E_2 utilizados são, respectivamente, $-0,250$ V e $+0,106$ V. Devido à concepção de que nas reações de oxi-redução do modelo há a participação direta de elétrons, os parâmetros deste modelo apresentam dois problemas: primeiro, não fica claro a qual etapa elementar cada parâmetro se refere; segundo, como os valores de α_1 e α_2 foram considerados aproximadamente iguais a 0,5, z_1 e z_2 podem ser igual a +1 mas o problema é que Fe, Ni e Co não possuem estado de oxidação +1 (GREENWOOD & EARNSHAW, 1985). Estes problemas aparecerão nos demais modelos a serem discutidos na presente revisão crítica (exceto no modelo LOVRECEK & MOSLAVAC, 1968). Uma solução para estes problemas é pensar as etapas elementares dos processos de dissolução ativa e de passivação como reações de estado sólido. Formariam um mecanismo onde os parâmetros estariam bem definidos em relação a que etapa elementar do mecanismo se referem, de forma que cada termo da equação diferencial do modelo corresponderia a uma das etapas elementares do mecanismo. Também se resolve o problema do valor da carga do íon metálico, tanto na rede metálica quanto na solução, ao estabelecer o estado de oxidação +2 para este íon. Com isto, para variar o valor de β , passariam a variar α_1 e α_2 , que podem assumir valores entre 0 e 1.

Na FIGURA 1.2.1, estão representadas curvas transientes (\circ , ∇ , Δ) ($t = 5$ minutos) e estacionárias (\bullet , \blacktriangledown , \blacktriangle) de i/E ($t = \infty$) para diferentes valores de K e B (na forma da soma $(K+B)$, sendo os valores desta soma 10^{-3} s^{-1} (\circ , \bullet), 10^{-4} s^{-1} (∇ , \blacktriangledown) e 10^{-5} s^{-1} (Δ , \blacktriangle)), com os demais parâmetros constantes (i_1^0 de $10^{-10} \text{ Acm}^{-2}$, i_2^0 de 10^{-8} Acm^{-2} e β de 1). Com isto, a cada uma das curvas transientes corresponde uma curva estacionária. Na FIGURA 1.2.2, estão representadas curvas estacionárias de i/E para valores distintos de $(K+B) - 10^{-3}$

s^{-1} (\circ), $10^{-4} s^{-1}$ (\bullet) e $10^{-5} s^{-1}$ (\circ), com os demais parâmetros constantes (i_1^0 de 10^{-7} Acm^{-2} , i_2^0 de $10^{-10} \text{ Acm}^{-2}$ e β de 2).

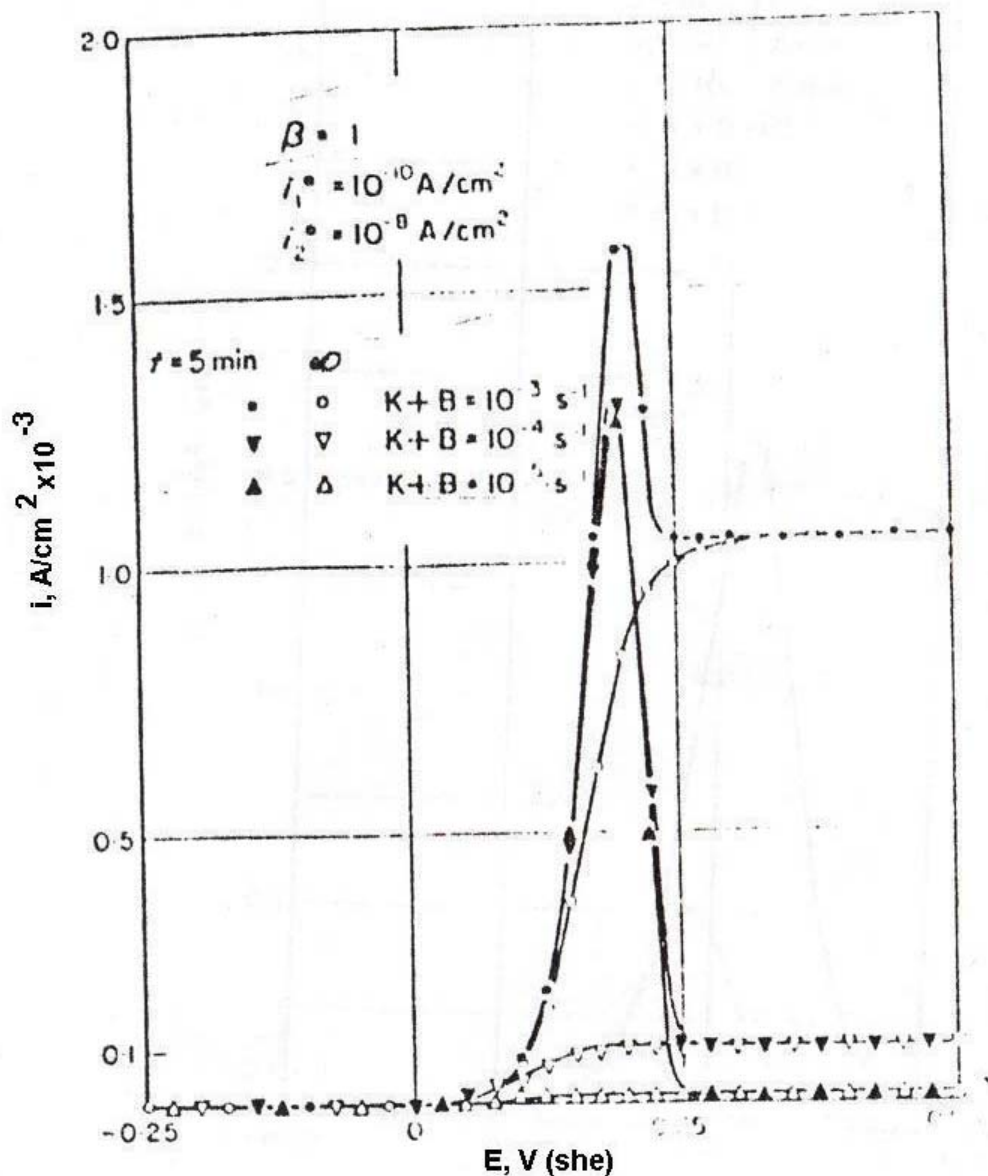


FIGURA 1.2.1. Curvas calculadas de i/E para $t=5 \text{ min}$ (\circ , ∇ , \triangle) e $t=\infty$ (\bullet , \blacktriangledown , \blacktriangle) que mostram a dependência da soma das constantes K e B (na forma da soma $(K+B)$), sendo os valores desta soma $10^{-3} s^{-1}$ (\circ , \bullet), $10^{-4} s^{-1}$ (∇ , \blacktriangledown) e $10^{-5} s^{-1}$ (\triangle , \blacktriangle). Modelo de EBERSBACH, SCHWABE & RITTER (1967).

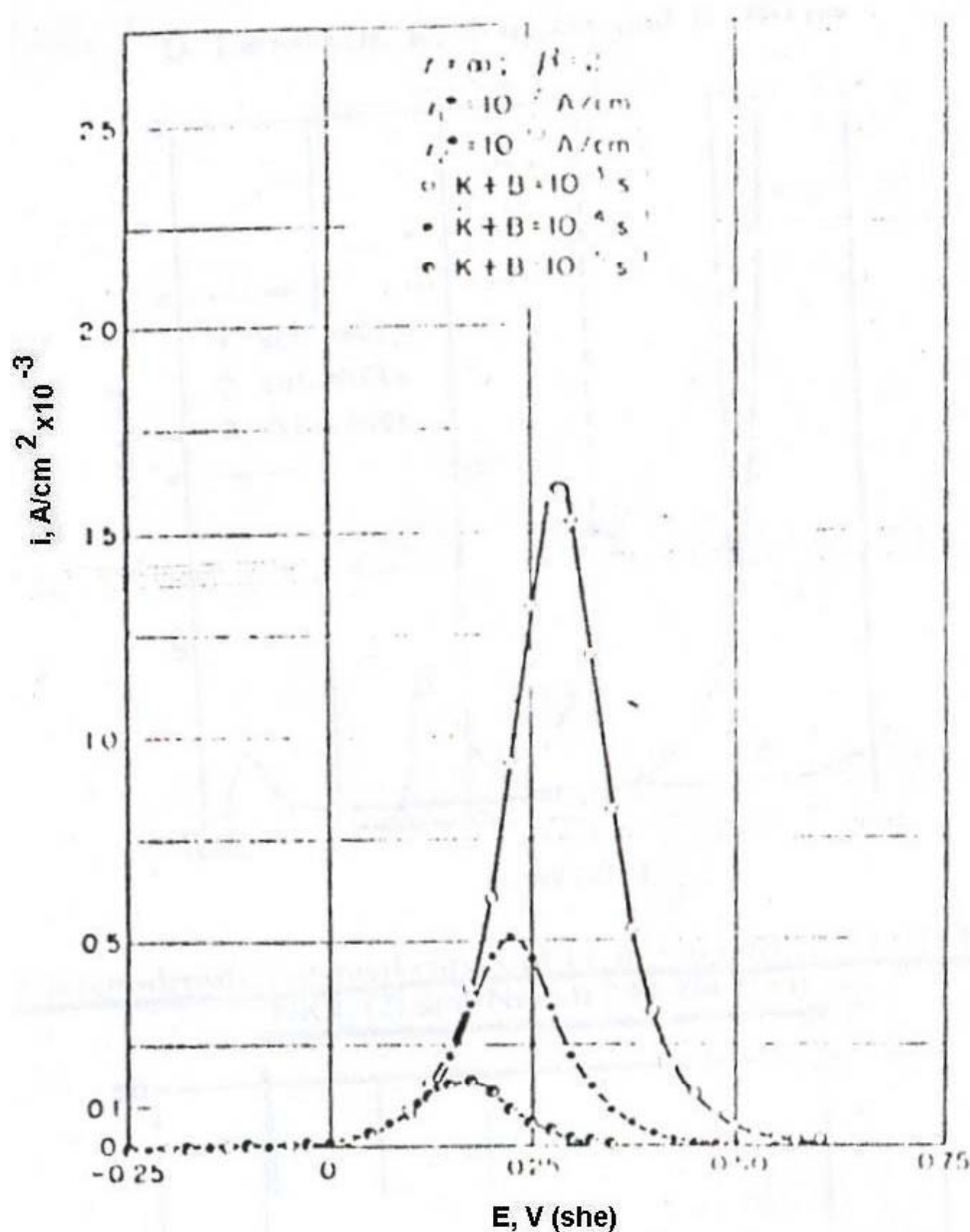


FIGURA 1.2.2. Curvas calculadas de i/E para $t=\infty$ que mostram a dependência da soma das constantes K e B (na forma da soma $(K+B)$), sendo os valores desta soma 10^{-3} s^{-1} (\circ), 10^{-4} s^{-1} (\bullet) e 10^{-5} s^{-1} (\odot). Modelo de EBERSBACH, SCHWABE & RITTER (1967).

O que nos interessa nas curvas de i/E das FIGURAS 1.2.1 e 1.2.2 são suas formas, ou seja, o fato delas terem a forma de uma onda polarográfica ou apresentarem um pico. Desta forma, verifica-se que, na FIGURA 1.2.1, as curvas transientes de i/E apresentam pico enquanto as curvas estacionárias de i/E apresentam a forma de uma onda polarográfica. Já na FIGURA 1.2.2, as curvas estacionárias de i/E apresentam um pico. Para explicar porque estas curvas de i/E apresentam um ponto de máximo e ou têm a forma de uma onda

polarográfica (sigmóide), primeiramente, é preciso analisar como se comportam os termos que constituem a expressão da densidade de corrente total i , EQUAÇÃO (1.2.11). No intervalo de potencial inicial das curvas de i/E , antes do pico, ou do patamar no caso da sigmóide, em que há o crescimento exponencial de i , o termo $(i_1 + i_2)$ pesa mais que o termo $(1 - \theta)$ na EQUAÇÃO (1.2.11). Com o aumento do potencial, o termo $(1 - \theta)$ passa a pesar mais que $(i_1 + i_2) - (1 - \theta)$ diminui com o aumento de E , e leva as curvas de i/E diretamente a um patamar (plateau) ou a um ponto de máximo e então a um patamar. Para que as curvas de i/E , tanto para a condição transiente quanto para a estacionária, passem por um máximo, é preciso que, no intervalo de potencial região em que o termo $(i_1 + i_2)$ pesa mais que o termo $(1 - \theta)$, $(i_1 + i_2)$ cresça muito e que haja muito pouca formação de óxido (obtendo-se valores de $(1 - \theta)$ próximos de 1), conforme aumenta o potencial, de forma tal que a densidade de corrente total i possa atingir valores maiores que o valor do patamar ao qual tenderão, depois que o termo $(1 - \theta)$ passa a pesar. Para as curvas transientes de i/E , esta condição é obtida da seguinte forma: quando se tomam tempos muito curtos, garantindo muito pouco óxido formado no início da curva transiente de i/E – caso das curvas transientes da FIGURA 1.2.1. Para o caso estacionário, esta condição é obtida apenas quando os parâmetros são tais que, no início da curva, i_1 cresce muito e i_2 muito pouco, de forma que se produza muito pouco óxido, conforme se aumenta E ; isto ocorre apenas quando β é igual a 2 (isto pode ser verificado através da condição $\frac{di}{dE} = 0$ aplicada à expressão de i em função de E na condição estacionária) – caso das curvas estacionárias da FIGURA 1.2.2. Para a situação em que a curva de i/E dá uma curva do tipo onda polarográfica, os parâmetros devem ser tais que o termo $(i_1 + i_2)$ não cresce tanto e já há formação considerável de óxido, de forma que a densidade de corrente total não atinge valores maiores do que o valor do patamar (plateau) ao qual tenderá a curva transiente de i/E . Para as curvas estacionária de i/E , esta condição é obtida apenas quando os parâmetros são tais que, no início da curva, i_1 e i_2 cresçam aproximadamente da mesma forma, ou i_2 cresça mais que i_1 , conforme se aumenta E ; isto ocorre quando β é igual a 1, e tal situação pode ser verificada através da condição $\frac{di}{dE} = 0$ aplicada à expressão de i em função de

E na condição estacionária – caso das curvas estacionárias da FIGURA 1.2.1.

Assim, um resultado importante desta análise é que a consideração de uma densidade de corrente associada ao processo de dissolução, junto à densidade de corrente associada ao processo de passivação, permite que as curvas estacionárias de i/E apresentem um pico, o que não acontece se for só considerada a densidade de corrente associada ao processo de passivação. Com isto, ao contrário do modelo de SRINIVASAN & GILEADI (1966), o modelo

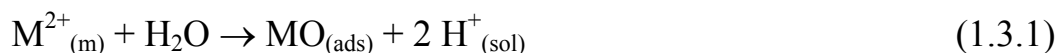
de EBERSBACH, SCHWABE & RITTER (1967) é um caso em que a presença de um pico na curva de densidade de corrente/potencial é atribuída à transição ativa/passiva.

Um último comentário na análise do modelo de EBERSBACH, SCHWABE & RITTER (1967): dos artigos de modelos de grau de recobrimento, este é o único em que os autores colocam explicitamente sua posição em relação à existência ou não de estados estacionários – para os autores não é possível atingir um estado estacionário.

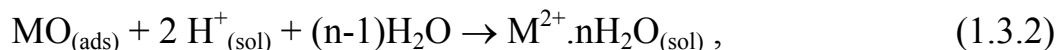
1.3. MODELO DE LOVRECEK & MOSLAVAC (1968).

Este modelo de um único grau de recobrimento, desenvolvido para descrever o crescimento de uma monocamada de filme anódico passivante (um óxido ou um sal) sob condição galvanostática, tem como etapas elementares a formação direta do filme anódico, que define o grau de recobrimento θ , e sua dissolução simultânea. Embora não seja um modelo que descreva a transição ativa/passiva, por não apresentar em seu mecanismo uma etapa elementar de dissolução direta do metal para a solução por oxidação, ele é de interesse por apresentar o seguinte problema: para determinados valores dos parâmetros deste modelo, θ atinge valores maiores que 1, perdendo seu sentido físico. Mesmo problema que surge modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante (modelo proposto nesta tese, capítulo 3) quando simulado sob restrição galvanostática. Tal problema ocorre porque, nos mecanismos de ambos os modelos, não é incluída a transpassivação. Isto será discutido com mais detalhes na seção 4.4.

LOVRECEK & MOSLAVAC (1968) não propuseram uma formulação do mecanismo em termos de equações químicas no artigo original. Uma possível formulação em termos de reações de estado sólido para este modelo é:



e



onde a EQUAÇÃO (1.3.1) corresponde à formação do filme anódico; a EQUAÇÃO (1.3.2) corresponde à dissolução do filme anódico formado; $M^{2+}_{(m)}$ é o íon metálico na rede metálica; $MO_{(ads)}$ é parte do óxido passivante formado na superfície do eletrodo metálico (filme anódico); e $M^{2+} \cdot nH_2O_{(sol)}$ é o íon metálico em solução. A etapa elementar de formação do filme anódico se dá apenas na área não recoberta por filme. Já a etapa elementar de dissolução do filme anódico ocorre apenas na área recoberta por filme.

Os autores propuseram a seguinte equação diferencial para o modelo:

$$\frac{d\theta}{dt} = k \left(i_s - i_k \theta \right) = b - a \theta, \quad (1.3.3)$$

onde $a = k i_k$ e $b = k i_s$; t é o tempo do experimento; k é o recobrimento para 1 Ccm^{-2} , que corresponde à área recoberta por filme anódico por Coulomb (cm^2C^{-1}); i_s é a densidade de corrente aparente (associada à etapa elementar de formação do filme anódico), e corresponde à corrente mantida fixa (restrição galvanostática) dividida pela área superficial total do eletrodo; i_k é a densidade de corrente de corrosão para a superfície recoberta, que corresponde à corrente

associada à etapa elementar de dissolução do filme anódico formado dividida pela área superficial total do eletrodo. i_s e i_k devem ver-se como densidades de corrente médias, pois as correntes a elas associadas referem-se à área não recoberta por filme, no caso de i_s , e à área recoberta por filme, no caso de i_k .

LOVRECEK & MOSLAVAC (1968) resolveram analiticamente a EQUAÇÃO (1.3.3) e analisaram a solução desta equação e as curvas de θ/t e de $\left(\frac{1}{1-\theta}\right)/t$ para diferentes razões entre i_s e i_k . Obtiveram também sua solução

estacionária e analisaram o comportamento das curvas estacionárias de θ/i_s para distintos i_k . Além disso, obtiveram uma expressão do potencial E em função do tempo. Porém, não construíram curvas de densidade de corrente/potencial nem de potencial/tempo nem realizaram uma análise para encontrar os possíveis comportamentos destas curvas (os autores não utilizaram a teoria de estabilidade linear nem análise bifurcacional, dado que na época da publicação do artigo a visão da teoria de sistemas dinâmicos ainda não era aplicada à química). Desta forma, seria interessante, analisar a EQUAÇÃO (1.3.3), utilizando os métodos de análise de estabilidade linear e de análise bifurcacional, sem prender-se aos detalhes. A EQUAÇÃO (1.3.3) constitui um sistema linear de uma única equação diferencial e uma variável e , em função disso, possui um único ponto fixo para todos os valores positivos de k , i_s e i_k , sendo este ponto fixo assintoticamente estável. Poderia esperar-se que, devido ao comportamento simples da EQUAÇÃO (1.3.3), curvas de densidade de corrente/potencial construídas a partir desta equação apresentassem também comportamentos simples, sendo curvas do tipo onda polarográfica ou curvas apresentando um pico. Porém, como será visto adiante, não se pode calcular o potencial para $i_s > i_k$, pois θ assume valores maiores que 1, o que não tem significado físico. Este problema é discutido por LOVRECEK & MOSLAVAC (1968) na análise das soluções em função do tempo e estacionária da EQUAÇÃO (1.3.3), mas não de forma satisfatória.

Na análise da EQUAÇÃO (1.3.3) (em que estudam a solução estacionária e a solução em função do tempo desta equação (ambas podem ser obtidas analiticamente) LOVRECEK & MOSLAVAC (1968) distinguiram dois casos em relação ao comportamento de θ ao longo do tempo: (a) quando $\frac{b}{a} \leq 1$, θ

tende a um valor menor ou igual a 1; (b) quando $\frac{b}{a} > 1$, θ tende a um valor maior que 1. Tendo em conta que a solução estacionária da EQUAÇÃO (1.3.3) é $\frac{b}{a}$ (ou $\frac{i_s}{i_k}$), o que pode ser verificado através da EQUAÇÃO (1.3.3), e que esta

solução é assintoticamente estável, evidencia-se que o comportamento de θ no caso (a) deve-se a que a solução estacionária é menor que 1, e que o

comportamento de θ no caso (b) deve-se a que a solução estacionária é maior que 1 (fica também claro que, para $i_s > i_k$, θ assume valores maiores que 1). O problema é que os valores de θ maiores que 1 não têm sentido físico, como também apontam LOVRECEK & MOSLAVAC (1968). Ao discutirem esta questão, os autores tocam no problema que leva θ a assumir valores maiores que 1: quando θ é igual a 1, o potencial sobe rapidamente até atingir um valor em que se dá um outro processo anódico, ou seja, a formação do filme anódico quase que cessa, prevalecendo outro processo anódico. O problema que aí surge é que LOVRECEK & MOSLAVAC (1968) não incluem este outro processo anódico no mecanismo nem na equação diferencial do modelo, assim como não indicam qual processo anódico deveria ser incluído no mecanismo. O que eles fazem é considerar a solução em função do tempo da EQUAÇÃO (1.3.3) válida até um tempo característico τ , em que θ é igual a 1, e cuja expressão analítica pode ser obtida a partir da solução em função do tempo, sendo que esta expressão poderia ser utilizada para verificação experimental segundo os autores. Na seção 4.4, se verificará que um modelo para a descrição de crescimento de filme de óxido, ou da transição ativa/passiva, sob condição galvanostática, deve ter em conta em seu mecanismo a transpassivação. Esta última seria o processo anódico a ser incluído nos mecanismos do modelo de LOVRECEK & MOSLAVAC (1968) e do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante (e, portanto, nas equações diferenciais destes modelos) e solucionariam o problema dos valores maiores que 1 assumidos por θ .

Estes comportamentos da solução em função do tempo da EQUAÇÃO (1.3.3) estão ilustrados nas curvas de θ/t da FIGURA 1.3.1, para os casos em que $\frac{b}{a} = 0.75$ e $\frac{b}{a} = 1.05$, ambas indicadas na figura. Na FIGURA 1.3.1,

também estão representadas curvas de $\left(\frac{1}{1-\theta}\right)/t$ para os casos em que

$\frac{b}{a} = 0.75$ e $\frac{b}{a} = 1.05$, também indicadas na figura. A importância destas duas

curvas está em que o termo $\left(\frac{1}{1-\theta}\right)$ aparece na expressão do potencial E em função de θ para este modelo, como será visto logo adiante.

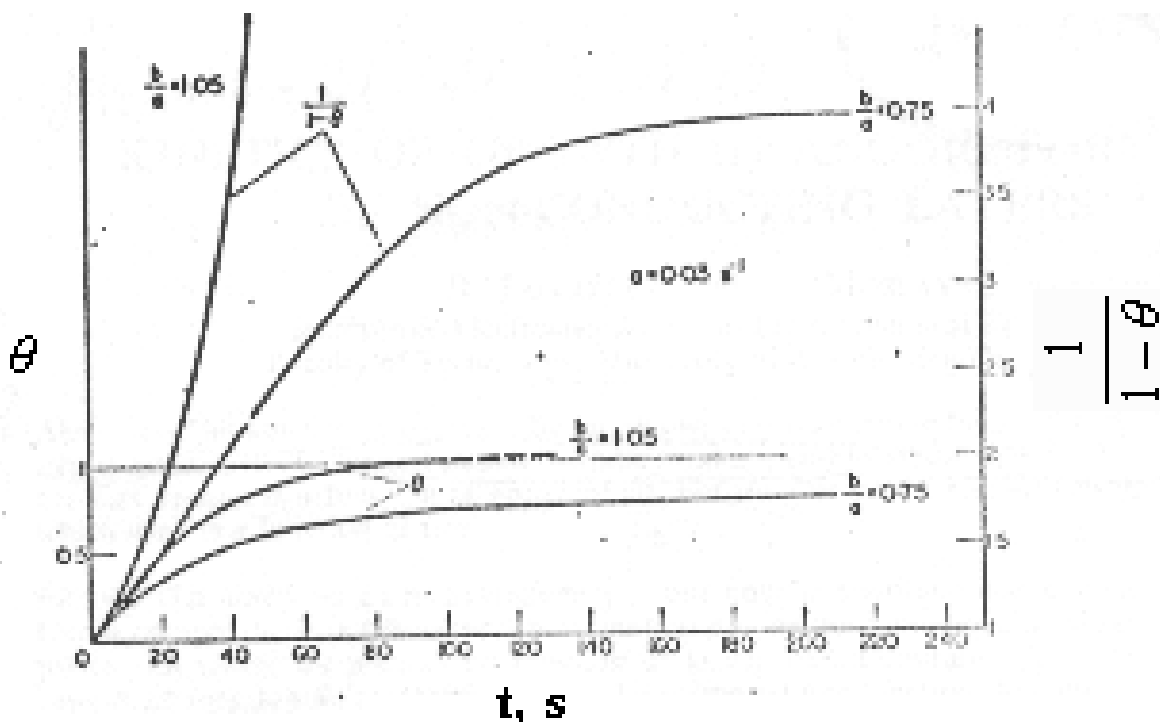


FIGURA 1.3.1. Dependência do tempo do grau de recobrimento θ e de $\frac{1}{1-\theta}$ para um dado valor de a e dois valores escolhidos de $\frac{b}{a}$. Modelo de LOVRECEK & MOSLAVAC (1968).

LOVRECEK & MOSLAVAC (1968) não desenvolveram a expressão relacionando E e θ nem discutiram a relação entre E e o termo $\left(\frac{1}{1-\theta}\right)$. Os autores apenas indicaram que há uma relação entre θ e a densidade de corrente na área não recoberta por filme anódico, i_w , e que i_w depende do potencial. A partir destas informações, é possível obter a relação E e θ . Assim, partindo da definição de i_w (a densidade de corrente na área não recoberta por filme anódico, significando isto que i_w corresponde à densidade corrente aparente i_s dividida pela área não recoberta $(1 - \theta)$), chega-se a uma relação entre i_s e i_w :

$$i_s = i_w (1 - \theta). \quad (1.3.4)$$

Supondo que a dependência de i_w com o potencial E é expressa por:

$$i_w = i_{w,0} e^{\alpha f (E - E_r)}, \quad (1.3.5)$$

onde $i_{w,0}$ corresponde à densidade de corrente de troca da etapa elementar relativa à formação do filme anódico, na área não recoberta por filme, α , ao

coeficiente de transferência da etapa elementar relativa à formação do filme anódico, E_r , ao potencial reversível da etapa elementar da formação do filme anódico - e f é igual a $\frac{F}{RT}$ -, ao substituir esta última equação na EQUAÇÃO

(1.3.4), surge uma relação entre E e θ , dada por:

$$E = E_r + \frac{1}{\alpha f} \ln \left(\frac{i_s}{i_{w,0} (1 - \theta)} \right). \quad (1.3.6)$$

LOVRECEK & MOSLAVAC (1968), em seu trabalho original apresentaram uma relação entre E e t , a qual pode ser obtida através da linearização da EQUAÇÃO (1.3.6), válida só para valores baixos de θ (e, portanto, para situações em que $i_s \ll i_k$).

Determinada a expressão que relaciona E e θ , que evidencia a relação entre E e $\left(\frac{1}{1 - \theta} \right)$, podemos voltar às curvas de $\left(\frac{1}{1 - \theta} \right)/t$ da FIGURA 1.3.1, mais especificamente à curva para o caso em que $\frac{b}{a} = 1.05$. Nesta curva, como

$\frac{b}{a} > 1$, $\left(\frac{1}{1 - \theta} \right)$ não pode ser calculado a partir de um determinado tempo t

(como pode ser verificado na FIGURA 1.3.1, $\left(\frac{1}{1 - \theta} \right)$ tende a $+\infty$ num

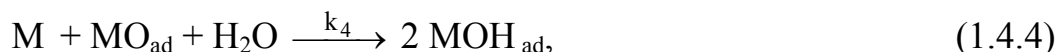
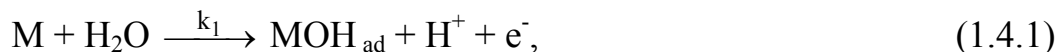
determinado tempo t). Isto significa que, para $\frac{b}{a} > 1$, ou melhor dizendo, para

$i_s > i_k$, E não pode ser calculado a partir de um determinado tempo t (o potencial tende a $+\infty$), problema que só pode ser resolvido ao considerar a etapa de transpassivação no mecanismo deste modelo.

1.4. MODELO DE SATO (1978).

Este modelo de dois graus de recobrimento, desenvolvido para descrever a transição ativa/passiva de metais bivalentes em condição potenciostática, apresentando uma descontinuidade na curva de densidade de corrente/potencial, constitui-se de cinco etapas elementares: duas reações (ambas de oxidação) envolvendo a formação de duas espécies que se adsorvem na superfície do eletrodo (MOH_{ad} e MO_{ad}); duas reações envolvendo a dissolução das duas espécies adsorvidas, sendo uma delas uma reação de oxidação; e uma outra reação de formação de MOH envolvendo a participação da espécie MO e do átomo metálico. Neste modelo a dissolução do metal se dá de forma indireta pelas etapas de formação e dissolução de MOH_{ad} , não havendo uma etapa elementar de dissolução direta do metal para a solução por oxidação. Os dois adsorbatos presentes no mecanismo definem dois graus de recobrimento (θ_{OH} e θ_{O}) e uma fração do eletrodo que não está recoberta pelas duas espécies adsorvidas (que pode ser tratada como um terceiro grau de recobrimento (θ_{M})) cuja soma é igual a 1. SATO (1978) considera como variáveis do modelo θ_{M} e θ_{O} . Estas variáveis determinam um sistema de duas equações diferenciais, sendo ambas não lineares. É esta não linearidade que produz o aspecto mais importante do modelo de SATO (1978): a possibilidade do aparecimento de dois pontos fixos. Isto é fundamental para o modelo porque SATO (1978) impõe a existência de dois pontos fixos como condição necessária para uma transição abrupta do estado ativo para o passivo, cuja curva estacionária de densidade de corrente/potencial apresenta uma descontinuidade. Como será visto mais adiante na discussão da curva estacionária de densidade de corrente/potencial do modelo de SATO (1978) construída por MARKWORTH et al. (1992), esta imposição não leva a uma representação correta da curva estacionária de densidade de corrente/potencial, pois a curva obtida não apresenta uma queda abrupta (na forma de uma descontinuidade) de um alto valor de densidade de corrente para um valor muito baixo de densidade de corrente (para valores crescentes do potencial). MARKWORTH et al. (1992), ao contrário, concluem que há uma queda abrupta da densidade de corrente. Além da construção da curva estacionária de densidade de corrente/potencial, MARKWORTH et al. (1992), no estudo de modelos da literatura que pudessem apresentar comportamento caótico, realizaram uma análise das equações diferenciais do modelo de SATO (1978) do ponto de vista da teoria de sistemas dinâmicos para a condição em que a etapa elementar relativa à dissolução do óxido não ocorre (ou seja, a constante de velocidade desta etapa é igual a zero). Esta condição é a necessária para a ocorrência dos dois pontos fixos no modelo de SATO (1978), distinta daquela apresentada pelo próprio SATO (1978) – a condição em que ocorre muito mais a formação de óxido do que dissolução deste – que, na verdade, não leva ao aparecimento dos dois pontos fixos. O problema na análise de MARKWORTH et al. (1992) é que a condição por eles considerada não tem sentido físico.

As etapas elementares do mecanismo proposto por SATO (1978) são:



e



onde M é o átomo do metal que constitui o eletrodo; MOH é um hidróxido do metal (M com estado de oxidação +1) adsorvido na superfície do metal; MOH^+ é o íon metálico, em solução, coordenado por uma hidroxila; MO_{ad} é o óxido metálico passivante (M tem estado de oxidação +2); e^- é o elétron que participa das etapas envolvendo reações de oxidação. As EQUAÇÕES (1.4.1), (1.4.2) e (1.4.3) são, respectivamente, as etapas elementares de formação de MOH_{ad} , de dissolução de MOH_{ad} e de formação de MO_{ad} , cujas constantes de velocidade k_1, k_2 e k_3 dependem do potencial pois estas etapas elementares são reações de oxidação. A EQUAÇÃO (1.4.4) é uma outra etapa elementar de formação de MOH_{ad} , cuja constante de velocidade k_4 não depende do potencial. A EQUAÇÃO (1.4.5) é a etapa elementar de dissolução de MO_{ad} , cuja constante de velocidade k_5 não depende do potencial.

MOH_{ads} e MO_{ads} definem, respectivamente, os graus de recobrimento θ_{OH} e θ_O e uma fração da área do eletrodo metálico que não está recoberta por estas espécies, a qual pode ser vista como um grau de recobrimento θ_M . A soma de θ_{OH} , θ_O e θ_M é igual a 1. Portanto, define-se o modelo de SATO (1978) por dois destes três graus de recobrimento, determinando um sistema bidimensional de equações diferenciais. SATO (1978) elegeu θ_M e θ_O como as variáveis do modelo, cujas equações diferenciais são:

$$\frac{d\theta_M}{dt} = -k_1 \theta_M - k_4 \theta_M \theta_O + k_2 (1 - \theta_M - \theta_O) + k_5 \theta_O \quad (1.4.6)$$

e

$$\frac{d\theta_O}{dt} = k_3 (1 - \theta_M - \theta_O) - k_4 \theta_M \theta_O - k_5 \theta_O, \quad (1.4.7)$$

onde $(1 - \theta_M - \theta_O)$ corresponde a θ_{OH} . SATO (1978) não apresentou em seu trabalho as equações diferenciais do modelo, dadas pelas EQUAÇÕES (1.4.6) e (1.4.7), nem as soluções destas equações. Porém, procurou os pontos fixos delas

pelo método geométrico, usando duas expressões de θ_M em função de θ_O obtidas das EQUAÇÕES (1.4.6) e (1.4.7) (ao igualá-las a zero).

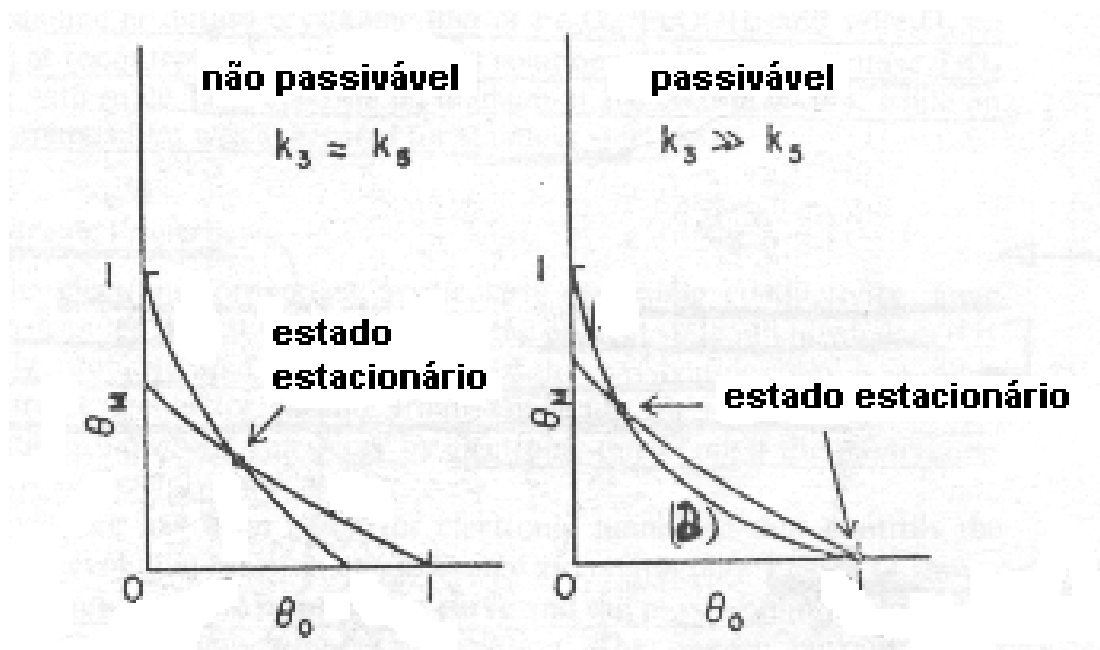


FIGURA 1.4.1. Curvas de θ_M/θ_O para obtenção de soluções estacionárias no modelo de SATO (1978). Uso do método geométrico.

A FIGURA 1.4.1 mostra os dois casos de busca dos pontos fixos pelo método geométrico apresentados por SATO (1978). O gráfico da esquerda foi construído para $k_3 \approx k_5$ (as reações de formação de óxido e de dissolução deste são da mesma ordem) e o da direita para $k_3 \gg k_5$ (ocorre muito mais formação de óxido do que dissolução deste) - os demais parâmetros (k_1 , k_2 e k_4) são iguais. As duas curvas estacionárias de θ_M/θ_O representadas em cada um dos gráficos são as curvas das duas expressões de θ_M em função de θ_O obtidas das EQUAÇÕES (1.4.6) e (1.4.7) e o cruzamento das duas curvas em cada um dos gráficos representa um ponto fixo. No gráfico da esquerda, há apenas um único ponto fixo, no qual θ_M e θ_O assumem valores entre zero e 1 (correspondendo ao estado ativo). No outro gráfico há dois pontos fixos, sendo que em um deles θ_M e θ_O assumem valores entre zero e 1 (correspondendo ao estado ativo) e no outro θ_M é igual a zero e θ_O é igual a 1 (o que corresponde ao estado passivo). Como SATO (1978) impõe a existência de dois pontos fixos como condição necessária para uma transição abrupta do estado ativo para o passivo, o gráfico do lado direito da FIGURA 1.4.1 indica que tal transição ocorre quando $k_3 \gg k_5$. Mas este gráfico tem um problema: na verdade, não há um segundo cruzamento entre as duas curvas na quando $k_3 \gg k_5$, dando o ponto fixo em que $\theta_M = 0$ e $\theta_O = 1$. A condição para que ocorram dois pontos fixos, sendo um deles $\theta_M = 0$ e $\theta_O = 1$, é $k_5 = 0$, o que pode ser verificado resolvendo a expressão em função de θ_O obtida das EQUAÇÕES (1.4.6) e (1.4.7) ao igualá-las a zero.

MARKWORTH et al. (1992), na busca de modelos que pudessem apresentar comportamento caótico, estudaram o modelo de SATO (1978) de um ponto de vista da teoria dos sistemas dinâmicos. Os autores consideraram θ_M , θ_O e θ_{OH} , definindo um sistema tridimensional de equações diferenciais, e usaram as análises de estabilidade linear e bifurcacional para estudar a estabilidade dos dois pontos fixos encontrados quando $k_5 = 0$. Como este sistema reduz-se a um bidimensional (EQUAÇÕES (1.4.6) e (1.4.7)), pois $\theta_M + \theta_O + \theta_{OH} = 1$, não tem sentido trabalhar com ele. Por isto, na discussão da análise de MARKWORTH et al. (1992) serão considerados só θ_M e θ_O (as variáveis eleitas por SATO (1978)).

MARKWORTH et al. (1992), realizaram o estudo da estabilidade dos dois pontos fixos que aparecem na condição $k_5 = 0$, $(\theta_M, \theta_O) = (0,1)$ e $(\theta_M, \theta_O) = \left(\frac{k_4 (k_2 - k_3) - k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3) + k_1 k_4}, \frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3)} \right)$ (os quais correspondem aos estados passivo

e ativo, respectivamente). MARKWORTH et al. (1992) verificaram que o traço da matriz jacobiana \mathbf{J} , obtida através da linearização das EQUAÇÕES (1.4.6) e (1.4.7) em torno destes pontos fixos, é negativo para todos os valores positivos de k_1 , k_2 , k_3 e k_4 , enquanto que o determinante da matriz jacobiana, $\det \mathbf{J}$, tem um comportamento mais complexo, já que $\det \mathbf{J}$ pode assumir tanto valores positivos quanto negativos. Como sistema de equações diferenciais do modelo de SATO (1978) é bidimensional e o traço da matriz jacobiana, $\text{tr } \mathbf{J}$, é negativo, o ponto fixo em consideração é assintoticamente estável se $\det \mathbf{J} > 0$; por outro lado, se $\det \mathbf{J} < 0$, o ponto fixo em consideração é instável (TALBOT et al., 1985). MARKWORTH et al (1992), considerando estas informações, obtiveram a estabilidade dos dois pontos fixos do modelo de SATO (1978), variando os valores de k_1 , k_2 , k_3 e k_4 e verificando se $\det \mathbf{J} > 0$ ou $\det \mathbf{J} < 0$.

Na FIGURA 1.4.2, um diagrama de bifurcação onde estão representadas as curvas estacionárias de $\theta_O / \frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3)}$, se vê como a estabilidade dos dois

pontos fixos se comporta quando se varia $\frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3)}$, que contem todos os

parâmetros do modelo (com exceção de k_5 que é igual a zero) e cuja variação pode ser realizada ao variar o potencial (k_1 , k_2 e k_3 dependem do potencial). Para

k_1 , k_2 , k_3 e k_4 tais que $\frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3)} < 1$, o ponto fixo correspondente ao estado

ativo é assintoticamente estável, pois $\det \mathbf{J} > 0$, enquanto o ponto fixo correspondente ao estado passivo ($\theta_M = 0$ e $\theta_O = 1$) é instável, pois $\det \mathbf{J} < 0$. Por

isto o intervalo $0 < \frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3)} < 1$ define a região ativa. Para k_1 , k_2 , k_3 e k_4 tais

que $\frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3)} > 1$, o ponto fixo correspondente à região ativa passa ser instável, pois $\det J < 0$, enquanto que o ponto fixo correspondente ao estado passivo passa ser assintoticamente estável já que $\det J > 0$. Por isto, o intervalo $\frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3)} > 1$ corresponde à região passiva. k_1, k_2, k_3 e k_4 tais que

$\frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3)} = 1$, e $\det J = 0$, correspondem a uma bifurcação (transcrítica), pois é

neles que há a mudança de estabilidade dos dois pontos fixos; além disso, MARKWORTH et al. (1992) consideram este valor como aquele em que há a transição do estado ativo para o passivo. No modelo de SATO (1978), como $\text{tr } J < 0$ para k_1, k_2, k_3 e k_4 maiores que zero, não há bifurcação de Hopf e, portanto, não aparecem ciclos limites.

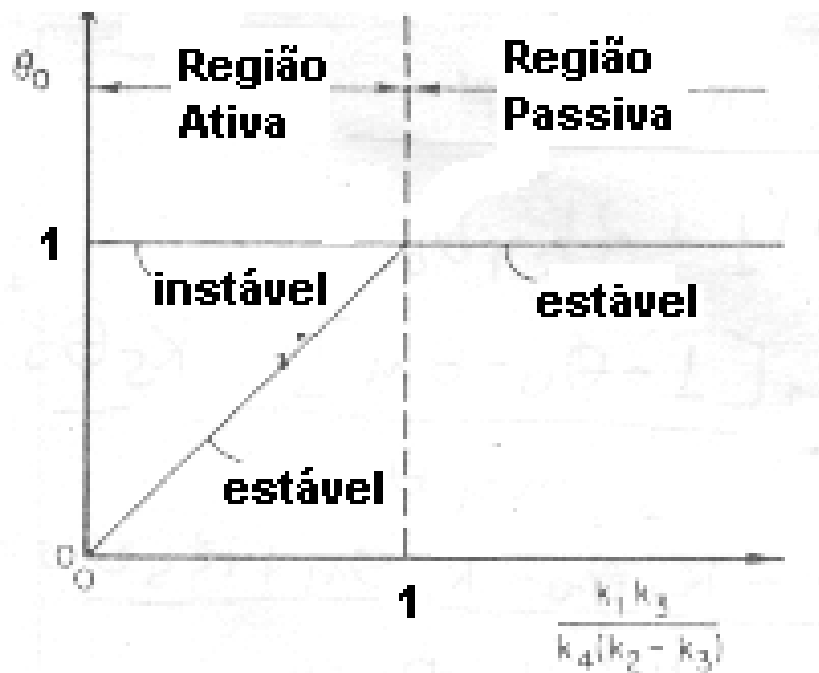


FIGURA 1.4.2. Diagrama de bifurcação $\theta_0 / \frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3)}$ que ilustra o comportamento do ponto fixo para o modelo de SATO (1978).

MARKWORTH et al. (1992) não mostraram em seu trabalho que a condição $k_5=0$ é a necessária para haver dois pontos fixos, sendo que em um deles $\theta_M = 0$ e $\theta_0 = 1$. Nem discutiram que ela implica que não há dissolução do óxido, o que não teria sentido físico, pois qualquer sistema real envolvendo um filme de óxido tem dissolução deste, por menor que seja. Outro problema do

trabalho de MARKWORTH et al. (1992) é que no ponto de bifurcação na FIGURA 1.4.2 ocorreria a transição do estado ativo para o passivo.

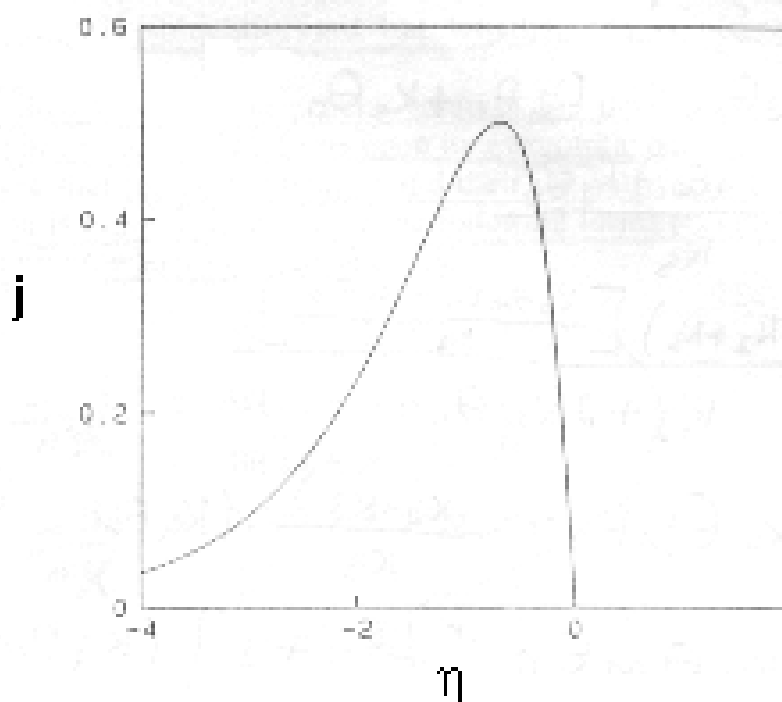


FIGURA 1.4.3. Gráfico de j/η para o modelo de SATO (1978), construído a partir das EQUAÇÕES (1.4.9) e (1.4.10). j e η são adimensionais.

Na FIGURA 1.4.3, em que está representada uma curva estacionária de densidade de corrente (j)/potencial (η) do modelo de SATO (1978), onde j e η são variáveis adimensionais, este ponto não representa a transição abrupta do estado ativo para o estado passivo, pois este ponto deveria estar localizado em um alto valor de j , de modo a provocar uma mudança descontínua de j de um alto valor para um baixo valor. Portanto, no modelo de SATO (1978), não há transição abrupta do estado ativo para o estado passivo. Para melhor entender isto, é importante explicar como foi construída a curva de j/η da FIGURA 1.4.3.

MARKWORTH et al. (1992) construíram a curva de j/η da FIGURA 1.4.3, partindo da seguinte equação para a densidade de corrente adimensional j :

$$j = j_0 \left(k_1 \theta_M + k_2 (1 - \theta_M - \theta_O) + k_3 (1 - \theta_M - \theta_O) \right), \quad (1.4.8)$$

onde j_0 é uma constante de proporcionalidade com unidades em segundos (s); e o termo $(1 - \theta_M - \theta_O)$ corresponde ao grau de recobrimento θ_{OH} , utilizado por MARKWORTH et al. (1992) na expressão de j no trabalho original. Como a intenção é obter uma expressão de j na condição estacionária, as expressões dos dois pontos fixos na EQUAÇÃO (1.4.8) devem ser substituídas, nas condições em que eles são assintoticamente estáveis: o par $(\theta_M, \theta_O) =$

$\left(\frac{k_4 (k_2 - k_3) - k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3) + k_1 k_4}, \frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3)} \right)$, na região ativa (quando $0 \leq \frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3)} \leq 1$); e o par $(\theta_M, \theta_O) = (0,1)$, na região passiva (quando $\frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3)} \geq 1$). E como a expressão de j na condição estacionária deve ser

função do potencial η , deve ter-se em conta as expressões que mostram a dependência do potencial η das constantes de velocidade k_1 , k_2 e k_3 , além dos valores de j_0 e k_4 . MARKWORTH et al. (1992) estabeleceram que j_0 e k_4 seriam, respectivamente iguais a 1 s e 1 s^{-1} . Quanto à dependência de η das constantes k_1 , k_2 e k_3 , eles estabeleceram que $k_1 = \frac{k_2}{2} = k_3 = e^\eta$. Desta forma, as expressões de j em função de η (na condição estacionária), para a região ativa e a região passiva, são, respectivamente:

$$j = 2 e^\eta (1 - e^\eta), \quad (1.4.9)$$

e

$$j = 0. \quad (1.4.10)$$

Foi a partir das duas equações acima que foi construída a curva de j/η da FIGURA 1.4.3.

Uma vez apresentado como a curva de j/η da FIGURA 1.4.3 foi construída, torna-se fácil entender porque não há uma transição abrupta do estado ativo para o estado passivo no modelo de SATO (1978). Primeiramente, verifica-se que a curva estacionária de j/η da FIGURA 1.4.3 está dividida em duas regiões: a região ativa, compreendida no intervalo $-4 \leq \eta \leq 0$, o qual

corresponde ao intervalo em que $0 \leq \frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3)} \leq 1$, e onde há o

aparecimento de um pico; e a região passiva, no intervalo $\eta \geq 0$, o qual corresponde ao intervalo $\frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3)} \geq 1$, e no qual j é igual a zero. O ponto em

que $\eta = 0$ corresponde à condição em que $\frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 - k_3)} = 1$, ou seja, em que

ocorreria a transição abrupta do estado ativo para o passivo segundo MARKWORTH et al. (1992).

O problema é que esta descontinuidade ocorre em j igual a zero, permanecendo j igual a zero em $\eta > 0$; a representação correta de uma transição abrupta do estado ativo para o estado passivo é uma mudança descontínua de um alto valor para um baixo valor da densidade de corrente com o aumento do

potencial. Na FIGURA 1.4.3, não há uma mudança descontínua, através da ocorrência de uma descontinuidade, de um alto valor de j para um baixo valor; há, sim, uma descontinuidade mas em $\eta = 0$, onde j é igual a zero e permanece igual a zero conforme se aumenta η . Portanto, a curva estacionária de j/η na FIGURA 1.14 não representa uma transição abrupta do estado ativo para o estado passivo como colocaram MARKWORTH et al. (1992).

Desta forma, embora trate do problema das condições para que a transição ativa/passiva se dê com uma mudança abrupta, o modelo de SATO (1978) não consegue dar uma representação correta da curva estacionária de densidade de corrente/potencial apresentando descontinuidade.

1.5. MODELO DE GRIFFIN (1984).

Este modelo de um único grau de recobrimento tem como etapas elementares a hidrólise oxidativa dos átomos metálicos da superfície do eletrodo para formar cátions adsorvidos (os quais definem o grau de recobrimento θ) e a dissolução dos cátions adsorvidos para a solução. GRIFFIN (1984) propôs que estes cátions poderiam estar isolados na superfície do eletrodo ou incorporados numa monocamada de óxido. Não foram propostas no mecanismo etapas elementares que descrevam como os cátions isolados são incorporados na monocamada de óxido. GRIFFIN (1984) não apresentou explicitamente a equação diferencial do modelo, porém associou a cada uma das etapas elementares uma densidade de corrente, sendo estas duas densidades de corrente vistas pelo autor como os termos constituintes da equação diferencial do modelo. Na densidade de corrente da etapa elementar de dissolução dos cátions foi introduzido um termo exponencial em θ (isoterma de Temkim), por serem consideradas, nesta etapa elementar, as interações entre as espécies adsorvidas na superfície do eletrodo, cátions metálicos e O^{2-} . A introdução de tal termo leva ao aparecimento de uma histerese tanto nas curvas estacionárias de grau de recobrimento/potencial quanto nas de densidade de corrente/potencial. GRIFFIN (1984) interpretou este comportamento nas curvas estacionárias de grau de recobrimento/potencial e de densidade de corrente/potencial representava um processo de transição de fase, em analogia ao gás de van der Waals, incluindo em sua análise situações metaestáveis e composições de duas fases estáveis (com o uso de uma linha de amarração). O problema é que esta interpretação está incorreta. O que ocorre, na verdade, é que o modelo de GRIFFIN pode dar lugar a biestabilidade, e que esta gera o aparecimento de histerese, que, por sua vez, leva às discontinuidades, mostrando que a interpretação de GRIFFIN (1984) de que a histerese representava uma transição de fase está incorreta, sendo a interpretação correta o aparecimento de duas bifurcações do tipo ponto de retorno. Outros dois resultados importantes, mas obtidos a partir da análise da equação diferencial do modelo e das etapas elementares propostas por GRIFFIN (1984), são: a ausência na equação diferencial do modelo de termos que correspondam à transição de fase, sendo este mais um outro argumento contra a interpretação dada por GRIFFIN para a histerese; e a ausência na equação diferencial do modelo de um termo relativo à dissolução (direta ou indireta) do metal para a solução, que leva à conclusão de que o modelo de GRIFFIN (1984) não descreve a transição ativa/passiva. Tais resultados mostram que não há uma correspondência entre as etapas elementares propostas e a equação diferencial do modelo.

GRIFFIN (1984) formulou as etapas elementares de seu modelo em termos de equações químicas da seguinte forma:





ou



onde M é o átomo na superfície do eletrodo metálico; e^- é o elétron; $M^{n+}_{(a)}$, o cátion adsorvido na superfície do metal; $M^{n+}_{(ox)}$, o cátion adsorvido incorporado numa monocamada de óxido; e $M^{n+}_{(aq)}$, o cátion metálico em solução. A EQUAÇÃO (1.5.1) é a etapa elementar de hidrólise oxidativa dos átomos metálicos da superfície do eletrodo para formar cátions adsorvidos (que definem o grau de recobrimento θ), cuja constante de velocidade k_{ox} depende do potencial da seguinte forma:

$$k_{ox} = k_{ox}^0 e^{-EV}, \quad (1.5.4)$$

onde B é igual a $\frac{\alpha F}{RT}$, sendo α o coeficiente de transferência e a carga z igual a

1; e E, o potencial aplicado; k_{ox}^0 , a constante de velocidade da etapa elementar de hidrólise oxidativa dos átomos metálicos da superfície do eletrodo para formar cátions adsorvidos para V igual a zero. As EQUAÇÕES (1.5.2) e (1.5.3) estão associadas à etapa elementar de dissolução do cátion adsorvido para a solução e representam, respectivamente, duas situações limites consideradas por GRIFFIN (1984) na condição estacionária: a dissolução de cátions adsorvidos isolados na superfície do eletrodo; e a dissolução de cátions adsorvidos incorporados numa monocamada de óxido. A consideração destas duas situações se deve a GRIFFIN (1984) ter em conta no mecanismo a incorporação de cátions adsorvidos isolados (formados na etapa elementar de hidrólise oxidativa dos átomos metálicos da superfície) numa monocamada de óxido. Tal processo é visto como uma transição de fase, porém, GRIFFIN (1984) não propõe etapas elementares descrevendo-a.

Ainda sobre as EQUAÇÕES (1.5.2) e (1.5.3), em função delas serem vistas como casos limites da etapa elementar de dissolução dos cátions adsorvidos, GRIFFIN (1984) vê k'_{dis} e k''_{dis} (respectivamente, as constantes de velocidade das etapas elementares de dissolução dos cátions adsorvidos isolados e de dissolução dos cátions adsorvidos incorporados numa monocamada de óxido) como dois casos limites de uma única constante de velocidade, k_{dis} (relativa à etapa elementar de dissolução dos cátions adsorvidos), a qual depende do grau de recobrimento, sendo $k'_{dis} = k_{dis}(\theta = 0)$ e $k''_{dis} = k_{dis}(\theta = 1)$. A dependência de k_{dis} em relação a θ (expressa por uma isoterma de Temkim)

deve-se à consideração das interações entre as espécies adsorvidas na superfície do eletrodo, cátions metálicos e O^{2-} , e é dada por:

$$k_{dis} = k_{dis}^0 e^{-\beta\theta}, \quad (1.5.5)$$

onde k_{dis}^0 é a constante velocidade de dissolução para um cátion adsorvido isolado; e β é um parâmetro de interação, que leva em conta a energia devido à interação entre o cátion metálico e O^{2-} .

GRIFFIN (1984) não apresentou, explicitamente em seu trabalho, a equação diferencial do modelo, tratando-a de forma indireta através das velocidades associadas às etapas elementares de formação dos cátions adsorvidos e de dissolução dos cátions adsorvidos para a solução, considerando-as como as únicas contribuições para a variação de θ e pensando-as em termos de densidade de corrente. A formulação da equação diferencial deste modelo a partir destas velocidades seria dada por

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ox}^0 e^{B E} (1 - \theta) - k_{dis}^0 e^{-\beta \theta} \theta, \quad (1.5.6)$$

onde os termos $k_{ox}^0 e^{B E} (1 - \theta)$ e $k_{dis}^0 e^{-\beta \theta} \theta$ correspondem às densidades de corrente das etapas elementares de formação dos cátions adsorvidos e de dissolução dos cátions adsorvidos para a solução, respectivamente. As constantes k_{ox}^0 e k_{dis}^0 têm, nas simulações apresentadas no trabalho original, unidades dadas em mAcm^{-2} , confirmando que GRIFFIN (1984) via k_{ox} e k_{dis} como densidades de corrente.

GRIFFIN (1984) obteve uma expressão de E em função de θ para construir curvas estacionárias de θ/E e de densidade de corrente/potencial (i/E), considerando que as densidades de corrente de formação dos cátions adsorvidos e de dissolução igualam-se na condição de estado estacionário. A expressão obtida é dada por:

$$E = \frac{1}{B} \left[-\beta\theta + \ln\left(\frac{k_{dis}^0}{k_{ox}^0}\right) + \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \right]. \quad (1.5.7)$$

O procedimento adotado por GRIFFIN (1984) para obter a EQUAÇÃO (1.5.7) corresponde a buscar a solução estacionária da EQUAÇÃO (1.5.6).

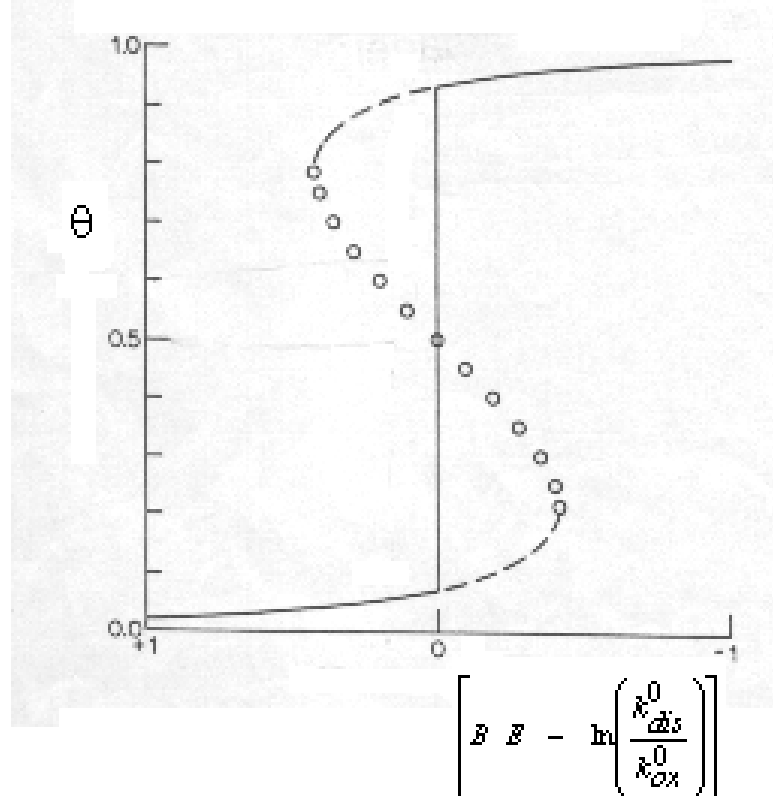


FIGURA 1.5.1. Gráfico de $\theta / \left[B E - \ln \left(\frac{k_{dis}^0}{k_{ox}^0} \right) \right]$ (o qual corresponde a um gráfico de θ/E), supondo um parâmetro de interação $\beta=6$.

Na FIGURA 1.5.1, está representada uma curva de $\theta / \left[B E - \ln \left(\frac{k_{dis}^0}{k_{ox}^0} \right) \right]$ (equivalente a θ/E), para o caso em que β é igual a 6, B a $57,6 \text{ V}^{-1}$, k_{ox}^0 a $8.10^{32} \text{ mAcm}^{-2}$, e k_{dis}^0 a 1300 mAcm^{-2} . Esta curva apresenta histerese, sendo esta interpretada por GRIFFIN (1984) como representando uma transição de fase (a passagem de uma situação em que há apenas cátions isolados na superfície do eletrodo a uma situação em que há uma monocamada de óxido formada na superfície do eletrodo). Há uma região de potencial, na FIGURA 1.5.1, em que há três valores de θ para cada valor de potencial, ou seja, há múltiplos pontos fixos. Isto ocorre, como o colocou GRIFFIN (1984), para $\beta > 4$, o que pode ser verificado ao se buscar os pontos de máximo e de mínimo da EQUAÇÃO (1.5.7). Para $\beta \leq 4$, não há um intervalo de potencial com múltiplos pontos fixos, havendo um único ponto fixo para cada valor de E . As partes pontilhadas da curva representavam para GRIFFIN (1984) regiões

metaestáveis, enquanto os círculos abertos representavam a região de soluções estacionárias instáveis. Já a linha de amarra, em θ igual a $\frac{1}{2}$, representava uma transição de fase de primeira ordem. GRIFFIN (1984) não justificou tais resultados.

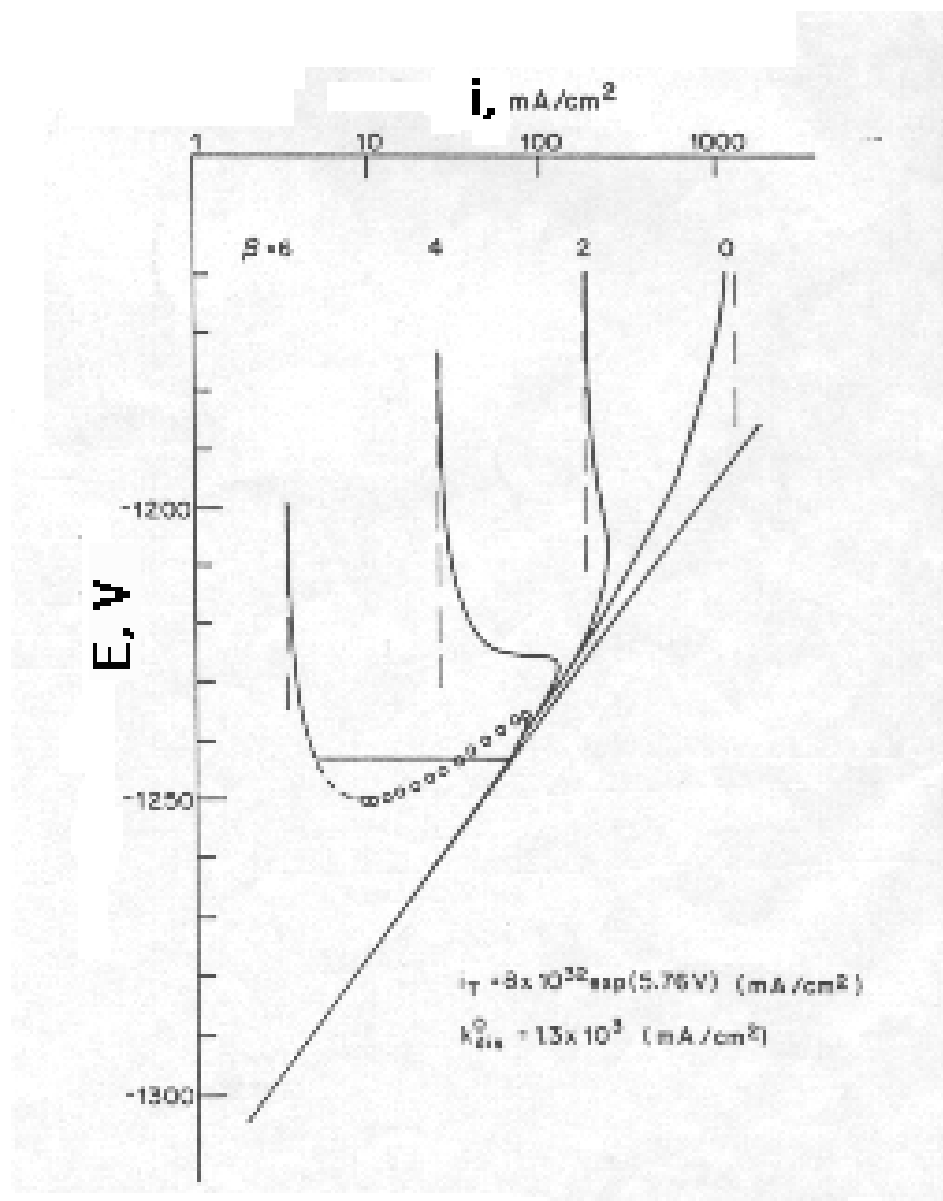


FIGURA 1.5.2. Curvas de i/E para diferentes valores do parâmetro de interação, $0 \leq \beta \leq 6$. Outros parâmetros: $k_{ox}^0 = 8 \cdot 10^{32} \text{ mAcm}^{-2}$; $B = 57,6 \text{ V}^{-1}$; $k_{dis}^0 = 1300 \text{ mAcm}^{-2}$.

Na FIGURA 1.5.2, estão representadas curvas estacionárias de i/E para valores de β iguais a 0, 2, 4 e 6 (e de B a $57,6 \text{ V}^{-1}$, k_{ox}^0 a $8 \cdot 10^{32} \text{ mAcm}^{-2}$, e k_{dis}^0 a 1300 mAcm^{-2}) - construídas a partir da EQUAÇÃO (1.5.7) e da expressão para a densidade de corrente da etapa elementar de formação dos cátions adsorvidos,

$k_{\text{ox}}^0 e^{\beta E} (1 - \theta)$. Para β igual a zero, a curva estacionária de i/E é do tipo onda polarográfica. Já para os valores de β iguais a 2 e 4, há a ocorrência de um pico. O caso em que β é igual a 6 aparece uma histerese. GRIFFIN (1984) considerou que neste caso ocorreria uma descontinuidade na curva estacionária de i/E (representada pela linha de amarra), que corresponderia a uma transição de fase de primeira ordem.

Um primeiro problema mostrando que a interpretação de GRIFFIN (1984) para a histerese está incorreta é a ausência das etapas elementares para a transição de fase (a incorporação de cátions metálicos adsorvidos a uma monocamada de óxido), e dos correspondentes termos na equação diferencial do modelo, EQUAÇÃO (1.5.6). Porém, o que confirma que tal interpretação está incorreta são os resultados do estudo do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento via simulações de saltos potencioestáticos e via construção de curvas estacionárias de grau de recobrimento/potencial e de densidade de corrente/potencial, e também via análises de estabilidade linear e bifurcacional. O modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento é um modelo análogo ao modelo de GRIFFIN (1984), apresentado e discutido nos capítulos 3 e 5. Tais resultados mostram que o modelo de GRIFFIN (1984) pode dar lugar a biestabilidade. Ou seja, neste modelo, há um intervalo do espaço dos parâmetros deste modelo ($\beta > 4$, $k_{\text{ox}}^0 > 0$ e $k_{\text{dis}}^0 > 0$) onde há três pontos fixos para cada ponto deste intervalo (sendo um deles instável e os outros dois assintoticamente estáveis) e intervalos do espaço dos parâmetros onde há um único ponto fixo para cada ponto destes intervalos. Isto traduz-se nas curvas estacionárias de θ/E com a presença de um intervalo de potencial $E_{s,\text{min}} < E < E_{s,\text{max}}$ (sendo $E_{s,\text{min}}$ e $E_{s,\text{max}}$ os pontos de mínimo e de máximo da EQUAÇÃO (1.5.7)) com três pontos fixos para cada valor de E . $E_{s,\text{min}}$ e $E_{s,\text{max}}$ são também os valores de E em dois pontos de bifurcação estática, mais especificamente, dois pontos de bifurcação do tipo ponto de retorno. Assim, a presença deste intervalo de potencial com três pontos fixos na curva estacionária de θ/E deve-se à ocorrência destes dois pontos de bifurcação do tipo ponto de retorno. Por sua vez, a biestabilidade leva à ocorrência de histerese nas curvas estacionárias de θ/E e também nas curvas estacionárias de i/E . A presença desta última nas curvas estacionárias de θ/E e de i/E faz com que as curvas transientes de θ/E e de i/E (para longos tempos de medida nas simulações, em que os valores θ e i estão próximos dos valores estacionários) apresentem descontinuidades. Estes resultados mostram que a interpretação de GRIFFIN (1984) de que a histerese representava uma transição de fase está incorreta. A interpretação correta é que a histerese nas curvas estacionárias de θ/E e de i/E deve-se ao aparecimento de duas bifurcações do tipo ponto de retorno. Tudo isto está discutido detalhadamente no capítulo 5 (seção 5.3.1).

Outro aspecto importante do modelo de GRIFFIN (1984) é que seu mecanismo não descreve a transição ativa/passiva, pois na equação diferencial deste modelo não há termos relativos às etapas de dissolução ativa (direta ou indireta) nem de formação do óxido a partir do cátion adsorvido. O modelo de GRIFFIN (1984) tem como etapas elementares apenas a formação direta da monocamada de óxido e a dissolução do óxido formado.

Um último comentário sobre o modelo de GRIFFIN (1984) que deve ser apontado é o trabalho feito por TALBOT et al (1985) sobre este modelo. TALBOT et al. (1985) realizaram um estudo do modelo de GRIFFIN (1984) de um ponto de vista da teoria dos sistemas dinâmicos num trabalho em que se aplicaram as análises de estabilidade linear e bifurcacional para modelos de transição ativa/passiva, sendo este o primeiro trabalho em que tais análises foram realizadas para modelos de transição ativa/passiva - em nenhuma parte deste trabalho, TALBOT et al. (1985) discutiram a respeito da interpretação de GRIFFIN (1984) sobre a histerese nas curvas estacionárias de θ/E e de i/E . TALBOT et al. (1985) mostraram que a EQUAÇÃO (1.5.6) apresenta como comportamento mais complexo o aparecimento de múltiplos pontos fixos (3 pontos fixos, sendo dois assintoticamente estáveis e um instável).

TALBOT et al. (1985) também construíram um espaço de parâmetros (FIGURA 1.5.3), $\frac{k_{ox}}{k_{dis}^0}$ (denominado por γ) versus β , no qual determinaram os

conjuntos de valores de k_{ox} , k_{dis}^0 e β (ou seja, os intervalos do espaço dos parâmetros do modelo) em que ocorrem um único ponto fixo (o qual é assintoticamente estável) e três pontos fixos – sendo que estes aparecem para

$\gamma = \frac{k_{ox}}{k_{dis}^0} < 0,135$ e $\beta > 4$, como pode ser observado na FIGURA 1.5.3. Nesta

figura, está representado o espaço dos parâmetros apresentado no trabalho original de TALBOT et al. (1985). O resultado apresentado nesta figura não está correto, pois a condição para que o modelo esteja num intervalo do espaço de parâmetros em que há múltiplos pontos fixos é apenas $\beta > 4$. O único efeito da

variação de k_{ox} e k_{dis}^0 é o deslocamento das curvas de $\theta / \left[BE - \ln \left(\frac{k_{dis}^0}{k_{ox}^0} \right) \right]$ e

i/E para a direita e para esquerda.

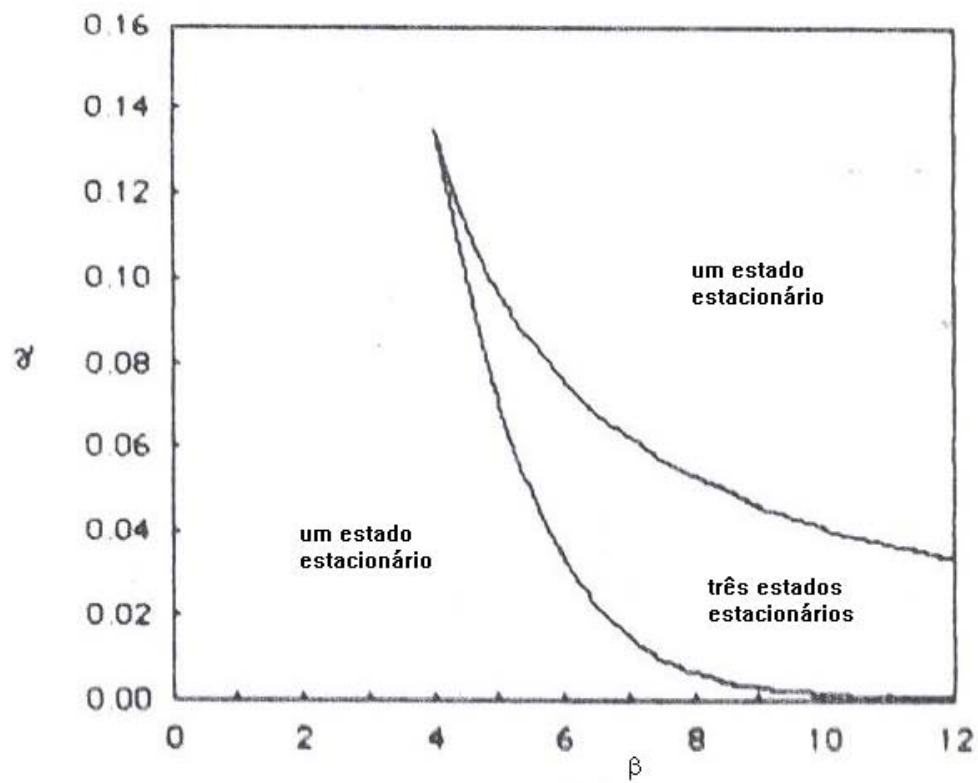


FIGURA 1.5.3. Diagrama de bifurcação que mostra regiões de um e três estados estacionários no espaço de parâmetros de γ versus β .

1.6. MODELOS DE TALBOT & ORIANI (1985).

São os primeiros modelos de grau de recobrimento que são analisados de um ponto de vista da teoria dos sistemas dinâmicos. Os dois modelos, desenvolvidos para descrever a multiplicidade de estados estacionários e oscilações na transição ativa/passiva para condições potencioestáticas, possuem mecanismos que envolvem uma etapa elementar de dissolução direta por oxidação do metal e uma etapa elementar de reações de adsorção e desorção. O que diferencia os dois modelos é que em um mecanismo há uma reação que se dá em solução com o íon metálico formado na etapa de dissolução direta do metal enquanto no outro há uma reação de superfície com a espécie adsorvida na superfície do eletrodo. Ambos os modelos tem sistemas de equações diferenciais não-lineares bidimensionais, tendo como variáveis a concentração do íon metálico em solução e o grau de recobrimento da espécie adsorvida na superfície do eletrodo. O que há de fundamental neste modelo é (considerando diferentes tipos de isotermas de adsorção nas etapas elementares relativas a adsorção, desorção e reação de superfície) a ocorrência de múltiplos pontos fixos e oscilações, sendo as condições para a ocorrência destes comportamentos determinadas através das análises de estabilidade linear e bifurcacional. O problema principal que há nestes modelos é a presença de determinadas espécies no mecanismo (por exemplo, a espécie MOH) devido à concepção de que as reações de oxi-redução devem ser descritas por reações envolvendo transferência de elétrons. Além disso, há no trabalho original de TALBOT & ORIANI (1985) uma maior preocupação nas características que devem apresentar as equações diferenciais para aparecer os múltiplos pontos fixos e as oscilações do que na interpretação física, fazendo com que não se discuta porque ocorrem a biestabilidade e as oscilações.

O primeiro modelo tem as seguintes etapas elementares:



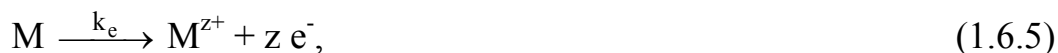
e



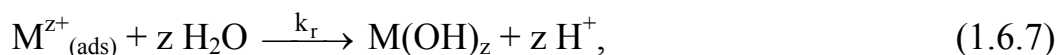
onde M é o átomo metálico; M^+ é o cátion metálico com estado de oxidação +1, em solução; e^- é o elétron; MOH é o hidróxido do metal (com estado de oxidação +1); A^- é um ânion em solução distinto de OH^- ; M_nA é um sal

precipitado; S é a superfície do metal; e $\text{MOH}_{(\text{ads})}$ é o hidróxido metálico adsorvido na superfície do metal.

O segundo modelo tem as seguintes etapas elementares:



e



onde M^{z+} é o cátion metálico com estado de oxidação +z, em solução; $\text{M}^{z+}_{(\text{ads})}$, o cátion metálico (estado de oxidação +z) adsorvido na superfície do metal; e $\text{M}(\text{OH})_z$, o hidróxido do metal (estado de oxidação +z) adsorvido na superfície do metal. As constantes de velocidade k_a , k_d , k_r e k_s são consideradas apenas dependentes da temperatura, enquanto k_e é considerada dependente do potencial.

As equações diferenciais do primeiro modelo são dadas por:

$$\frac{dC}{dt} = k_e (1 - \theta) - k_r h(C) \quad (1.6.8)$$

e

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C (1 - \theta) f(\theta) - k_d \theta g(\theta), \quad (1.6.9)$$

onde C é a concentração de M^{z+} ; θ é o grau de recobrimento de $\text{MOH}_{(\text{ads})}$; $h(C)$ é igual a C^n ($n = 0, 1, 2 \dots$); $f(\theta)$ e $g(\theta)$ são funções que descrevem as interações entre os adsorbatos, e que podem ser a unidade (isoterma de Langmuir) ou depender exponencialmente de θ (isoterma de Temkin) ou podem ter uma dependência do tipo $(1 - \theta)^m$, em que se considera os sítios vazios adjacentes à espécie adsorvida. Como são consideradas as hipóteses (a) H_2O , H^+ e A^{n-} estão em excesso e (b) a reação dada pela EQUAÇÃO (1.6.2) está em equilíbrio, os termos relativos às etapas elementares dadas pelas EQUAÇÕES (1.6.2) e (1.6.3) não são considerados na EQUAÇÃO (1.6.8).

As equações diferenciais do segundo modelo são dadas por:

$$\frac{dC}{dt} = k_e (1 - \theta) - C^* \left[k_a C (1 - \theta) f(\theta) - k_d \theta g(\theta) \right] \quad (1.6.10)$$

e

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C (1 - \theta) f(\theta) - k_d \theta g(\theta) - k_s \theta j(\theta), \quad (1.6.11)$$

onde C é a concentração de M^{z+} ; θ é o grau de recobrimento de $M^{z+}_{(ads)}$; C^* é o aumento de concentração de M^{z+} a partir da desorção de uma monocamada inteira; e $j(\theta)$ é uma função que descreve a interação entre os adsorbatos, podendo ser a unidade (isoterma de Langmuir) ou depender exponencialmente de θ (isoterma de Temkim) ou ter uma dependência do tipo $(1-\theta)^m$. Neste segundo modelo, considera-se que H_2O está em excesso, o que leva à incorporação da sua concentração na constante de velocidade k_s .

TALBOT & ORIANI (1985) fizeram análises de estabilidade linear e bifurcacional dos sistemas de equações diferenciais dos dois modelos. Para isto, obtiveram as equações diferenciais adimensionais para os dois modelos:

$$\frac{dY}{d\tau} = p (1 - \theta) - q Y^m \quad (1.6.12)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = Y (1 - \theta) f(\theta) - \theta g(\theta), \quad (1.6.13)$$

correspondentes às EQUAÇÕES (1.6.8) e (1.6.9), onde $Y = KC$ (onde $K = \frac{k_a}{k_d}$),

$$\tau = k_d t, p = \frac{K k_e}{k_d} \text{ e } q = \frac{k_r}{k_d K^{n-1}}; \text{ e}$$

$$\frac{dY}{dt} = p (1 - \theta) - \mu \left[Y (1 - \theta) f(\theta) - \theta g(\theta) \right] \quad (1.6.14)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = Y (1 - \theta) f(\theta) - \theta g(\theta) - r \theta j(\theta), \quad (1.6.15)$$

correspondentes às EQUAÇÕES (1.6.10) e (1.6.11), onde $p = \frac{K k_e}{k_d}$ e

$$r = \frac{k_s}{k_d}.$$

Sem entrar em detalhes sobre as análises de estabilidade linear e bifurcacional dos dois modelos, tem-se que ambos podem apresentar multiestabilidade (no caso, biestabilidade) e bifurcações de Hopf, o que implica no aparecimento de comportamentos periódicos (a principal preocupação do trabalho de TALBOT & ORIANI). Os autores consideraram diversas combinações das funções $h(C)$, $f(\theta)$, $g(\theta)$ e $j(\theta)$ na busca de tais comportamentos, como ilustram os dois exemplos das FIGURAS 1.6.1 e 1.6.2.

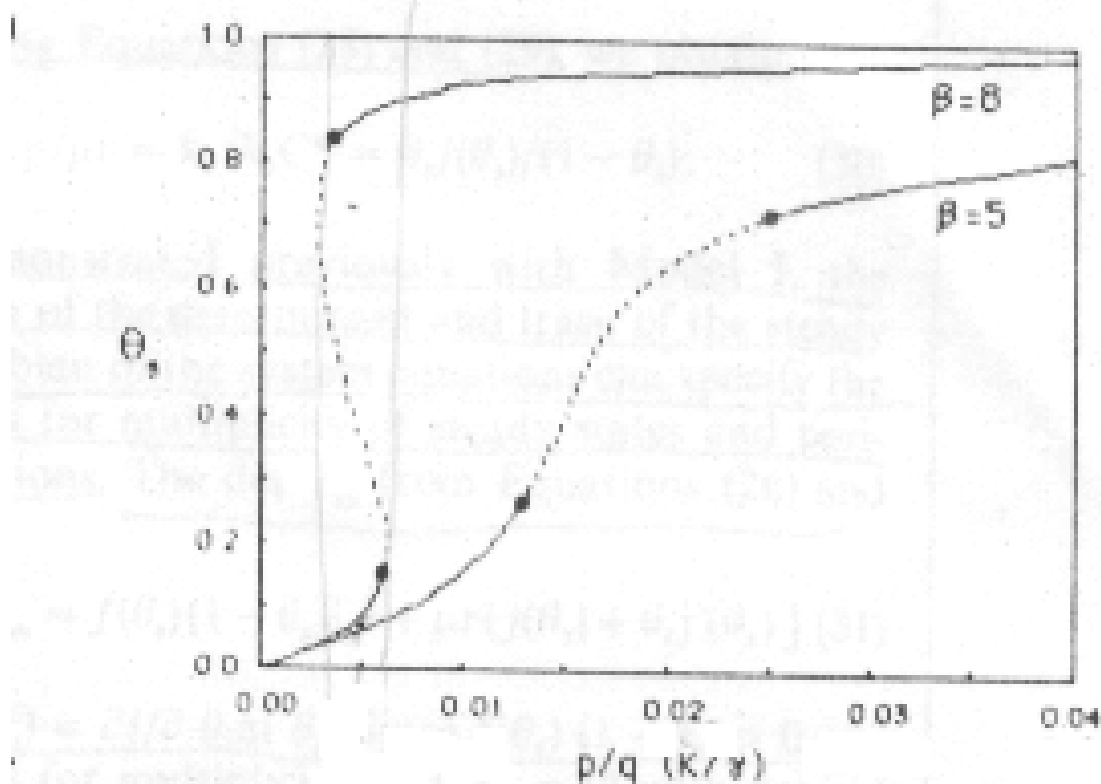


FIGURA 1.6.1. Gráfico de $\theta_s / \left(\frac{p}{q} \right)$ para o primeiro modelo de TALBOT & ORIANI (1985), para $\beta=5$ e $\beta=8$. $f=1$, $g=\exp(-\beta\theta)$ e $n=1$. Linha pontilhada representa uma região instável e \bullet é uma bifurcação de Hopf. $\gamma = \frac{1}{1 - \theta_s}$.

A FIGURA 1.6.1 representa um diagrama de bifurcação do primeiro modelo para valores de β (um parâmetro de interação entre os adsorbatos) iguais a 5 e 8, considerando $f = 1$, $g = \exp(-\beta\theta)$ e $n = 1$. No caso em que β é igual a 5, não ocorre multiestabilidade mas aparecem duas bifurcações de Hopf - entre elas os pontos fixos (representados em linha pontilhada) são instáveis. No caso em que β é igual a 8, ocorrem biestabilidade e duas bifurcações de Hopf (que coincidem com os pontos de bifurcação de retorno). Na FIGURA 1.6.2, um diagrama de bifurcação do segundo modelo, para o caso em que $\beta = 5$, $\mu = 2 \cdot 10^2$, $r = 10^{-2}$, $f = 1$, $g = \exp(-\beta\theta)$ e $j = 1$, não ocorre multiestabilidade mas há duas bifurcações de Hopf - entre elas, os pontos fixos (em linha pontilhada) são instáveis.

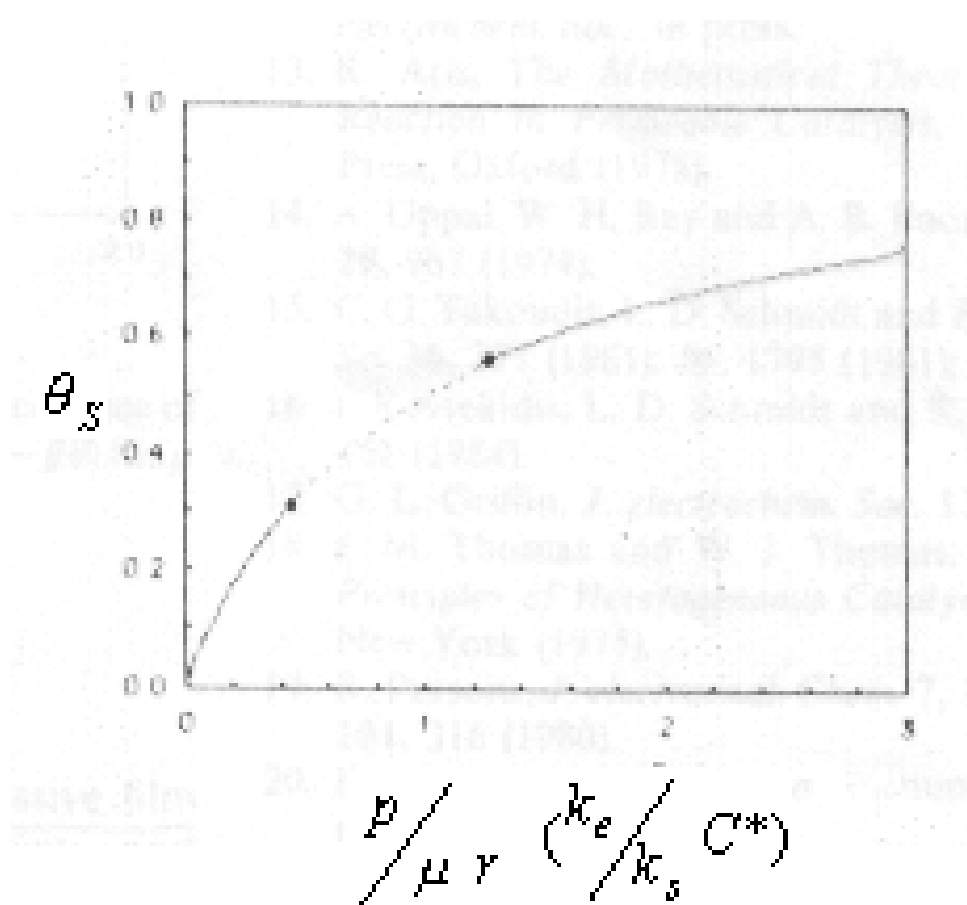


FIGURA 1.6.2. Gráfico de $\theta_s / \left(\frac{P}{\mu r} \right)$ para o segundo modelo de TALBOT & ORIANI (1985), para $\beta=5$, $f=1$, $g=\exp(-\beta\theta)$, $j=1$, $\mu=2.10^{-2}$ e $r=10^{-2}$. Linha pontilhada representa uma região instável e • é uma bifurcação de Hopf.

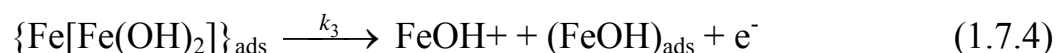
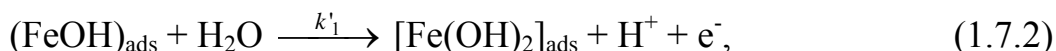
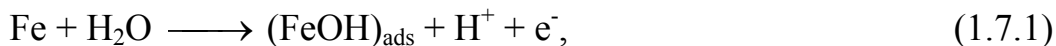
No estudo destes dois modelos, TALBOT & ORIANI (1985) não realizaram um estudo sobre a possibilidade de ocorrência de discontinuidades, picos e oscilações nas curvas estacionárias e transientes de densidade de corrente/potencial. O grande problema dos modelos de TALBOT e ORIANI (1985) é a presença da espécie MOH, a qual só existe para metais com estado de oxidação +1, como o cobre (GREENWOOD & EARNSHAW, 1984).

1.7. MODELO DE KADO & KUNITAMI (1991).

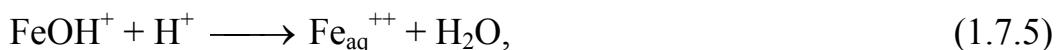
Este modelo, desenvolvido para descrever as oscilações que surgem na transição ativa/passiva do sistema Fe/H₂SO₄ em condição potenciostática e baseado no modelo proposto por SCHWEICKERT et al. (1980) para descrever a dissolução anódica de Fe em H₂SO₄ nas regiões ativa, de transição e pré-passiva (FIGURA), tem como etapas elementares as reações de formação das espécies adsorvidas (FeOH)_{ads}, [Fe(OH)₂]_{ads} e {Fe[Fe(OH)₂]}_{ads} (sendo que duas destas reações envolvem oxidação), a reação de dissolução de {Fe[Fe(OH)₂]}_{ads} (envolvendo oxidação) e uma reação em solução para formação do cátion Fe²⁺ (esta reação é desconsiderada por não haver efeitos difusionais, já que o eletrodo é considerado estar sob um potencial aplicado constante num reator isotérmico e bem agitado). As três espécies adsorvidas definem três graus de recobrimento, cuja soma é igual a p ($p \leq 1$) e chega a um valor constante no estado estacionário e nas condições em que aparecem oscilações. Com isto, ao invés do modelo ter três variáveis, ele tem duas variáveis (os graus de recobrimento de (FeOH)_{ads} e [Fe(OH)₂]_{ads}), definindo um sistema de duas equações diferenciais. Tais equações são não lineares, já que KADO & KUNITAMI (1991) consideram as interações entre as três espécies adsorvidas na reação de formação de {Fe[Fe(OH)₂]}_{ads}, ao incluir uma dependência exponencial dos graus de recobrimento de (FeOH)_{ads} e [Fe(OH)₂]_{ads} no termo relativo a esta etapa elementar nas equações diferenciais do modelo. A incorporação destas interações foi como KADO & KUNITAMI (1991) buscaram ter em conta a formação do filme passivo no modelo, já que os autores consideram que o óxido passivante é obtido a partir de [Fe(OH)₂]_{ads}, como é proposto no modelo de SCHWEICKERT et al. (1980). O principal aspecto do trabalho de KADO & KUNITAMI (1991), além da presença de três espécies adsorvidas no mecanismo do modelo e das interações entre estas espécies, é a consideração de que a soma p dos graus de recobrimento é constante (p é considerada igual a 1). Isto significa que no modelo as curvas de grau de recobrimento/tempo estarão próximas de um estado estacionário ou apresentarão oscilações e, como nestas duas condições a etapa elementar de formação de (FeOH)_{ads} praticamente cessa, esta reação é desconsiderada. Portanto, o modelo só é válido na região da transição ativa/passiva, não tendo termos relativos à dissolução anódica do metal e da formação do filme de passivação (este último processo é incorporado indiretamente nas equações diferenciais do modelo, como já colocado). Os problemas do trabalho de KADO & KUNITAMI (1991) são: o uso de equações químicas envolvendo elétrons nas etapas elementares, que leva à proposta de três espécies adsorvidas no mecanismo; a descrição apenas da região da transição ativa passiva, não considerando as etapas elementares da dissolução ativa/passiva e da formação do óxido passivo no mecanismo nem nas equações diferenciais do modelo; e a excessiva preocupação com a busca das condições nas equações diferenciais para o aparecimento das oscilações, sem utilizar as

análises de estabilidade linear e bifurcacional, deixando de lado a interpretação física. O interesse por este modelo se deve ao número de espécies adsorvidas usadas no mecanismo.

As etapas elementares do modelo de KADO & KUNITOMI (1991) são:



e



onde Fe é o átomo do eletrodo de Fe; $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$, o hidróxido de Fe com estado de oxidação +1, adsorvido na superfície do eletrodo de Fe; $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}$, o hidróxido de Fe com estado de oxidação +2, adsorvido na superfície do eletrodo de Fe; $\{\text{Fe}[\text{Fe}(\text{OH})_2]\}_{\text{ads}}$, uma espécie formada por um átomo de Fe e por $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}$, que está adsorvida na superfície do eletrodo de Fe; e^- , o elétron que participa das reações de oxidação do mecanismo; FeOH^+ , o íon metálico de Fe (com estado de oxidação +2) coordenado por uma hidroxila; e $\text{Fe}_{\text{aq}}^{++}$, o íon metálico de Fe (com estado de oxidação +2) em solução. As três espécies adsorvidas definem três graus de recobrimento, cuja soma é p ($p \leq 1$) e p tem valor constante no estado estacionário e nas condições em que aparecem oscilações, segundo os autores. Com isto, considera-se que a etapa elementar dada pela EQUAÇÃO (1.7.1) praticamente cessa, desconsiderando-se esta etapa elementar no mecanismo do modelo. Também, por se desconsiderar efeitos difusionais, não se leva em conta a etapa elementar dada pela EQUAÇÃO (1.7.5). Tais considerações levam à exclusão das etapas elementares de dissolução ativa e de passivação, restando as etapas elementares que descrevem a região de transição ativa/passiva. Assim, as etapas elementares do modelo são as EQUAÇÕES (1.7.2), (1.7.3) e (1.7.4), resultando nas equações diferenciais:

$$\frac{dX}{dt} = -k_1 X + k_3 Z, \quad (1.7.6)$$

$$\frac{dY}{dt} = k_2 Y + k_1 X \quad (1.7.7)$$

e

$$\frac{dZ}{dt} = -k_3 Z + k_2 Y, \quad (1.7.8)$$

onde X, Y e Z são respectivamente os graus de recobrimento de $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}$ e $\{\text{Fe}[\text{Fe}(\text{OH})_2]\}_{\text{ads}}$; e k_1 , k_2 e k_3 são as constantes de velocidade das etapas elementares dadas pelas EQUAÇÕES (1.7.2), (1.7.3) e (1.7.4). k_1 e k_3 são consideradas apenas como dependendo exponencialmente do potencial. Já k_2 é considerada dependente de X, Y e Z (nesta constante são incorporadas as interações existentes entre os três adsorbatos do modelo). Isto é uma forma de considerar as interações entre as três espécies adsorvidas na reação de formação da espécie $\{\text{Fe}[\text{Fe}(\text{OH})_2]\}_{\text{ads}}$, ao incluir uma dependência exponencial dos graus de recobrimento de $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ e $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}$ no termo relativo a esta etapa elementar nas equações diferenciais do modelo. A incorporação destas interações foi como KADO & KUNITOMI (1991) buscaram de ter em conta a formação do filme passivo no modelo, já que os autores consideram que o óxido passivante é obtido a partir da espécie $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}$, como é proposto no modelo de SCHWEICKERT et al. (1980).

Como os autores preocuparam-se com as oscilações na região da transição ativa/passiva, e obtém-se esta condição quando p é constante, o que dá a relação $Z = p - X - Y$, o modelo passa a ter duas variáveis (os graus de recobrimento de $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ e $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}$), ao invés de três variáveis. Isto define o seguinte sistema de duas equações diferenciais, considerando a dependência do potencial das constantes k_1 e k_3 , as dependências dos três graus de recobrimento de k_2 e $p = 1$:

$$\frac{dX}{dt} = -k_{10} \exp[ae(E - E_{\text{osci}})/k_b T] X + k_{30} \exp[ae(E - E_{\text{osci}})/k_b T] (1 - X - Y) \quad (1.7.9)$$

$$\frac{dY}{dt} = k_{10} \exp[ae(E - E_{\text{osci}})/k_b T] X - k_{20} \exp[e(X, Y)/k_b T] Y, \quad (1.7.10)$$

onde a é o coeficiente de transferência da etapa elementar dada pela EQUAÇÃO (1.7.2); k_b , a constante de Boltzmann; E_{osci} , o potencial representativo no intervalo de potencial onde ocorrem oscilações de corrente; e, a carga elétrica elementar; e $e(X, Y)$, o parâmetro de interação dos três adsorbatos.

KADO & KUNITOMI (1991) consideraram a seguinte expressão para a densidade de corrente:

$$i = e N_0 r p (k_1 X + k_3 (p - X - Y)), \quad (1.7.11)$$

onde N_0 é número de átomos por unidade de área da superfície do eletrodo; e r é a rugosidade da superfície do eletrodo (considerado igual a 1). Através das EQUAÇÕES (1.7.9), (1.7.10) e (1.7.11), fizeram diversas simulações, variando os parâmetros do modelo para buscar as condições para o aparecimento de oscilações.

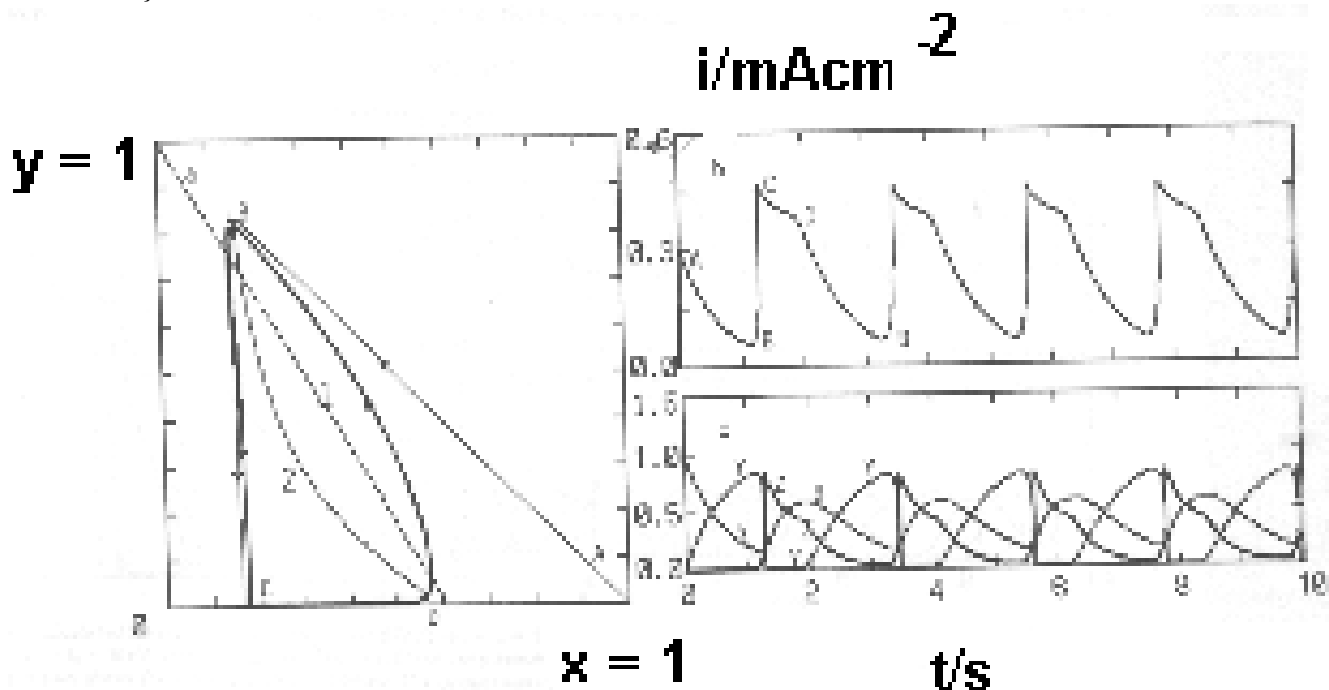


FIGURA 1.7.1. Simulações do modelo de KADO & KUNITOMI (1991). (a) Retrato de fase (Y/X) com a presença de um ciclo limite estável. (b) Comportamento da curva de densidade de corrente/tempo mostra oscilação periódica estável. (c) Comportamento dos graus de recobrimento X , Y e Z no tempo mostra oscilação periódica estável.

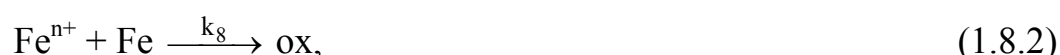
Na FIGURA 1.7.1, está um exemplo de situação em que aparece oscilação. No lado esquerdo está representado um retrato de fase das variáveis X e Y , onde aparece um ciclo limite, e são representadas as séries temporais da densidade de corrente i e das variáveis X e Y , nas quais aparecem oscilações periódicas (devido à presença do ciclo limite).

KADO & KUNITOMI (1991) não realizaram análises de estabilidade linear e bifurcacional das EQUAÇÕES (1.7.9) e (1.7.10), para identificar em que condições aparecem as bifurcações de Hopf neste modelo. Tampouco para identificar outros comportamentos, como a multiestabilidade.

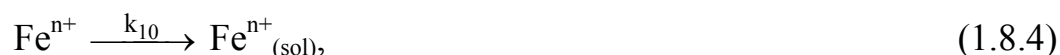
1.8. MODELO DE HIBBERT & MURPHY (1991).

Este modelo, desenvolvido para descrever a transição ativa/passiva do sistema Fe/H₂SO₄ em condição potencioestática, tem como etapas elementares uma reação de oxidação envolvendo a formação de um filme de sal de Fe com estado de oxidação n⁺ a partir do Fe metálico, a formação do óxido de Fe, a formação do filme de sal a partir do óxido de Fe e a dissolução do sal. As duas variáveis deste modelo são o grau de recobrimento do óxido e a concentração do filme de sal, definindo um sistema de duas equações diferenciais. HIBBERT & MURPHY (1991) consideram que a etapa elementar de formação do filme de sal a partir do óxido de Fe depende exponencialmente do grau de recobrimento devido às interações entre os ânions O²⁻ e os cátions do Fe (com estado de oxidação n⁺), de maneira análoga à que faz GRIFFIN (1984), introduzindo um termo não linear numa das equações diferenciais do modelo. O aspecto importante do modelo de HIBBERT & MURPHY (1991) é que ele apresenta, a um mesmo conjunto de valores dos parâmetros, biestabilidade (dois pontos fixos estáveis e um instável) e oscilações periódicas (ciclo limite estável junto a três pontos fixos instáveis). Os principais problemas do modelo são a presença do filme de sal, sobre o qual não se explica porque se utiliza concentração ao invés de grau de recobrimento, e a visão de que a reação de oxidação envolvendo a formação do filme de sal tem transferência de elétrons. Este modelo descreve a transição ativa/passiva quando esta se dá de forma descontínua.

As etapas elementares deste modelo são:



e



onde Fe é o átomo do eletrodo metálico; Feⁿ⁺ é o filme de sal de Fe (o íon metálico tem estado de oxidação +n); e é o elétron que participa da reação de oxidação da dissolução ativa do eletrodo de Fe; ox é o óxido de Fe na superfície do eletrodo; e Feⁿ⁺_(sol) é o íon de Fe (com estado de oxidação +n) em solução. É importante salientar que no trabalho original a EQUAÇÃO (1.8.4) não apresenta o produto, mas pelas equações diferenciais conclui-se que a etapa elementar é a dissolução do filme do sal de Fe. k₇, k₈, k₉ e k₁₀ são as constantes de velocidade das etapas elementares dadas pelas EQUAÇÕES (1.8.1), (1.8.2), (1.8.3) e (1.8.4), respectivamente. k₇ é considerada exponencialmente dependente do potencial. k₉ é considerada exponencialmente dependente do grau de recobrimento, x, pois

HIBBERT & MURPHY (1991) consideraram na etapa de dissolução EQUAÇÃO (1.8.3) as interações entre os cátions metálicos e os ânions O^{2-} (isoterma de Temkin). k_8 e k_{10} não dependem do potencial nem do grau de recobrimento. Com isto, as equações diferenciais para este modelo são:

$$\beta \frac{dx}{dt} = k_8 y (1-x) - k_9 x e^{-bx} \quad (1.8.5)$$

e

$$\frac{dy}{dt} = k_7 (1-x) - k_{10} y \quad (1.8.6)$$

onde β é uma constante adimensional (relacionada à carga necessária para formar uma monocamada de sal); b é o parâmetro de interação; y é a concentração Fe^{n+} . A densidade de corrente é calculada a partir da velocidade da etapa elementar dada pela EQUAÇÃO (1.8.1), $k_8 y (1-x)$.

Segundo HIBBERT & MURPHY (1991), as análises de estabilidade linear e bifurcacional das EQUAÇÕES (1.8.5) e (1.8.6) mostram que há regiões do potencial onde podem aparecer um ou três pontos fixos instáveis. E nos valores de parâmetros onde aparece uma região de potencial com três pontos fixos instáveis há um ciclo limite. Isto está ilustrado nas FIGURAS 1.8.1 e 1.8.2.

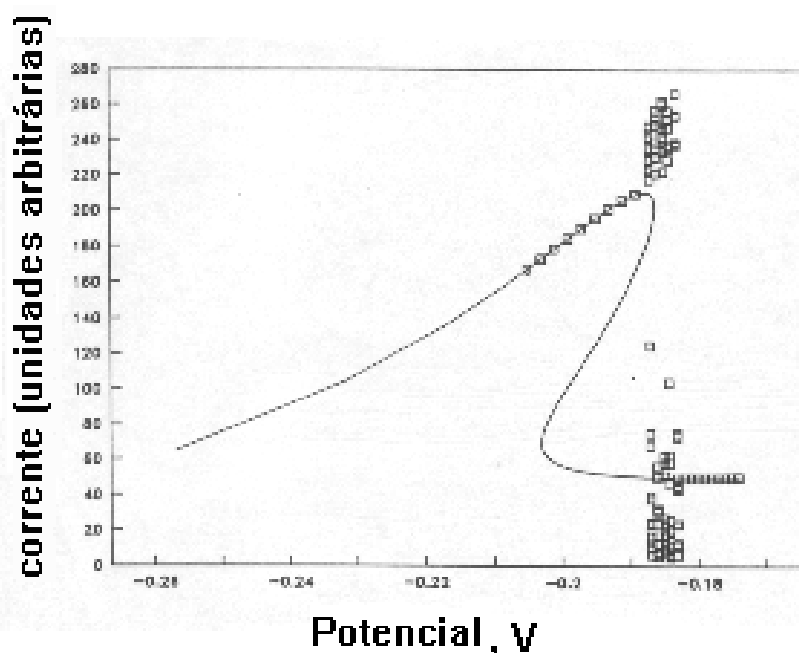


FIGURA 1.8.1. Gráfico de corrente contra potencial a partir da solução das EQUAÇÕES (1.8.5) e (1.8.6). Símbolos (□) são oriundos da integração das EQUAÇÕES (1.8.5) e (1.8.5) em um dado potencial, acima de 100 s. Parâmetros usados $\beta=0,002$, $k_8= 0,1 \text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_9=1 \text{ s}^{-1}$, $k_7=100.\exp(-19,5)$, $k_{10}=3,5 \text{ s}^{-1}$, $b=7$. Modelo de HIBBERT & MURPHY (1991).

A FIGURA 1.8.1 representa uma curva de densidade de corrente/potencial, em que a linha cheia representa a solução estacionária (em que aparece uma região de três pontos fixos, levando à ocorrência de uma histerese) e os quadrados representam valores de corrente calculados a partir da simulação numérica das EQUAÇÕES (1.8.5) e (1.8.6) (para tempos maiores que 100s). Na região onde os quadrados não sobrepõem a curva cheia, estão pontos fixos instáveis (três pontos fixos) e um ciclo limite estável. Na região em que os quadrados sobrepõem a curva cheia, há um trecho onde há biestabilidade (dois pontos fixos estáveis e um instável) e outro onde há um único ponto fixo estável. A curva de densidade de corrente da FIGURA 1.8.1 representa uma transição ativa/passiva onde aparecem descontinuidades e oscilações.

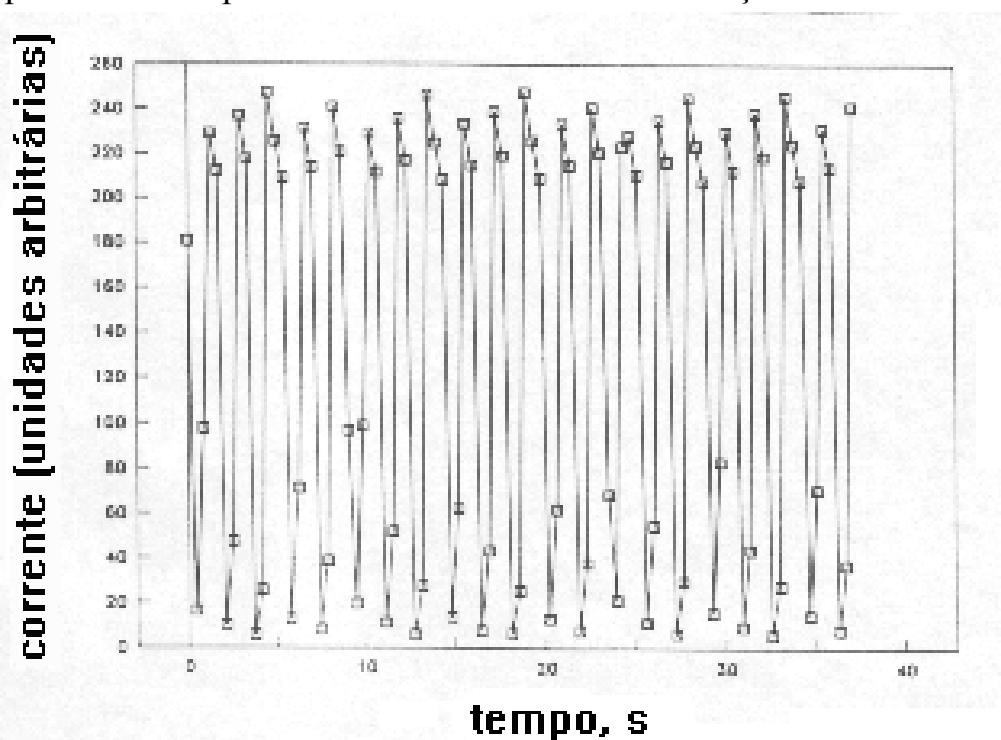


FIGURA 1.8.2. Oscilações de corrente calculadas a partir da integração das EQUAÇÕES (1.8.5) e (1.8.6). Símbolos (\square) são oriundos da integração das EQUAÇÕES (1.8.5) e (1.8.6) em $E = -0,1876$ V. Modelo de HIBBERT & MURPHY (1991).

Na FIGURA 1.8.2, está representada a série temporal da densidade de corrente, na região de potencial na FIGURA 1.8.1 onde aparece ciclo limite, e na qual ocorrem, como era de esperar, oscilações periódicas.

Embora o modelo de HIBBERT & MURPHY (1991) apresente resultados muito interessantes, ele tem problemas no seu mecanismo como a formação do filme de sal, sobre o qual nada se explica (nem porque se utiliza concentração ao invés de grau de recobrimento), e a visão de que a reação de oxidação com a formação do filme de sal tem transferência de elétrons. Também, por ter

realizado as análises de estabilidade linear e bifurcacional, os autores poderiam ter colocado as condições para que surgissem bifurcações de Hopf.

Capítulo 2

OBJETIVOS

O objetivo desta tese é discutir a partir da simulação de modelos simples o seguinte problema: se processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes, porém sem dissolução ativa do metal, podem apresentar comportamentos atribuídos à transição ativa/passiva tais como a ocorrência de picos, descontinuidades e/ou histerese nas curvas de densidade de corrente potencial e, caso tais comportamentos ocorram, se eles são o resultado de medidas em condição transiente ou em condição estacionária. Outro problema a ser discutido é a possibilidade de ocorrer outros comportamentos nas curvas de densidade de corrente/potencial destes processos de oxidação.

Outro objetivo da tese é estudar os seguintes problemas relativos à ocorrência de picos, descontinuidades e/ou histerese nas curvas de densidade de corrente potencial dos processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes, caso eles ocorram: saber da possibilidade destes comportamentos serem atribuídos a fenômenos distintos da transição ativa/passiva; saber se há relação entre a descontinuidade e a histerese; se há necessidade de um intermediário no mecanismo de formação do filme para a ocorrência de descontinuidades; e qual é a interpretação da histerese.

Todos os problemas apontados acima estão relacionados ao fato dos processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes estarem ou em uma condição transiente ou numa zona de monoestabilidade ou numa zona de biestabilidade. Isto leva, por sua vez, ao estudo de outros objetivos mais particulares, que necessitam ser atingidos para poder discutir tais problemas. Estes objetivos mais particulares são: encontrar as zonas de monoestabilidade e biestabilidade no espaço dos parâmetros de cada um dos modelos estudados e mostrar como o fato dos modelos estarem nestas zonas influencia as curvas estacionárias de grau de recobrimento/potencial e de densidade de corrente/potencial (verificando se nestas curvas aparecem picos, histereses, descontinuidades e outros comportamentos); mostrar se há outros tipos de zonas no espaço dos parâmetros dos modelos estudados, além das zonas de monoestabilidade e biestabilidade; mostrar como se comportam as curvas transientes de grau de recobrimento/potencial e de densidade de corrente/potencial de cada um dos modelos estudados (verificando se nestas curvas aparecem picos, histereses, descontinuidades e outros comportamentos); e mostrar as relações entre as curvas estacionárias e transientes de densidade de corrente/potencial de cada modelo.

Capítulo 3

MODELOS ESTUDADOS E SEUS MECANISMOS

Neste capítulo, serão apresentados os modelos para processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes estudados na presente tese. Porém, antes da apresentação dos modelos, será apresentada uma discussão sobre a escolha de modelos simples para o estudo dos processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes.

Na caracterização dos modelos para a transição ativa/passiva realizada no capítulo 1, verifica-se que há muitas possibilidades teóricas, podendo ser muito complicadas. Em relação a isto, tomou-se a atitude, na presente tese, de estudar modelos simples que vão sendo complicados pouco a pouco. Tal atitude se baseia na aplicação de um princípio amplamente usado na ciência e na necessidade de mostrar dois problemas relativos ao uso de modelos complexos. O princípio aplicado é o princípio de parcimônia ou da navalha de OCKHAM (1979): “não se deve admitir desnecessariamente a pluralidade, ou em vão se faz por muitas coisas o que se pode fazer por menos”. Ele aparece, na ciência, na prática da escolha do modelo mais simples quando há dois modelos ou mais que explicam um mesmo fenômeno. Quanto aos dois problemas relativos ao uso de modelos complexos, um é a dificuldade de explicar um comportamento descrito por um modelo complexo e outro é a idéia de que comportamentos complexos só devem aparecer em modelos complexos. O primeiro problema vem do seguinte: modelos complexos, ou seja, modelos com muitas variáveis e parâmetros, podem levar mais facilmente à descrição de um comportamento de um sistema; porém, dificulta explicar o motivo de tal comportamento devido ao grande número de variáveis e parâmetros. A atitude de adotar modelos simples, que vão sendo complicados pouco a pouco, buscando um modelo simples, se baseia no fato de que, em contraposição, neles é possível explicar porque um dado comportamento ocorre, já que, caso tal comportamento apareça devido ao acréscimo de, por exemplo, uma variável num dado modelo, sabe-se a que propriedade do sistema em estudo se refere a variável acrescida. O segundo problema vem da idéia de que comportamentos complexos só podem vir de modelos complexos não ser verdadeira. Já são conhecidos, há bastante tempo, na matemática (especificamente na teoria de sistemas dinâmicos), a existência de sistemas simples que apresentam comportamentos complexos. Por exemplo, o mapa quadrático - um sistema dinâmico discreto, constituído de uma única variável e um único parâmetro, que apresenta comportamento caótico a partir de um certo valor de seu parâmetro (LASOTA & MACKAY, 1994).

A simplicidade dos modelos estudados é garantida da seguinte forma: são desconsiderados nestes modelos fenômenos de transporte; e os modelos são de grau de recobrimento variável. A desconsideração dos fenômenos de transporte coloca de fora, por exemplo, uma complicação como o gradiente do íon metálico em solução. Já a consideração dos modelos como sendo de grau de recobrimento exclui a presença da etapa de nucleação, a qual pode envolver, por exemplo, uma complicação como a distribuição da densidade de corrente iônica dentro dos núcleos formados. Além dessas duas características gerais, há outras relativas às etapas elementares do mecanismo de cada modelo estudado: todas as etapas elementares são vistas como reações de estado sólido; todos os modelos têm uma etapa elementar de formação de filme de óxido metálico, cuja espessura é de uma monocamada. Todos os modelos têm uma etapa elementar que envolve uma reação de oxidação metálica (que ocorre apenas na superfície ativa do metal), podendo essa reação ser a formação direta do filme de óxido metálico na superfície do metal ou a formação de um intermediário que se adsorve na superfície do metal e vai, então, a óxido metálico ou para a solução. Esta última característica permite definir se o modelo corresponde a uma transição ativa/passiva ou não. Caso as etapas elementares de formação de um intermediário a partir de uma reação de oxidação metálica e de dissolução do intermediário estejam no mecanismo, caracterizando a dissolução ativa, considera-se o modelo uma descrição possível da transição ativa/passiva. Caso contrário, é um modelo que não apresenta a dissolução ativa, mas cujas curvas de densidade de corrente/potencial podem assemelhar-se aos da transição ativa/passiva e é esta uma característica a se destacar. Finalmente, nenhum dos modelos estudados tem uma etapa elementar de dissolução metálica por oxidação direta.

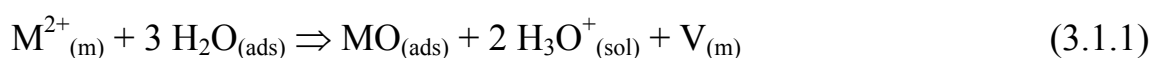
Antes de partir definitivamente para a apresentação dos modelos estudados na presente tese, é importante discutir alguns aspectos das equações diferenciais e dos nomes dos modelos. Um primeiro aspecto é a construção das equações diferenciais. Para construir cada equação diferencial de um dado modelo (que descreve a variação com o tempo do grau de recobrimento de uma dada espécie adsorvida – o óxido metálico ou um intermediário – do mecanismo do modelo em questão), considera-se que cada termo da equação diferencial se refere à velocidade de uma dada etapa elementar, a qual aumenta ou diminui o grau de recobrimento do óxido metálico ou do intermediário. Portanto, cada termo de uma equação diferencial de um dado modelo corresponde a uma etapa elementar do mecanismo deste modelo. Um segundo aspecto refere-se a expressar as equações diferenciais em termos de densidade de corrente. Em todos os modelos estudados, como será visto adiante, as etapas elementares são reações de estado sólido envolvendo movimento de cátions metálicos. Por isso, as velocidades das etapas elementares podem ser vistas como densidades de corrente. Como na construção das equações diferenciais cada termo se refere à

velocidade de uma dada etapa elementar, cada termo de uma equação diferencial de um dado modelo pode ser visto como uma densidade de corrente. Isto é usado na presente tese. Um aspecto importante das densidades de corrente associadas às etapas elementares de cada um dos modelos estudados é que elas são densidades de corrente médias. Embora as reações consideradas em cada modelo não ocorram por toda a superfície do eletrodo metálico, as densidades de corrente são obtidas dividindo as correntes associadas às reações pela área total da superfície do eletrodo. Finalmente, um último aspecto é o nome dos modelos. Cada modelo tem um nome que o caracteriza pelo número de espécies adsorvidas em seu mecanismo e pela dependência do grau de recobrimento da constante de velocidade associada à etapa elementar de dissolução do filme de óxido ou de dissolução de um intermediário (expressas em termos de densidade de corrente). Esta forma de nomear os modelos permite detectar as características de cada modelo e as diferenças entre eles.

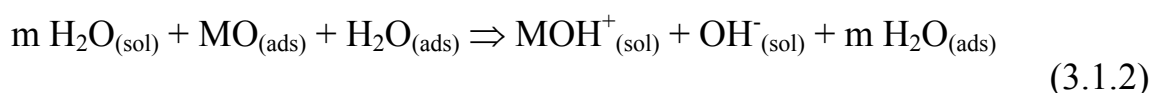
3.1. O MODELO DE UMA ESPÉCIE ADSORVIDA E DISSOLUÇÃO CONSTANTE.

É um modelo de um grau de recobrimento, cujas etapas elementares são a formação direta do óxido metálico (a espécie adsorvida do modelo) e a dissolução do óxido metálico. Ambas as etapas elementares são de primeira ordem e não é considerada a dependência do grau de recobrimento da constante de velocidade associada à etapa de dissolução do óxido (o uso do termo dissolução constante no nome do modelo deve-se a isto). Este modelo não tem dissolução ativa do metal, mas suas curvas de densidade de corrente/potencial se assemelham aos da transição ativa/passiva.

As equações químicas das duas etapas elementares do modelo são:



e



onde $M^{2+}_{(m)}$ é o íon metálico na rede metálica (eletrodo); $MO_{(ads)}$ é o óxido metálico que define o grau de recobrimento θ ; $MOH^+_{(sol)}$ é o íon metálico em solução coordenado por uma hidroxila; $H_2O_{(ads)}$ é a molécula de água adsorvida na superfície do eletrodo metálico; $H_2O_{(sol)}$ é a molécula de água em solução; e $OH^-_{(sol)}$ é a hidroxila em solução. As moléculas $H_2O_{(sol)}$ e $H_2O_{(ads)}$ da EQUAÇÃO (3.1.2) são para manter a superfície metálica recoberta com água adsorvida.

A etapa elementar de formação de $MO_{(ads)}$, EQUAÇÃO (3.1.1), por ser uma reação de oxidação metálica, é considerada dependente do potencial e, além disto, ocorre apenas na superfície ativa do metal (área ainda não recoberta por $MO_{(ads)}$). Por isto, e porque a EQUAÇÃO (3.1.1) descreve uma reação de primeira ordem, a densidade de corrente associada à etapa elementar de $MO_{(ads)}$, a densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle$ (a qual corresponde à velocidade desta etapa), é dada por:

$$\langle i \rangle = i (1 - \theta), \quad (3.1.3)$$

onde i é a densidade de corrente de oxidação quando $\theta = 0$. É no termo de densidade de corrente i que está a dependência do potencial da etapa elementar de formação direta de $MO_{(ads)}$ que é expressa da seguinte forma:

$$i = i_0 e^{\alpha f E}, \quad (3.1.4)$$

onde E é o potencial aplicado em relação a um eletrodo de referência; i_0 é a densidade de corrente de oxidação quando $\theta = 0$ e o potencial E é zero, igual ao potencial do eletrodo de referência; α é o coeficiente de transferência desta etapa elementar de formação direta de $MO_{(ads)}$; f é igual a $\frac{F}{RT}$. $(1 - \theta)$ corresponde à área da superfície do metal ativa onde ocorre a reação de formação direta de $MO_{(ads)}$. A densidade de corrente $\langle i \rangle$ é a densidade de corrente simulada no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. As concentrações de $H_2O_{(ads)}$ e de $M^{2+}_{(m)}$, consideradas constantes, estão incorporadas em i_0 .

A etapa elementar de dissolução de $MO_{(ads)}$, EQUAÇÃO (3.1.2), considerada independente do potencial, ocorre apenas na parte recoberta por $MO_{(ads)}$. Tendo em conta estas considerações e que a EQUAÇÃO (3.1.2) descreve uma reação de primeira ordem, a densidade de corrente associada a esta etapa elementar, a densidade de corrente de dissolução $\langle i_d \rangle$, é dada por:

$$\langle i_d \rangle = i_d \theta, \quad (3.1.5)$$

onde i_d é a densidade de corrente de dissolução quando $\theta = 1$ e que não depende do grau de recobrimento θ . i_d pode ser vista como a constante de velocidade da etapa elementar de dissolução de $MO_{(ads)}$, só que em termos de densidade de corrente, e é por esta constante de velocidade não variar com o grau de recobrimento θ que aparece o termo dissolução constante no nome deste modelo. O termo θ na expressão de $\langle i_d \rangle$ corresponde à área recoberta por óxido onde ocorre a etapa elementar de dissolução de $MO_{(ads)}$.

A partir de $\langle i \rangle$ e $\langle i_d \rangle$, pode ser construída a equação diferencial do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Como $\langle i \rangle$ corresponde à velocidade de formação de $MO_{(ads)}$ e a etapa elementar de formação direta de $MO_{(ads)}$ contribui para o aumento de θ , $\langle i \rangle$ contribui para o aumento da variação de θ com o tempo, sendo uma fonte na equação diferencial do modelo. $\langle i_d \rangle$ contribui para a diminuição da variação de θ com o tempo, sendo um sumidouro, pois $\langle i_d \rangle$ corresponde à velocidade de dissolução de $MO_{(ads)}$ e a etapa elementar de dissolução de $MO_{(ads)}$ contribui para a diminuição de θ . Com isto, tem-se que a equação diferencial do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante pode ser expressa por:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{q_f} \left[\langle i \rangle - \langle i_d \rangle \right], \quad (3.1.6)$$

onde q_f é a densidade de carga superficial necessária para formar uma monocamada de $MO_{(ads)}$. Substituindo as EQUAÇÕES (3.1.3), (3.1.4) e (3.1.5)

na EQUAÇÃO (3.1.6), a equação diferencial do modelo passa a ter a seguinte forma, onde aparecem todos os parâmetros e variáveis do modelo:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{q_f} \left[i_0 e^{\alpha f E} (1 - \theta) - i_d \theta \right]. \quad (3.1.7)$$

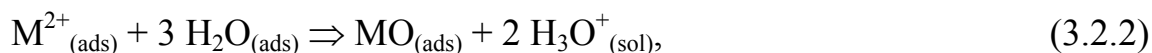
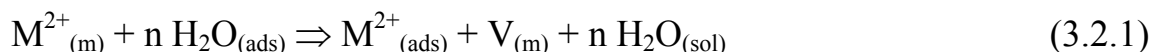
A EQUAÇÃO (3.1.7) é uma equação diferencial linear.

3.2. O MODELO DE DUAS ESPÉCIES ADSORVIDAS E DISSOLUÇÃO CONSTANTE.

Seguindo a idéia de trabalhar com modelos simples que vão sendo complicados pouco a pouco, em relação ao modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, este modelo tem três mudanças: o óxido metálico não é mais formado diretamente a partir da reação de oxidação metálica mas a partir de um intermediário adsorvido na superfície do eletrodo, o cátion metálico adsorvido $M^{2+}_{(ads)}$; este intermediário é formado a partir da reação de oxidação metálica; há a possibilidade de uma reação de dissolução do intermediário (cuja constante de velocidade independe do grau de recobrimento). Com estas mudanças, tem-se o modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Este é um modelo de dois graus de recobrimento, cujo mecanismo, constituído de quatro etapas elementares, é a formação do cátion metálico adsorvido $M^{2+}_{(ads)}$ (uma espécie adsorvida) a partir de uma reação de oxidação metálica, a formação do óxido metálico (a outra espécie adsorvida) a partir do intermediário $M^{2+}_{(ads)}$ formado, a dissolução do intermediário $M^{2+}_{(ads)}$ e a dissolução do óxido metálico. É importante salientar que todas as etapas elementares deste modelo são de primeira ordem e são vistas como reações de estado sólido.

Em função da presença das etapas elementares de formação do cátion metálico adsorvido $M^{2+}_{(ads)}$ e de dissolução deste intermediário, há dissolução ativa neste modelo. Isto e a presença das etapas elementares de formação do óxido metálico e de dissolução do óxido metálico fazem do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante um modelo compatível com a transição ativa/passiva.

As equações químicas das etapas elementares deste são:



e



As espécies presentes nas equações químicas acima, exceto $M^{2+}_{(ads)}$ que foi apresentada logo acima, já foram definidas previamente no modelo anterior. As moléculas $H_2O_{(sol)}$ e $H_2O_{(ads)}$ das EQUAÇÕES (3.2.1) a (3.2.4) têm só o objetivo de manter a superfície metálica recoberta com água adsorvida.

A etapa elementar de formação de $M^{2+}_{(ads)}$, EQUAÇÃO (3.2.1), por ser uma reação de oxidação metálica, é considerada dependente do potencial e, além disto, ocorre apenas na superfície ativa do metal (área ainda não recoberta por $M^{2+}_{(ads)}$ ou $MO_{(ads)}$). Em função disto, e de que a EQUAÇÃO (3.2.1) descreve uma reação de primeira ordem, a densidade de corrente associada à etapa elementar de formação de $M^{2+}_{(ads)}$, a densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle$ (que corresponde à velocidade desta etapa elementar), é:

$$\langle i \rangle = i \left(1 - \theta_M - \theta_{MO} \right), \quad (3.2.5)$$

onde θ_M é o grau de recobrimento de $M^{2+}_{(ads)}$; θ_{MO} é o grau de recobrimento de $MO_{(ads)}$; i é a densidade de corrente de oxidação quando $\theta_M = 0$ e $\theta_{MO} = 0$. É no termo de densidade de corrente i que está a dependência do potencial da etapa elementar de formação de $M^{2+}_{(ads)}$ expressa por:

$$i = i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E}, \quad (3.2.6)$$

onde $i_{ox,0}$ é a densidade de corrente de oxidação quando $\theta_M = 0$ e $\theta_{MO} = 0$ e o potencial E é zero, o potencial do eletrodo de referência; α_{ox} é o coeficiente de transferência desta etapa elementar de formação de $M^{2+}_{(ads)}$. Já o termo $(1 - \theta_M - \theta_{MO})$ corresponde à área da superfície do metal ativa onde ocorre a reação de formação de $M^{2+}_{(ads)}$. A densidade de corrente $\langle i \rangle$ é a densidade de corrente simulada no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante.

A etapa elementar de formação de $MO_{(ads)}$ a partir de $M^{2+}_{(ads)}$ (que não é considerada dependente do potencial) é proporcional apenas à área recoberta por $M^{2+}_{(ads)}$. Em função disto, e de que a EQUAÇÃO (3.2.2) descreve uma reação de primeira ordem, a densidade corrente associada à formação de $MO_{(ads)}$ a partir de $M^{2+}_{(ads)}$, a densidade de corrente de passivação $\langle i_p \rangle$ (a qual corresponde à velocidade desta etapa elementar), é dada por:

$$\langle i_p \rangle = i_p \theta_M, \quad (3.2.7)$$

onde i_p é a densidade de corrente de passivação quando $\theta_M = 1$ e corresponde à constante de velocidade da etapa elementar de formação de $MO_{(ads)}$ a partir de $M^{2+}_{(ads)}$. O termo θ_M na equação da densidade de corrente $\langle i_p \rangle$ corresponde à área recoberta por $M^{2+}_{(ads)}$. A concentração de $H_2O_{(ads)}$, que é considerada praticamente constante, está incorporada em i_p .

A etapa elementar de dissolução de $M^{2+}_{(ads)}$, considerada independente do potencial, ocorre também na área recoberta por $M^{2+}_{(ads)}$. Considerando isto e que a EQUAÇÃO (3.2.3) descreve uma reação de primeira ordem, a densidade de corrente associada à etapa elementar de dissolução de $M^{2+}_{(ads)}$, a densidade de

corrente de dissolução de $M^{2+}_{(ads)}$ $\langle i_{d,M} \rangle$ (correspondente à velocidade desta etapa elementar), tem a seguinte expressão:

$$\langle i_{d,M} \rangle = i_{d,M} \theta_M, \quad (3.2.8)$$

onde $i_{d,M}$ é a densidade de corrente de dissolução de $M^{2+}_{(ads)}$ quando θ_M é igual a 1. A densidade de corrente $i_{d,M}$, vista como a constante de velocidade associada à etapa elementar de dissolução de $M^{2+}_{(ads)}$, independe do grau de recobrimento. O mesmo ocorre com a constante de velocidade associada à densidade de corrente de dissolução de $MO_{(ads)}$, a ser apresentada logo a seguir. É isto que justifica a presença do termo dissolução constante no nome deste segundo modelo. Quanto ao termo θ_M na equação da densidade de corrente $\langle i_{d,M} \rangle$, este corresponde à área recoberta por $M^{2+}_{(ads)}$. A concentração de $H_2O_{(ads)}$, considerada praticamente constante, está incorporada em $i_{d,M}$.

A etapa elementar de dissolução de $MO_{(ads)}$, considerada independente do potencial, ocorre apenas na área recoberta por $MO_{(ads)}$. Essas considerações levam à seguinte expressão para a densidade de corrente associada à etapa elementar de dissolução de $MO_{(ads)}$, a densidade de corrente de dissolução de $MO_{(ads)}$ $\langle i_{d,MO} \rangle$ (correspondente à velocidade desta etapa):

$$\langle i_{d,MO} \rangle = i_{d,MO} \theta_{MO}, \quad (3.2.9)$$

onde $i_{d,MO}$ é a densidade de corrente de dissolução de $MO_{(ads)}$ quando θ_{MO} é igual a 1. $i_{d,MO}$ é a constante de velocidade da etapa elementar de dissolução de $MO_{(ads)}$. Quanto ao termo θ_{MO} na equação da densidade de corrente $\langle i_{d,MO} \rangle$, este corresponde à área recoberta por $MO_{(ads)}$. A concentração de $H_2O_{(ads)}$, considerada praticamente constante, está incorporada em $i_{d,MO}$.

As equações diferenciais do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, as quais descrevem a variação com o tempo dos graus de recobrimento θ_M e θ_{MO} , podem ser construídas a partir das densidades de corrente associadas às quatro etapas elementares deste modelo. Para maior clareza, é interessante construir separadamente as duas equações diferenciais.

Iniciando pela equação diferencial que descreve a variação de θ_M com o tempo, tem-se que, como $\langle i \rangle$ corresponde à velocidade de formação de $M^{2+}_{(ads)}$ e a etapa elementar de formação de $M^{2+}_{(ads)}$ contribui para o aumento de θ_M , $\langle i \rangle$ contribui para o aumento da variação de θ_M , sendo uma fonte na equação diferencial de θ_M . Já $\langle i_p \rangle$ e $\langle i_{d,M} \rangle$ diminuem a variação de θ_M com o tempo, sendo sumidouros na equação diferencial de θ_M , pois $\langle i_p \rangle$ e $\langle i_{d,M} \rangle$ correspondem, respectivamente às velocidades de formação de $MO_{(ads)}$ partir de $M^{2+}_{(ads)}$ e de dissolução de $M^{2+}_{(ads)}$, e tais etapas elementares contribuem para a

diminuição de θ_M . Com estas considerações, tem-se que a equação diferencial de θ_M pode ser expressa por:

$$\frac{d\theta_M}{dt} = \frac{1}{q_f} \left[\langle i \rangle - \langle i_p \rangle - \langle i_{d,M} \rangle \right], \quad (3.2.10)$$

onde q_f é a densidade de carga superficial necessária para formar uma monocamada de $MO_{(ads)}$, considerada também neste modelo como a necessária para formar uma monocamada de $M^{2+}_{(ads)}$.

Para a equação diferencial de θ_{MO} , tem-se o seguinte: $\langle i_p \rangle$ contribui para o aumento da variação de θ_{MO} com o tempo, sendo uma fonte, pois a etapa elementar de formação de $MO_{(ads)}$ a partir de $M^{2+}_{(ads)}$ contribui para o aumento de θ_{MO} ; já $\langle i_{d,MO} \rangle$ contribui para diminuição da variação de θ_{MO} com o tempo, sendo um sumidouro, pois a etapa elementar de dissolução diminui θ_{MO} . Portanto, a equação diferencial de θ_{MO} pode ser expressa assim:

$$\frac{d\theta_{MO}}{dt} = \frac{1}{q_f} \left[\langle i_p \rangle - \langle i_{d,MO} \rangle \right]. \quad (3.2.11)$$

Substituindo as EQUAÇÕES (3.2.5), (3.2.6), (3.2.7) e (3.2.8) na EQUAÇÃO (3.2.10) e as EQUAÇÕES (3.2.7) e (3.2.9) na EQUAÇÃO (3.2.11), as equações diferenciais do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante passam a ter a seguinte forma, onde aparecem todos os parâmetros e variáveis do modelo:

$$\frac{d\theta_M}{dt} = \frac{1}{q_f} \left[i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E} (1 - \theta_M - \theta_{MO}) - i_p \theta_M - i_{d,M} \theta_M \right] \quad (3.2.12)$$

e

$$\frac{d\theta_{MO}}{dt} = \frac{1}{q_f} \left[i_p \theta_M - i_{d,MO} \theta_{MO} \right]. \quad (3.2.13)$$

As EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.2.13) constituem um sistema de equações diferenciais lineares.

3.3. O MODELO DE UMA ESPÉCIE ADSORVIDA E DISSOLUÇÃO DO ÓXIDO DEPENDENTE DO GRAU DE RECOBRIMENTO.

Este modelo surgiu do estudo do modelo de GRIFFIN (1984), modelo da literatura proposto para descrever a transição ativa/passiva apresentando descontinuidades como resultante de uma transição de fase. Porém, este modelo é, na verdade, um modelo sem dissolução ativa do metal. Seus resultados se assemelham aos da transição ativa/passiva, mas suas descontinuidades resultam da ocorrência de bifurcações do tipo ponto de retorno. Em função deste afastamento da interpretação de GRIFFIN (1984) para os resultados das simulações de seu modelo (a qual está incorreta) e da proposta de um mecanismo distinto daquele proposto por ele (também incorreto), fica claro que o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento é distinto do modelo proposto por GRIFFIN (1984). O nome do modelo deixa claro que ele diferencia-se do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante por considerar que a constante de velocidade associada à etapa elementar de dissolução da espécie adsorvida depende de seu grau de recobrimento. Assim, o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do recobrimento é um modelo de um grau de recobrimento cujo mecanismo consiste nas etapas elementares de formação direta do óxido (a espécie adsorvida) e de dissolução do óxido formado (cuja constante de velocidade depende do seu grau de recobrimento). Esta dependência do grau de recobrimento da constante de velocidade associada à etapa elementar de dissolução do óxido – esta constante de velocidade depende exponencialmente do grau de recobrimento do óxido - significa que se está tendo em conta as interações entre os constituintes da espécie adsorvida (no caso, o cátion M^{2+} e o ânion O^{2-}).

A formulação em termos de equações químicas das etapas elementares do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente de seu grau de recobrimento - as quais são vistas como reações de estado sólido, diferente da visão utilizada no trabalho original de GRIFFIN (1984) - é idêntica à do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, dada pelas EQUAÇÕES (3.1.1) e (3.1.2). Também as expressões para a densidade de corrente associada à etapa elementar de formação direta do óxido ($MO_{(ads)}$), a densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle$, são as mesmas do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, EQUAÇÕES (3.1.3) e (3.1.4).

A densidade de corrente associada à etapa elementar de dissolução de $MO_{(ads)}$ neste modelo, a densidade de corrente de dissolução $\langle i_d \rangle$, tem também a mesma expressão, EQUAÇÃO (3.1.5), utilizada no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Porém, há uma diferença entre os dois modelos nesta expressão, exatamente a diferença fundamental entre eles: a dependência exponencial do grau de recobrimento, a qual está incorporada em i_d - sendo esta dependência uma maneira de ter em consideração as interações

entre os constituintes da espécie adsorvida ($\text{MO}_{(\text{ads})}$). No modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, i_d independe do grau de recobrimento, sendo esta independência do grau de recobrimento uma maneira de expressar que não se está considerando as interações entre os constituintes da espécie adsorvida ($\text{MO}_{(\text{ads})}$). A dependência do grau de recobrimento de i_d no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento é expressa da seguinte maneira:

$$i_d = i_{d,0} e^{-\beta \theta}, \quad (3.3.1)$$

onde β é o parâmetro de interação; e $i_{d,0}e^{-\beta}$ é a densidade de corrente de dissolução $\langle i_d \rangle$ quando θ é igual a 1. A concentração de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$, considerada constante, está incorporada em $i_{0,d}$.

A equação diferencial do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento tem forma idêntica àquela do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, EQUAÇÃO (3.1.6), quando se tem em conta as densidades de corrente associadas às etapas elementares do modelo, porém, diferencia-se quando são considerados todos os parâmetros e variáveis do modelo:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{q_f} \left[i_0 e^{\alpha f E} (1 - \theta) - i_{d,0} e^{-\beta \theta} \theta \right]. \quad (3.3.2)$$

A EQUAÇÃO (3.3.2) é obtida, substituindo as EQUAÇÕES (3.1.3), (3.1.4), (3.1.5) e (3.3.1) na EQUAÇÃO (3.1.6), e é uma equação diferencial não linear.

3.4. O MODELO DE DUAS ESPÉCIES ADSORVIDAS E DISSOLUÇÃO DO ÓXIDO DEPENDENTE DO GRAU DE RECOBRIMENTO.

Por seu nome, é evidente que este modelo é obtido a partir da seguinte mudança no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante: a constante de velocidade associada à etapa elementar de dissolução do óxido passa a ser dependente do grau de recobrimento. Desta forma, este modelo é um modelo de dois graus de recobrimento que tem como etapas elementares a formação do cátion metálico adsorvido $M^{2+}_{(ads)}$, a formação do óxido metálico $MO_{(ads)}$ a partir de $M^{2+}_{(ads)}$, a dissolução de $M^{2+}_{(ads)}$ (cuja constante de velocidade independe do grau de recobrimento) e a dissolução de $MO_{(ads)}$ (cuja constante de velocidade depende do grau de recobrimento).

A formulação em termos de equações químicas do mecanismo deste quarto modelo é a mesma do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, dada pelas EQUAÇÕES (3.2.1), (3.2.2), (3.2.3) e (3.2.4). As densidades de corrente associadas às etapas elementares de formação de $M^{2+}_{(ads)}$, de formação de $MO_{(ads)}$ a partir de $M^{2+}_{(ads)}$ e de dissolução de $M^{2+}_{(ads)}$ (respectivamente, $\langle i \rangle$, $\langle i_p \rangle$ e $\langle i_{d,M} \rangle$) são definidas da mesma forma que no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, EQUAÇÕES (3.2.5), (3.2.6), (3.2.7) e (3.2.8).

A densidade de corrente associada à etapa elementar de dissolução de $MO_{(ads)}$ no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, a densidade de corrente de dissolução de $MO_{(ads)}$ $\langle i_{d,MO} \rangle$, têm a mesma expressão utilizada no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, EQUAÇÃO (3.2.9), porém, há uma diferença: a dependência exponencial do grau de recobrimento do óxido da constante de velocidade associada à etapa elementar de dissolução de $MO_{(ads)}$ - são consideradas as interações entre o cátion M^{2+} e o ânion O^{2-} (as espécies constituintes de $MO_{(ads)}$). Assim, $i_{d,MO}$, vista como a constante de velocidade da etapa elementar de dissolução de $MO_{(ads)}$ em termos de densidade de corrente, tem a seguinte expressão:

$$i_{d,MO} = i_{d,MO,0} e^{-\beta \theta_{MO}}, \quad (3.4.1)$$

onde $i_{d,MO,0}e^{-\beta}$ é a densidade de corrente de dissolução de $MO_{(ads)}$ $\langle i_{d,MO} \rangle$ quando θ_{MO} é igual a 1. A concentração de $H_2O_{(ads)}$, que é considerada praticamente constante, está incorporada em $i_{0,d,MO}$.

As equações diferenciais do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento têm as mesmas expressões (em termos das densidades de corrente $\langle i \rangle$, $\langle i_p \rangle$, $\langle i_{d,M} \rangle$ e $\langle i_{d,MO} \rangle$) das equações diferenciais do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, EQUAÇÕES (3.2.10) e (3.2.11). Ao substituir as EQUAÇÕES

(3.2.5), (3.2.6), (3.2.7) e (3.2.8) na EQUAÇÃO (3.2.10) para obter a expressão da equação diferencial de θ_M com as variáveis e parâmetros explicitadas, é obtida a mesma expressão da equação diferencial de θ_M no modelo de duas espécies e dissolução constantes do intermediário e do óxido, EQUAÇÃO (3.2.12). Porém, ao substituir as EQUAÇÕES (3.2.9) e (3.4.1) na EQUAÇÃO (3.2.11), é obtida uma equação diferencial distinta da EQUAÇÃO (3.2.13):

$$\frac{d\theta_{MO}}{dt} = \frac{1}{q_f} \left[i_p \theta_M - i_{d,MO,0} e^{-\beta \theta_{MO}} \theta_{MO} \right]. \quad (3.4.2)$$

Desta forma, as EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2) são as equações diferenciais deste modelo. Elas constituem um sistema de equações diferenciais não lineares (na verdade, o termo linear está apenas na EQUAÇÃO (3.4.2)).

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritas metodologias para o estudo do comportamento das soluções de equações diferenciais (as quais permitem descrever a topologia do espaço das fases destes sistemas, tais como métodos para a busca de pontos fixos, a análise bifurcacional e a análise de estabilidade linear, entre outros). Mesmo metodologias não utilizadas na presente tese, mas que foram estudadas no desenvolvimento da tese, serão apresentadas.

Também será discutido o problema das restrições impostas sobre os modelos estudados. Esta discussão será realizada a partir de alguns resultados de simulações com um dos modelos estudados para justificar o motivo da escolha da restrição potencioestática para estudar os problemas dos transientes, da monoestabilidade e da biestabilidade em processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes.

Ainda neste capítulo, será descrito como foram realizadas as simulações sob restrição potencioestática para os modelos estudados na presente tese.

Ao final deste capítulo, serão apresentados os materiais – computadores e aplicativos – utilizados nas simulações.

4.1. BUSCA DOS PONTOS FIXOS E SUAS BIFURCAÇÕES ESTÁTICAS. (GUCKENHEIMER & HOLMES, 1983; SEYDEL, 1988; BOYCE & DIPRIMA, 1992; STROGATZ, 1994; WANG et al., 1998)

Um mecanismo para um processo de oxidação de um eletrodo metálico com formação de filmes está constituído por um conjunto de etapas elementares que determinam um conjunto de equações diferenciais que descrevem a variação da concentração de cada reagente, intermediário ou produto em função do tempo (cada concentração é um componente do chamado espaço das fases deste sistema físico e as equações diferenciais descrevem a evolução deste sistema físico em seu espaço das fases). Resolver este conjunto de equações diferenciais é encontrar para cada concentração de reagente, intermediário ou produto sua expressão analítica em função do tempo e dos parâmetros das equações diferenciais. Deve destacar-se que o número de termos de cada equação diferencial pode ser como máximo o número de equações do mecanismo proposto (cada termo de uma equação diferencial corresponde a uma etapa elementar do mecanismo proposto) e o número de equações diferenciais deve ser igual à quantidade de reagentes, intermediários e produtos propostos. No entanto, dado que estas equações são muitas vezes não lineares, e podem apresentar fenômeno do tipo autocatálise e até ser acopladas, em geral, não é possível obter soluções analíticas. Frente a esta situação poderia encaminhar-se o problema via um processo de solução numérica, mas este tipo de solução obrigaria a um número infinito de cálculos na medida em que, querendo estudar o problema, seria necessário estudar como as soluções se modificam com a variação dos parâmetros, gerando mudanças no comportamento das soluções denominadas bifurcações. Frente a esta situação existe uma outra metodologia que consiste em determinar, num primeiro estágio da análise, as soluções estacionárias ou pontos fixos. Os pontos fixos vêm definidos por condições em que as derivadas das concentrações de reagentes, intermediários ou produtos com relação ao tempo se voltam iguais a zero. Isto permite transformar o problema de resolver um sistema de equações diferenciais no problema de resolver um sistema de equações algébricas. Existem para isto vários métodos, dependendo da complexidade do problema, em particular a existência de termos cruzados em relação às variáveis e de termos não lineares. Em alguns casos simples, é possível encontrar expressões analíticas para os pontos fixos onde cada uma das variáveis aparece em função dos parâmetros e até de outras variáveis (como ocorre com dois dos quatro modelos estudados na presente tese, cujas equações diferenciais são lineares). Em outros casos mais complicados, pode utilizar-se a representação das equações algébricas, vistas como funções, para ver em que pontos se cortam umas com as outras, correspondendo estes aos pontos fixos. Este é o método geométrico (STROGATZ, 1994). Outros métodos podem ser utilizados como o do campo vetorial e campo de direção como uma forma de visualizar aproximadamente os intervalos do espaço das fases que são

interessantes. Um outro método para encontrar os pontos fixos é (quando estes não possuem uma expressão em função dos parâmetros) obter uma expressão para um dos parâmetros em função de uma das concentrações (a qual de alguma forma está relacionada às demais concentrações na solução estacionária) e, a partir de valores desta concentração e valores fixos dos demais parâmetros, calcular os valores de tal parâmetro, determinando os valores dos pontos fixos para cada conjunto de valores de parâmetros (este procedimento foi utilizado nos outros dois modelos estudados na presente tese, cujas equações diferenciais têm um termo não linear).

No conhecimento dos pontos fixos, volta-se fundamental estabelecer como eles se comportam com a variação dos parâmetros do sistema em questão. Este aspecto se constitui num ponto central da análise. Busca conhecer em quais intervalos está dividido o espaço dos parâmetros, intervalos com um ponto fixo e intervalos com múltiplos pontos fixos. As transições entre uns e outros iniciam a análise bifurcacional dando lugar ao que chamaremos de bifurcações estáticas. Logicamente que esta análise é facilitada quando se dispõe de expressões analíticas dos pontos fixos. Neste sentido, buscou-se estudar sistemas simples que permitissem soluções analíticas, mas que os complicando permitissem descrever situações reais possíveis ao mesmo tempo em que o conhecimento dos pontos fixos do sistema mais simples facilitasse a detecção dos pontos fixos correspondentes aos sistemas mais complexos. Esta parte do estudo foi feita via a detecção de pontos de máximo e de mínimo em expressões em que um parâmetro do sistema era função de uma das concentrações.

4.2. ANÁLISE DE ESTABILIDADE LINEAR E BIFURCAÇÕES DE HOPF. (GUCKENHEIMER & HOLMES, 1983; SEYDEL, 1988; BOYCE & DIPRIMA, 1992; STROGATZ, 1994; WANG et al., 1998)

Encontrados os pontos fixos e sua evolução no espaço dos parâmetros, se volta necessário estudar as características destes pontos fixos em relação ao tipo de estabilidade (estáveis ou instáveis). Este tipo de análise pode ser feito via análise de estabilidade linear onde o sistema, no ponto fixo, é perturbado a uma posição suficientemente próxima dele para poder, desenvolvendo as equações diferenciais em série de Taylor, tomar só os termos lineares (BOYCE & DIPRIMA, 1992). Isto permite estudar as trajetórias perto do ponto fixo e constatar se elas convergem ou divergem do mesmo. Estas duas possibilidades derivarão de que as equações correspondentes às trajetórias, expressas em princípio em termos de exponenciais dos auto-valores multiplicados pelo tempo, terão auto-valores com componentes reais negativas, gerando convergência (nesta situação, os pontos fixos são denominados como assintoticamente estáveis), ou positivas, gerando divergência (nesta situação, os pontos fixos são denominados de instáveis). Outras formas de auto-valores poderão aparecer gerando outros tipos de pontos fixos (é o caso dos pontos de sela, um tipo de ponto fixo instável). Uma forma de estudar as características dos auto-valores é via o estudo da matriz Jacobiana do sistema, pois os auto-valores podem ser calculados a partir de uma equação algébrica de potência n no auto-valor λ , considerado como variável, onde n é a ordem da matriz Jacobiana (e o número total de variáveis dependentes do modelo). O cálculo dos n auto-valores vem expresso na formulação analítica dos mesmos em função dos parâmetros. Isto nos permitirá estabelecer os intervalos de convergência (onde há pontos fixos assintoticamente estáveis) e divergência (onde há pontos fixos instáveis) em relação aos espaços dos parâmetros.

Por outro lado, o fato de que λ venha dado por uma equação algébrica de potência n em λ ($n > 1$) significa que podem aparecer valores de λ com componente imaginário. Isto significa o aparecimento de trajetórias convergentes ou divergentes espiraladas em torno do ponto fixo para os valores de λ em que isso ocorra. Também podem ocorrer valores dos parâmetros para os quais a parte real de todas as soluções λ seja zero. Quando isto ocorre num sistema de equações diferenciais lineares, as soluções, tendo só auto-valores imaginários, representam uma órbita fechada (uma solução periódica) em torno do ponto fixo – sendo este um ponto de centro, ou seja, um ponto fixo estável ou de estabilidade neutra (as trajetórias não se aproximam nem se afastam deste ponto fixo, circulando em torno dele). Quando isto ocorre num sistema de equações diferenciais não lineares, o ponto fixo, no qual a componente real de λ é igual a zero, e os valores dos parâmetros associados a ele correspondem a um ponto de bifurcação de Hopf. E isto significa o seguinte: num sistema não linear em que λ assume valores com uma componente imaginária, ao variar um

determinado parâmetro deste sistema de forma que o sinal da componente real de λ mude (sendo que, na bifurcação de Hopf, a componente real de λ é igual a zero), o ponto fixo mudará seu tipo de estabilidade (deixará de ser assintoticamente estável e passará a ser instável ou o contrário) e isto será acompanhado pelo aparecimento de uma órbita fechada em torno do ponto fixo ou pelo desaparecimento dela. Esta órbita fechada é um ciclo limite (uma oscilação periódica que em casos limites pode se transformar em um atrator estranho), o qual será estável ou instável. Além do aparecimento e desaparecimento de um ciclo limite em torno de um ponto fixo, quando ocorre uma bifurcação de Hopf, pode aparecer ou desaparecer um ciclo limite em torno de um ciclo limite já existente. Desta forma, a análise de estabilidade linear é um método que permite, através da determinação de uma bifurcação de Hopf, detectar o aparecimento ou desaparecimento de ciclos limites em torno de um ponto fixo num sistema de equações diferenciais não lineares.

Nos modelos estudados na presente tese, as matrizes jacobianas de suas equações diferenciais são de ordem 1 ou 2 e, assim, as equações algébricas (onde o autovalor λ é a variável) são equações de 1º ou 2º grau. Estas equações podem ser expressas em termos do traço e do determinante da matriz jacobiana. Portanto, a estabilidade de um ponto fixo associado a um intervalo do espaço dos parâmetros de um destes modelos (e também a detecção de uma bifurcação de Hopf) é determinada pelo estudo do sinal do traço e do determinante da matriz jacobiana neste ponto fixo.

Voltando ao problema mais geral do estudo de um sistema descrito por um conjunto de equações diferenciais, uma vez encontrados ciclos limites, surgidos a partir de um ponto fixo, pode determinar-se o tipo de estabilidade que estes ciclos apresentarão. Assim, para um sistema cuja evolução é descrita por um conjunto de equações diferenciais não lineares, chegamos a uma descrição do espaço das fases em termos de pontos fixos e ciclos limites nascidos de bifurcações de Hopf. Porém, podem existir no espaço das fases, para certos valores dos parâmetros, outros tipos de bifurcações que dão lugar, por exemplo, a ciclos duplos, um estável e outro instável, e que, não tendo surgido de estados estacionários, não aparecerão na análise anterior. Para detectar a possível presença destes ciclos e de outros tipos de bifurcação se fazem necessárias outras ferramentas que serão objeto da análise na continuação. Quanto ao caso de um sistema cuja evolução é descrita por um conjunto de equações diferenciais lineares, chegamos a uma descrição do espaço das fases em termos apenas de um ponto fixo, podendo as trajetórias se aproximar ou afastar deste ponto fixo ou ser órbitas fechadas em torno dele. Não aparece mais nenhum outro tipo de comportamento. Isto ocorre porque se está tendo em conta sistemas de equações diferenciais em que não há a ocorrência de infinitos pontos fixos.

4.3. MAPEAMENTO DE POINCARÉ PARA DETECÇÃO DE OUTRAS SOLUÇÕES PERIÓDICAS E MÉTODO DE FLOQUET PARA O ESTUDO DA ESTABILIDADE DAS MESMAS. (GUCKENHEIMER & HOLMES, 1983; SEYDEL, 1988; BOYCE & DIPRIMA, 1992; STROGATZ, 1994, SCOTT, 1994).

O estudo completo da topologia do espaço das fases de um sistema dinâmico é em geral muito complexo. Para sistemas baseados em equações diferenciais lineares ordinárias, a teoria é relativamente completa, mas para sistemas não-lineares, vastas regiões são ainda teoricamente inacessíveis, mesmo com o uso de métodos de perturbação e de valores médios.

Os métodos analíticos permaneceram as principais ferramentas dos estudos dos sistemas dinâmicos até que os trabalhos de Poincaré ao final do século XIX mostraram que os métodos de perturbações podem não dar resultados corretos em todos os casos, porque as séries usadas em tais cálculos divergem. Isto fez com que o próprio Poincaré propusesse, unindo os métodos analíticos a uma visão geométrica, uma aproximação qualitativa ao estudo dos sistemas dinâmicos. Foi assim que surgiram os métodos modernos de análise qualitativa de equações diferenciais que tem origem nesses trabalhos de Poincaré. Isto fez com que nos meados dos anos setenta do século XX as principais ferramentas para este tipo de análise tivessem sido desenvolvidas dentro do âmbito da matemática, sem que existissem trabalhos de aplicação importante. A partir dos meados dos anos setenta até os dias de hoje é que se desenvolvem as aplicações dessas concepções matemáticas e passam a ser explorados assim não só casos altamente complexos de, por exemplo, sistemas unidimensionais (por exemplo, o mapeamento cúbico), mas também casos em várias dimensões, casos não-lineares, etc. No caminho dessas pesquisas se conjugam os esforços analíticos com os geométricos, estes últimos chegando a visões topológicas. É neste contexto que se deve colocar o último problema que queremos enfrentar, e, portanto, as metodologias correspondentes: tratar de complementar a visão de pontos fixos e bifurcações de Hopf obtidas com as duas primeiras metodologias, com uma busca da existência de outros tipos de bifurcações nos sistemas analisados. Este problema é fundamental para os sistemas não lineares, mesmo de poucas variáveis (três ou menos), pois pode dizer-se que os sistemas lineares (em particular de duas variáveis) se encontram razoavelmente descritos. Por isso, se terá em mente no que segue sistemas não lineares de poucas variáveis, pois os sistemas mais complexos estudados na presente tese têm no máximo duas variáveis.

Os ciclos limites encontrados nestes sistemas, não surgidos de bifurcações de Hopf, e suas estabilidades, podem ser determinados através do mapeamento de Poincaré e dos multiplicadores de Floquet – estes métodos também podem ser utilizados para detectar e determinar a estabilidade de ciclos limites surgidos de bifurcações de Hopf.

O mapeamento de Poincaré é uma maneira de converter problemas a respeito de conjuntos de equações diferenciais de primeira ordem que têm como soluções órbitas fechadas (que são difíceis de ser encontradas quando não provêm de bifurcações de Hopf), em problemas sobre pontos fixos do mapeamento correspondente. O mapeamento de Poincaré surge assim da transformação do problema do campo vetorial, definido pelo sistema de equações diferenciais anteriores e seus fluxos, em um processo de iteração (mapeamento) em um plano chamado plano de Poincaré, onde os pontos são obtidos já analiticamente a partir da solução do sistema de equações

$$\mathbf{x}' = \mathbf{f}(\mathbf{x}) \quad (4.3.1)$$

que denominaremos $\phi_t(\mathbf{x})$, como veremos mais adiante, ou por simulação numérica das trajetórias do sistema. Note-se que os símbolos em negrito significam vetores nos respectivos espaços.

O mapeamento de Poincaré pode ser então definido a partir de considerar uma superfície S de dimensão $n-1$, onde n é a dimensão do sistema de equações diferenciais. A superfície S precisa ser transversa ao fluxo, $\phi_t(\mathbf{x})$, ou seja, todas trajetórias iniciando em S devem fluir através dela, não podendo ser paralelas a mesma. O mapeamento de Poincaré é um mapeamento de S em si mesma, obtido ao seguir as trajetórias a partir de uma interseção com S até a próxima, e assim sucessivamente. Se $\mathbf{x}_k \in S$ e denota a k -ésima interseção, então, o mapeamento de Poincaré é definido por

$$\mathbf{x}_{k+1} = P(\mathbf{x}_k), \quad k=0,1,2,3 \dots \quad (4.3.2)$$

onde

$$P(\mathbf{x}_k) = \phi_\tau(\mathbf{x}_k) \quad (4.3.3)$$

com $\phi_\tau(\mathbf{x}_k)$ sendo ao mesmo tempo a solução do sistema e o fluxo global do mesmo para um tempo τ que é o que tarda uma órbita começando no plano de Poincaré e terminando com a primeira intersecção no mesmo. Note-se que para aplicar a fórmula acima usando $\phi_\tau(\mathbf{x}_k)$ é necessário conhecer esta função analiticamente, isto é, ter resolvido nosso sistema de equações diferenciais. Por isso esta resolução muitas vezes é substituída por simulações numéricas.

Supondo-se que \mathbf{x}^* é um ponto fixo de P , por exemplo, correspondente a uma órbita fechada, teremos que

$$P(\mathbf{x}^*) = \mathbf{x}^*, \quad (4.3.4)$$

porque uma trajetória que inicia em \mathbf{x}^* retorna a \mathbf{x}^* depois de um período T .

A expressão analítica de $\phi_\tau(\mathbf{x}_k)$ sendo a solução do sistema de equações diferenciais em um dado domínio das variáveis e do tempo, é difícil, em geral, de ser obtida. Por isto, para obter o mapeamento de Poincaré, em geral, se procede à simulação de uma trajetória a partir de um ponto convenientemente eleito sobre o plano de Poincaré. No caso da existência de uma trajetória espiralada, que indica a possível presença de uma órbita fechada, a trajetória espiralada gerará os sucessivos \mathbf{x}_k do mapeamento de Poincaré.

Através de uma representação de $x_{i,k+1}$ versus $x_{i,k}$ podemos determinar para cada x_i de \mathbf{x}_k , no plano de Poincaré, seu valor correspondente a x_i^* (por extrapolação dos diferentes pontos $(x_{i,k+1}, x_{i,k})$ à reta $x_{i,k+1} = x_{i,k}$). Com isto, se obtêm as coordenadas completas de \mathbf{x}^* para esse plano de Poincaré. Repetindo-se este procedimento para outros planos e para outros pontos de partida nesses planos, sempre assegurando que o fluxo seja transversal à superfície S , pode conseguir-se obter uma série de pontos que se encontram dentro do conjunto que forma a órbita fechada detectada e assim visualizar esta órbita ou órbitas no espaço das fases. O mapeamento de Poincaré, além de permitir localizar e visualizar órbitas fechadas no espaço das fases, informa sobre a estabilidade das órbitas fechadas. Isto ocorre porque a estabilidade do ponto fixo \mathbf{x}^* do mapeamento de Poincaré corresponde àquela da órbita fechada no espaço das fases. Assim, verificando nas simulações numéricas se o mapeamento de Poincaré aproxima-se ou afasta-se do ponto fixo \mathbf{x}^* , pode ser determinada a estabilidade da órbita fechada a que pertence \mathbf{x}^* .

Por outro lado, estudando a evolução de uma perturbação pequena a partir de um dos pontos \mathbf{x}^* encontrados (para poder aplicar uma aproximação linear), podemos também determinar a estabilidade de uma órbita fechada. Isto porque nesse caso podemos proceder a uma linearização do mapeamento nesse entorno. Isto é permitido pelo fato de que nesse caso

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = D\mathbf{f}(\mathbf{x}^*(T))\boldsymbol{\varepsilon} \quad (4.3.5)$$

onde $\boldsymbol{\varepsilon}'$ é a derivada de $\boldsymbol{\varepsilon}$ com respeito a \mathbf{x} e $\boldsymbol{\varepsilon}$ é igual a $(\mathbf{x} - \mathbf{x}^*)$ e T é o período da órbita fechada. Com isto temos linearizado nosso sistema.

A matriz $D\mathbf{f}(\mathbf{x}^*(T))$ está formada pelos multiplicadores de Floquet e está relacionada com as derivadas das funções f que definem o campo vetorial na equação diferencial, derivadas com relação a cada uma das componentes de \mathbf{x} . Dos multiplicadores de Floquet, um (o m_1 , por exemplo) será sempre igual a 1, pois é na direção da própria órbita fechada e os outros definem as características das órbitas fechadas. Por exemplo, estável se todos os outros m_i são menores que 1, instável se todos os outros m_i são maiores que um, etc. Note-se que no cálculo dos elementos da matriz $D\mathbf{f}(\mathbf{x}^*(T))$ deveremos ter conhecimento dos valores de $\mathbf{x}^*(T)$, portanto volta-se necessária a primeira etapa de cálculo realizada em geral por simulação numérica.

Pode-se assim estudando distintos intervalos do espaço das fases, e para distintos intervalos do espaço dos parâmetros, tendo-se em conta as topologias já detectadas com a primeira e segunda metodologia, buscar detectar outros tipos de bifurcações que não os de Hopf e estudar a estabilidade das órbitas fechadas que nesses estudos apareçam. Tudo isto com cuidado, tendo em conta as grandes limitações que estes sistemas ainda podem apresentar para seu estudo. Nesse sentido não se pode descartar, como métodos paralelos, o uso dos métodos de perturbação de estruturas e de valor médio, métodos classicamente usados para a resolução de equações diferenciais. Isto pode fazer-se, utilizando-os em paralelo com a aproximação dos mapas de Poincaré.

Em geral, nos métodos de perturbação se começa estudando o sistema complexo, mas reduzindo-o a um sistema mais simples, integrável, cujas soluções, portanto, podem ser completamente conhecidas. Este sistema mais simples (por exemplo, um sistema Hamiltoniano), não perturbado, é então perturbado estruturalmente (ao nível das f) para aproximá-lo e até transformá-lo no sistema real, buscando as condições para as quais as soluções do sistema não perturbado permaneçam próximas das do sistema perturbado. Isto pode ocorrer para pequenas perturbações, mas deve ter-se muito cuidado, pois muitos dos sistemas simples são estruturalmente instáveis. Foi justamente isso o que Poincaré assinalou ao fim do século passado. Em geral, os sistemas estruturalmente instáveis estão relacionados com comportamentos limites assintóticos e, mesmo nesses casos, se pode encontrar que os sistemas perturbados e não perturbados permanecem próximos para tempos finitos. Os estudos modernos têm demonstrado que resultados para tempos finitos junto com idéias surgidas da teoria de sistemas dinâmicos permitem deduções a cerca de comportamentos assintóticos de soluções e sobre a estrutura de sistemas estacionários. Quanto ao método do valor médio, este se aplica ao estudo de sistemas fracamente não lineares (cujo campo de direção é dado por uma função periódica) e consiste na determinação de um sistema médio autônomo cujo comportamento, em um intervalo de tempo semi-infinito, permite saber informações globais a respeito do sistema fracamente não linear a partir do qual ele foi obtido.

Outro método clássico que pode ser utilizado é o método de Lyapunov. Este método é interessante porque não necessita do conhecimento da solução do sistema de equações diferenciais, mas permite obter conclusões sobre a estabilidade e instabilidade de pontos críticos através de convenientes funções auxiliares chamadas de funções de Lyapunov, que não são sempre de fácil obtenção. A importância desta técnica reside também em permitir a investigação de regiões de estabilidade assintótica, isto é, domínios em que soluções que neles começam se aproximam do ponto crítico. Também permite obter informações sobre centros. A teoria de sistemas aproximadamente lineares, sendo uma teoria local, não permite obter este tipo de informação.

Outra ferramenta que pode ser utilizada na caracterização do espaço das fases de um sistema são os expoentes de Liapunov. Estes representam uma generalização da idéia de autovalor e informam se uma órbita (trajetória) está, em média, divergindo ou convergindo de outra órbita que inicialmente estava muito próxima dela numa dada direção. Esta generalização permite detectar atratores estranhos (para o caso de sistemas de três dimensões ou mais, cujas equações diferenciais são não lineares). Basta que um dos expoentes de Liapunov seja positivo, sendo a soma de todos eles negativa (GUCKENHEIMER & HOLMES, 1983; SEYDEL, 1988).

Um último aspecto a ser apontado a respeito da topologia do espaço das fases está relacionado às situações em que ocorrem múltiplos pontos fixos: a união de pontos fixos e as trajetórias conectando-os (GUCKENHEIMER & HOLMES, 1983). Quando as trajetórias unem distintos pontos fixos, elas são denominadas de órbitas heteroclínicas, enquanto, no caso em que elas conectam um ponto fixo a si mesmo, elas são denominadas como órbitas homoclínicas. Os ciclos formados de órbitas heteroclínicas são denominados de ciclos homoclínicos, sendo que os pontos fixos contidos em tais ciclos devem ser todos pontos de sela. As órbitas homoclínicas podem estar relacionadas ao surgimento e ao desaparecimento de ciclos limites (os quais surgirão ou desaparecerão em uma bifurcação de Hopf) e também podem estar relacionadas ao aparecimento de órbitas de periodicidade complexa ou mesmo oscilações não periódicas (aperiodicidade), para sistemas com mais de duas variáveis (SCOTT, 1994) – os estudos destas situações relativas às órbitas homoclínicas são realizados por métodos de perturbação ou método de valor médio. Não há um método geral para determinar tanto os ciclos homoclínicos quanto as órbitas heteroclínicas e homoclínicas, mas são conhecidos sistemas (por exemplo, certos sistemas Hamiltonianos ou sistemas do tipo gradiente de campo vetorial (GUCKENHEIMER & HOLMES, 1983)) que os apresentam e que podem auxiliar na busca deles em outros sistemas.

4.4. O PROBLEMA DAS RESTRIÇÕES IMPOSTAS SOBRE OS MODELOS ESTUDADOS E SUAS CONSEQUÊNCIAS. O CASO DO MODELO DE UMA ESPÉCIE ADSORVIDA E DISSOLUÇÃO CONSTANTE.

Uma simulação de um modelo é realizada, em geral, com uma ou mais restrições impostas sobre ele. No caso dos modelos estudados na presente tese, foram impostas três diferentes restrições: a imposição de um potencial constante, definindo uma simulação sob restrição potencioestática; a imposição de uma densidade de corrente de oxidação constante (lembrando que esta é a densidade de corrente medida nas simulações dos modelos estudados), o que define uma simulação sob restrição galvanostática; e a imposição do potencial variando com o tempo a velocidade constante, definindo uma simulação sob restrição voltamétrica. Serão discutidos nesta seção os motivos da escolha da restrição potencioestática como aquela a ser imposta sobre os modelos estudados, utilizando-se das simulações realizadas com o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante também as outras duas restrições.

Iniciando pelas simulações sob restrição potencioestática do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, as simulações consistiram em calcular analiticamente as curvas estacionárias de θ/E e $\langle i \rangle/E$ e calcular também analiticamente saltos transientes de potencial desde um potencial inicial E_i com um grau de recobrimento estacionário inicial θ_i e uma densidade de corrente de oxidação inicial $\langle i \rangle_i$, que resultaram em curvas transientes de θ/t , $\langle i \rangle/t$, θ/E e $\langle i \rangle/E$. As curvas transientes de θ/E e $\langle i \rangle/E$ foram construídas para um dado tempo de medida t (no salto transiente). Nestas simulações são as curvas de $\langle i \rangle/E$ as que interessam analisar nesta seção. As curvas simuladas sob restrição potencioestática para este modelo não analisadas nesta seção estão no ANEXO I.

Antes de partir para a análise das curvas simuladas de $\langle i \rangle/E$ escolhidas, é importante apresentar as expressões analíticas de θ e de $\langle i \rangle$ para as situações estacionárias e transientes utilizadas nas simulações. A expressão analítica de θ na condição estacionária (o ponto fixo θ_s) é obtida ao igualar a zero a equação diferencial do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante (EQUAÇÃO (3.1.7)). Ela é dada por:

$$\theta_s = \frac{i_0 e^{\alpha f E}}{i_0 e^{\alpha f E} + i_d}. \quad (4.4.1)$$

Ao substituir a expressão de θ_s na EQUAÇÃO (3.1.3), tendo em conta a expressão de i (EQUAÇÃO (3.1.4)), obtém-se a expressão analítica de $\langle i \rangle$ na condição estacionária:

$$\langle i \rangle_s = \left(\frac{i_0 e^{\alpha f E}}{i_0 e^{\alpha f E} + i_d} \right) i_d. \quad (4.4.2)$$

As curvas estacionárias de $\langle i \rangle/E$ são construídas com a EQUAÇÃO (4.4.2).

A expressão analítica de θ para a situação transiente, ou seja, a expressão para o grau de recobrimento do óxido metálico θ como função do tempo de medida t (que consiste na solução da EQUAÇÃO (3.1.7)), é:

$$\theta = \frac{1}{i_0 e^{\alpha f E} + i_d} \left[i_0 e^{\alpha f E} - \left(i_0 e^{\alpha f E} - \left(i_0 e^{\alpha f E} + i_d \right) \theta_i \right) e^{-\left(\frac{i_0 e^{\alpha f E} + i_d}{q_f} \right) (t-t_i)} \right], \quad (4.4.3)$$

onde o t_i é o tempo inicial (tempo a partir do qual se mede a evolução de θ), que será considerado igual a zero. θ_i , o grau de recobrimento estacionário inicial, como já definido, é o valor de θ em t_i . Ao substituir a EQUAÇÃO (4.4.3) na EQUAÇÃO (3.1.3), tendo em conta a expressão de i (EQUAÇÃO (3.1.4)), é obtida a expressão analítica de $\langle i \rangle$ para a situação transiente:

$$\langle i \rangle = i_0 e^{\alpha f E} \left[1 - \frac{1}{i_0 e^{\alpha f E} + i_d} \left[i_0 e^{\alpha f E} - \left(i_0 e^{\alpha f E} - \left(i_0 e^{\alpha f E} + i_d \right) \theta_i \right) e^{-\left(\frac{i_0 e^{\alpha f E} + i_d}{q_f} \right) (t-t_i)} \right] \right] \quad (4.4.4)$$

É através da EQUAÇÃO (4.4.4), para um dado o tempo de medida t fixo, que se calculam os saltos transientes de potencial para a construção das curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ a tempo t de medida fixo.

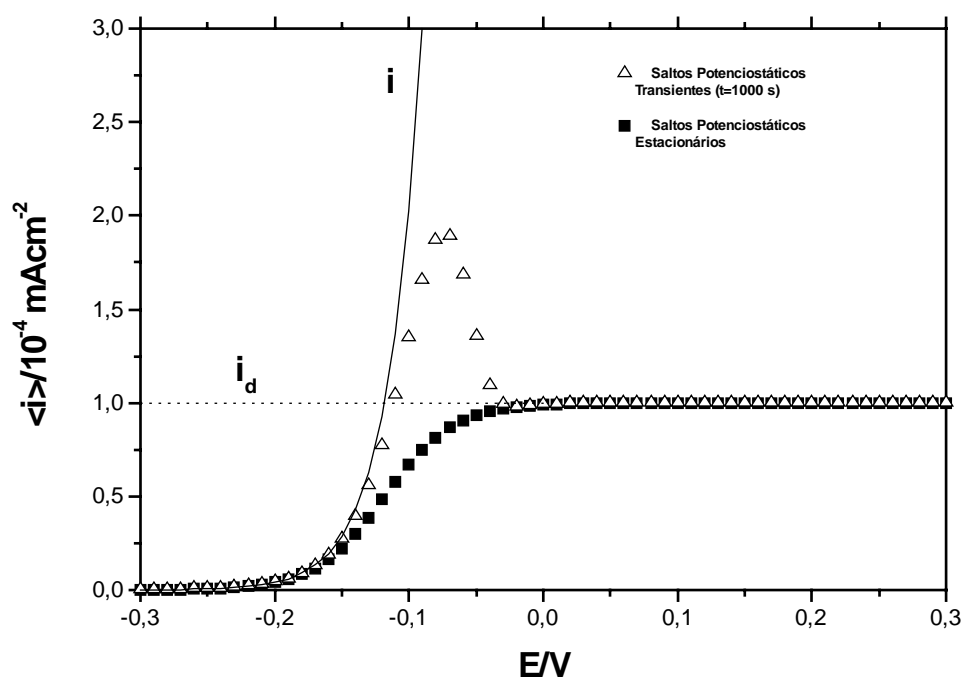


FIGURA 4.4.1. Curvas estacionária (■) e transiente (△) de $\langle i \rangle / E$ analiticamente calculadas. A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,3$ V, $\langle i \rangle_i = 10^{-7}$ mA/cm², $\theta_i = 0,8287 \cdot 10^{-3}$ e tempo de medida t igual a 10^3 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = 10^{-2}$ mA/cm², $i_d = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. As linhas cheia e pontilhada representam, respectivamente, as densidade de corrente i e i_d .

Na FIGURA 4.4.1 estão representadas uma curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (■) e uma curva transiente de $\langle i \rangle / E$ (△). A curva transiente de $\langle i \rangle / E$ é o gráfico dos saltos potencioestáticos desde um potencial inicial E_i de $-0,3$ V, que apresentam $\langle i \rangle_i = 10^{-7}$ mA/cm², $\theta_i = 0,8287 \cdot 10^{-3}$ e tempo de medida t igual a 10^3 s. Em ambas as curvas foram utilizados os mesmo valores para os parâmetros do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante (ver legenda da FIGURA 4.4.1). A FIGURA 4.4.1 mostra que a curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ ($\langle i \rangle_s / E$) tem a forma de uma onda polarográfica enquanto a curva transiente de $\langle i \rangle / E$ apresenta um pico e, para valores de potencial maiores do que aquele do pico, tende aos valores da curva $\langle i \rangle_s / E$, que correspondem a $\langle i_d \rangle$ nesta região de potencial, que é aproximadamente igual a i_d (linha pontilhada na FIGURA 4.4.1); $\langle i_d \rangle$, EQUAÇÃO (3.1.5), se aproxima de i_d em altas regiões de potencial porque θ se aproxima de 1 para altos valores de E (para verificar isto, basta calcular o limite das EQUAÇÕES (4.4.1) e (4.4.3), quando E tende a $+\infty$; o valor do limite para ambas as equações é 1). O pico na curva transiente de $\langle i \rangle / E$ deve-se ao fato de que, na EQUAÇÃO (3.1.3), com o aumento de E aumenta i , mas ao mesmo tempo aumenta θ , gerando assim a possibilidade de uma

condição de pico. O plateau nas duas curvas de $\langle i \rangle / E$ se deve ao fato de que, a altos potenciais, ao mesmo tempo na EQUAÇÃO (3. 1.3), i aumenta exponencialmente com E (linha cheia na FIGURA 3.4.1) e $(1-\theta)$ diminui com o inverso da mesma exponencial multiplicado por i_d , dando um valor constante de $\langle i \rangle$ aproximadamente igual a i_d .

Uma primeira consequência importante das curvas simuladas na FIGURA 4.4.1 é que, como se produziram um pico na curva transiente de $\langle i \rangle / E$ e uma curva do tipo onda polarográfica na curva de $\langle i \rangle_s / E$ nas simulações do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, estes fenômenos poderão produzir-se nas curvas de $\langle i \rangle / E$ experimentais. Outras duas consequências importantes das curvas simuladas na FIGURA 4.4.1 são: curvas experimentais de $\langle i \rangle / E$, apresentando pico, consideradas no estado estacionário e atribuídas como resultantes de uma transição ativa/passiva, podem ser, na verdade, curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ e não serem resultantes de uma transição ativa/passiva. Como pode ver-se, aí estão alguns dos problemas a serem discutidos na presente tese: a existência ou não de picos nas curvas experimentais de $\langle i \rangle / E$; a dúvida de que certos comportamentos que se verificam experimentalmente em curvas de $\langle i \rangle / E$ se dêem no estado estacionário ou no estado transiente; a possibilidade de ocorrência de outros comportamentos nas curvas estacionárias de $\langle i \rangle / E$, tendo em conta que não se pode ter acesso experimental a estas; a dúvida de que certos comportamentos que se verificam experimentalmente em curvas de $\langle i \rangle / E$ devam ser atribuídos à transição ativa/passiva. Um último comentário a respeito da FIGURA 4.4.1: o fato do aparecimento de um comportamento de onda estacionária para os resultados estacionários é consequência de não se ter considerado a existência de uma densidade de corrente de dissolução direta por oxidação no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante.

Na análise acima foram feitas explicações e comparações dos comportamentos das curvas estacionárias e transientes de $\langle i / E \rangle$, adiantando a discussão de alguns temas que serão tratados no capítulo 5. A idéia aqui é mostrar como este modelo simples (sob a restrição potencioestática) permite discutir tais temas, necessitando para isso poder calcular as curvas estacionárias e transientes de $\langle i \rangle / E$ sem que ocorra qualquer tipo de problema. Nas simulações com o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante e com os outros quatro modelos, quando é considerada nas simulações a restrição potencioestática não ocorre qualquer tipo de problema.

Isto já não se pode dizer das simulações com o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante sob a restrição galvanostática. Aparecem problemas relativos ao cálculo das simulações para construir as curvas estacionárias, no caso, de $E / \langle i \rangle$ e das curvas transientes de E / t , θ / t , $\langle i \rangle / t$ e $\langle i_d \rangle / t$ como será visto logo adiante. Estes problemas estão relacionados a não se considerar no mecanismo do modelo a transpassivação. Antes de apresentar os problemas que aparecem nas simulações com o modelo de uma espécie

adsorvida e dissolução constante sob restrição galvanostática, é importante descrever como são os experimentos teóricos sob esta restrição.

As simulações do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, sob restrição galvanostática, consistem em calcular analiticamente as curvas estacionárias de $\theta/\langle i \rangle_g$ e $E/\langle i \rangle_g$ (onde $\langle i \rangle_g$ é a densidade de corrente de oxidação fixa no experimento galvanostático) e em calcular analiticamente saltos de densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_g$ desde um valor inicial de $\langle i \rangle_{g,i}$, com um grau de recobrimento estacionário inicial θ_i , cujos resultados são as curvas transientes de θ/t , E/t , $\langle i_d \rangle/t$, $\langle i \rangle_g/t$ e $E/\langle i \rangle_g$ (não foram simuladas curvas transientes de $\theta/\langle i \rangle_g$). As curvas transientes de $E/\langle i \rangle_g$ foram construídas para um dado tempo de medida t . Nestas simulações são as curvas estacionárias de $E/\langle i \rangle_g$ e as curvas transientes de E/t , θ/t , $\langle i_d \rangle/t$ e $\langle i \rangle_g/t$ aquelas que interessam analisar nesta seção, sendo tomadas algumas curvas simuladas para a análise. As curvas simuladas sob restrição galvanostática para este modelo não analisadas nesta seção estão no ANEXO II. Antes de partir para a análise das curvas, é importante apresentar as expressões analíticas de θ e de E para as situações estacionárias e transientes utilizadas nas simulações e também a forma que a equação diferencial do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante tem na restrição galvanostática.

Ao ser considerada a condição galvanostática, $\langle i \rangle$ é fixada e tem valor constante igual a $\langle i \rangle_g$. Com isto, tendo em conta que $\langle i \rangle$ é definida pelas EQUAÇÕES (3.1.3) e (3.1.4), a equação diferencial do modelo, EQUAÇÃO (3.1.7), passa a ter a seguinte forma:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{q_f} \left[\langle i \rangle_g - i_d \theta \right]. \quad (4.4.5)$$

A expressão do potencial E , para poder a partir dela calculá-lo tanto na condição estacionária quanto na transiente, é obtida das EQUAÇÕES (3.1.3) e (3.1.4), tendo em conta que $\langle i \rangle$ é constante e igual a $\langle i \rangle_g$:

$$E = \frac{1}{\alpha f} \ln \left(\frac{\langle i \rangle_g}{i_0 (1-\theta)} \right). \quad (4.4.6)$$

Ao igualar a EQUAÇÃO (4.4.5) a zero, obtém-se expressão analítica do grau de recobrimento θ na condição estacionária:

$$\theta_s = \frac{\langle i \rangle_g}{i_d}. \quad (4.4.7)$$

Pela EQUAÇÃO (4.4.7) se vê que, para qualquer valor positivo de $\langle i \rangle_g$ e i_d , haverá apenas um único ponto fixo. Além disso, este ponto fixo é assintoticamente estável, pois o autovalor λ da matriz jacobiana da EQUAÇÃO (4.4.5) no ponto fixo θ_s é negativo (λ é igual a $-\frac{i_d}{q_f}$).

Substituindo esta equação na EQUAÇÃO (4.4.6), tem-se a expressão analítica para o cálculo do potencial E na condição estacionária:

$$E_s = \frac{1}{\alpha f} \ln \left(\frac{\langle i \rangle_g}{i_0 \left(1 - \frac{\langle i \rangle_g}{i_d} \right)} \right). \quad (4.4.8)$$

Nestas duas últimas expressões, podem ver-se dois dos problemas que aparecerão nas simulações: a possibilidade de que $\langle i \rangle_g$ seja maior que i_d , o que leva θ_s a um valor maior que 1; e a impossibilidade de calcular o valor do potencial para $\langle i \rangle_g$ maior que i_d , pois o argumento do logaritmo, na EQUAÇÃO (4.4.8), é negativo. Estes problemas serão discutidos com mais detalhes logo adiante, na discussão de alguns dos resultados das simulações.

A expressão analítica de θ é obtida ao encontrar a solução da EQUAÇÃO (4.4.5), a expressão de θ em função do tempo de medida t , e é:

$$\theta = \frac{1}{i_d} \left[\langle i \rangle_g - \left(\langle i \rangle_g - i_d \theta_i \right) e^{-\frac{i_d}{q_f} (t-t_i)} \right], \quad (4.4.9)$$

onde t_i é o tempo inicial (tempo a partir do qual se mede a evolução de θ), que será considerado zero. θ_i , o grau de recobrimento estacionário inicial, como já definido, é o valor de θ em t_i . Ao substituir a EQUAÇÃO (4.4.9) na EQUAÇÃO (4.4.6), obtém-se a expressão de E para a situação transiente:

$$E = \frac{1}{\alpha f} \ln \left(\frac{\langle i \rangle_g}{i_0 \left(1 - \frac{1}{i_d} \left[\langle i \rangle_g - \left(\langle i \rangle_g - i_d \theta_i \right) e^{-\frac{i_d}{q_f} (t-t_i)} \right] \right)} \right), \quad (4.4.10)$$

lembrando que t_i é considerado zero. Assim, é a partir das EQUAÇÕES (4.4.9) e (4.4.10) que são realizadas as simulações para construir as curvas transientes de θ/t e E/t e a partir da EQUAÇÃO (4.4.8) são feitas as simulações para construir as curvas estacionárias de $E/\langle i \rangle_g$.

A expressão para calcular os transientes de $\langle i_d \rangle$ é obtida ao substituir a EQUAÇÃO (4.4.9) em (3.1.5):

$$\langle i_d \rangle = \left[\langle i \rangle_g - \left(\langle i \rangle_g - i_d \theta_i \right) e^{-\frac{i_d}{q_f} (t-t_i)} \right]. \quad (4.4.11)$$

Para simular as curvas de $\langle i \rangle/t$ são utilizadas as EQUAÇÕES (3.1.3) e (3.1.4), nas quais são utilizados os valores de E e de θ obtidos nas simulações dos saltos de densidade de corrente de oxidação.

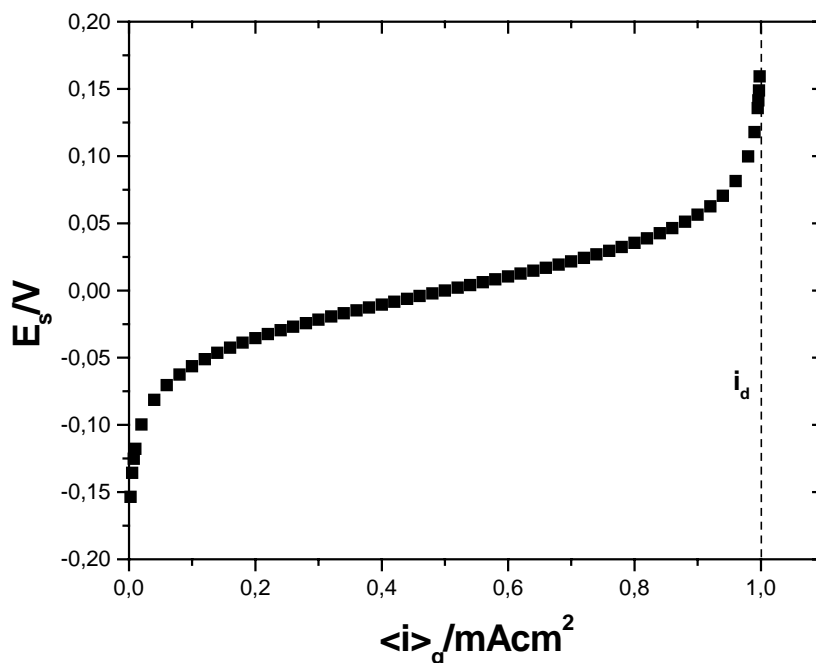


FIGURA 4.4.2. Curva estacionária de $E/\langle i \rangle_g$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Valores dos parâmetros: $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_d = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. Linha pontilhada corresponde a i_d .

Na FIGURA 4.4.2 está representada uma curva estacionária de $E/\langle i \rangle_g$. Ela apresenta o comportamento típico das curvas estacionárias de $E/\langle i \rangle_g$ para este modelo: o potencial E_s tende a $-\infty$, quando $\langle i \rangle_g$ tende a zero; e E_s tende a $+\infty$, quando $\langle i \rangle_g$ tende a i_d (linha pontilhada na FIGURA 4.4.2). O comportamento da curva de $E_s/\langle i \rangle_g$, para $\langle i \rangle_g$ tendendo a zero, deve-se a que, na EQUAÇÃO (4.4.6), $\langle i \rangle_g$ vai a zero, enquanto $(1-\theta)$ vai a 1 (já que θ_s tende a zero, o que pode ser verificado na EQUAÇÃO (4.4.7)). Já o comportamento da curva de $E_s/\langle i \rangle_g$,

para $\langle i \rangle_g$ tendendo a i_d , se deve a que, na EQUAÇÃO (4.4.6), $(1-\theta)$ tende a zero (pois θ_s tende a 1, o que pode ser verificado na EQUAÇÃO (4.4.7)), enquanto $\langle i \rangle_g$ vai a i_d . Também na curva representada na FIGURA 4.4.2 vê-se a limitação deste modelo quando são realizadas simulações sob restrição galvanostática: valores de E_s não podem ser calculados para $\langle i \rangle_g$ maior que i_d . Isto se deve a que, na EQUAÇÃO (4.4.6), $(1-\theta)$ é negativo, pois θ_s é maior do que 1, quando $\langle i \rangle_g > i_d$ (o que pode ser verificado na EQUAÇÃO (4.4.7)). Valores negativos de $(1-\theta)$ e valores maiores que 1 não têm sentido físico, já que $(1-\theta)$ e θ só podem ter valores entre zero e 1 (incluindo estes dois valores). Portanto, o modelo, sob restrição galvanostática, só funciona para valores de $\langle i \rangle_g$ entre 0 e i_d . Isto fica claro quando se comparam curvas transientes resultantes de simulações de saltos galvanostáticos (saltos de densidade de corrente de oxidação desde um valor inicial $\langle i \rangle_{g,i}$ a valores distintos de $\langle i \rangle_g$) a valores de $\langle i \rangle_g$ menores e maiores que i_d , como as representadas nas FIGURAS 4.4.3, 4.4.4, 4.4.5, 4.4.6 e 4.4.7.

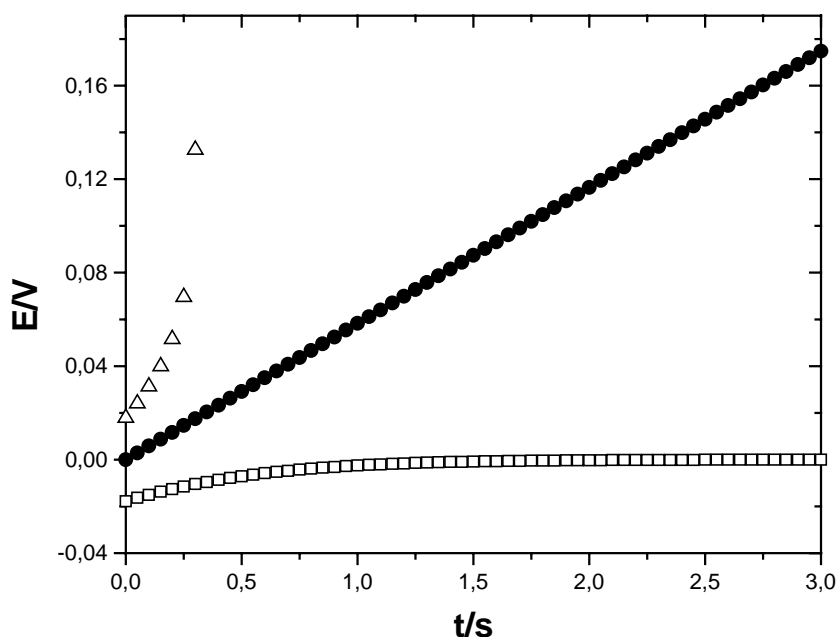


FIGURA 4.4.3. Curvas de E/t construídas a partir das simulações de saltos transientes de densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_g$ desde um valor de $\langle i \rangle_{g,i}$ de $0,0025003 \text{ mA/cm}^2$ a três valores distintos de $\langle i \rangle_g$ da curva $E_s/\langle i \rangle_g$ representada na FIGURA 4.4.2. Valores de $\langle i \rangle_g$: $0,5 \text{ mA/cm}^2$ (\square), $\langle i \rangle_g = i_d$; 1 mA/cm^2 (\bullet), $\langle i \rangle_g = i_d$; e 2 mA/cm^2 (\triangle), $\langle i \rangle_g > i_d$. Tempo de medida para cada corrida foi de 3 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Valores dos parâmetros: $i_0 = i_d = 1 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Na FIGURA 4.4.3 estão representadas curvas transientes de E/t resultantes das simulações de saltos galvanostáticos desde um valor de $\langle i \rangle_{g,i}$ de $0,0025003 \text{ mA/cm}^2$ a três valores distintos de $\langle i \rangle_g$ da curva $E_s/\langle i \rangle_g$ representada

na FIGURA 2. Os valores de $\langle i \rangle_g$ utilizados nas simulações foram $0,5 \text{ mA/cm}^2$ (\square) ($\langle i \rangle_g < i_d$), 1 mA/cm^2 (\bullet) ($\langle i \rangle_g = i_d$) e 2 mA/cm^2 (\triangle) ($\langle i \rangle_g > i_d$), e o tempo de medida para cada corrida de salto galvanostático foi de 3 s. Os valores dos demais parâmetros do modelo são os mesmos utilizados na simulação da curva de $E_s/\langle i \rangle_g$ na FIGURA 4.4.2. A discussão de cada uma das curvas será feita separadamente. No caso das curvas de E/t para $\langle i \rangle_g$ de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ e $\langle i \rangle_g$ de 2 mA/cm^2 , as duas situações de interesse, a análise destas serão acompanhadas pela discussão das curvas de $\langle i_d \rangle/t$, $\langle i \rangle/t$ e θ/t , as quais ajudarão a entender porque num caso o modelo funciona e no outro não.

A curva transiente de E/t para $\langle i \rangle_g$ igual a $0,5 \text{ mA/cm}^2$ (\square) se aproxima assintoticamente do valor estacionário do potencial. Isto ocorre porque o modelo nesta condição vai assintoticamente a um θ_s menor do que 1, havendo sempre uma fração de área não recoberta. O fato de θ_s ser um valor menor que 1, para a condição $\langle i \rangle_g < i_d$, é facilmente verificado na EQUAÇÃO (4.4.7); quanto a θ_s ser assintoticamente estável, já foi mostrado anteriormente que o autovalor da matriz jacobiana da EQUAÇÃO (4.4.8) é negativo, não importando qual é a relação entre $\langle i \rangle_g$ e i_d .

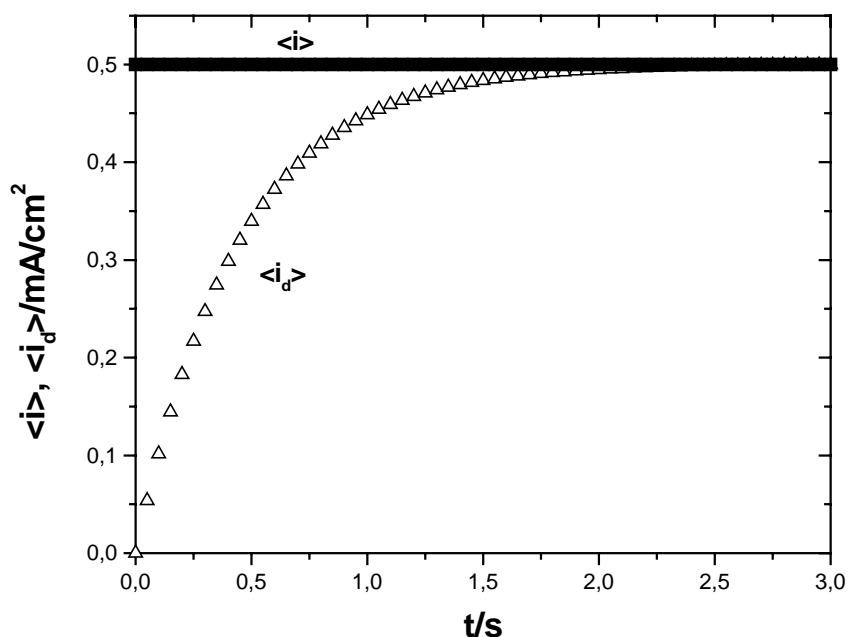


FIGURA 4.4.4. Curvas transientes de $\langle i_d \rangle/t$ e $\langle i \rangle/t$ construídas a partir da simulação de um salto transiente de densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_g$ desde um valor de $\langle i \rangle_{g,i}$ de $0,0025003 \text{ mA/cm}^2$ ao valor $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Tempo de medida para cada corrida foi de 3 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = i_d = 1 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Além do comportamento da curva transiente de E/t para $\langle i \rangle_g$ igual a $0,5 \text{ mA/cm}^2$ (\square) (FIGURA 4.4.3), é importante observar como se comportam as curvas transientes das outras variáveis nas simulações do salto galvanostático a $\langle i \rangle_g$ de $0,5 \text{ mA/cm}^2$, para verificar se de fato o modelo funciona, sob a condição

em que ele está sendo simulado. Na FIGURA 4.4.4, estão representadas as curvas transientes de $\langle i_d \rangle / t$ e $\langle i \rangle / t$ resultantes de simulações do salto galvanostático à $\langle i \rangle_g$ de $0,5 \text{ mA/cm}^2$, e, na FIGURA 4.4.5, está representada a curva transiente de θ / t , também resultante da simulação do salto galvanostático à $\langle i \rangle_g$ de $0,5 \text{ mA/cm}^2$. A curva de $\langle i \rangle / t$ (■) é simulada a partir das EQUAÇÕES (3.1.3) e (3.1.4), utilizando os valores de E e de θ obtidos nas simulações dos saltos de densidade de corrente de oxidação. Por ser uma simulação sob restrição galvanostática, $\langle i \rangle$ é constante, tendo o valor de $\langle i \rangle_g$, e, portanto, a curva de $\langle i \rangle / t$ resultante da simulação, para mostrar que o modelo funciona, deve ter valor constante, igual a $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Já a curva de $\langle i_d \rangle / t$ (Δ), cuja simulação é realizada a partir dos valores de θ obtidos nas simulações dos saltos de densidade de corrente de oxidação, deve atingir um valor estacionário igual a $\langle i \rangle_g$, pois no estado estacionário as densidades de corrente de oxidação e de dissolução do óxido metálico são iguais (o que poder verificado na EQUAÇÃO (3.1.6)). Na FIGURA 4.4.4, são exatamente esses os comportamentos das curvas de $\langle i \rangle / t$ e $\langle i_d \rangle / t$ representadas nela.

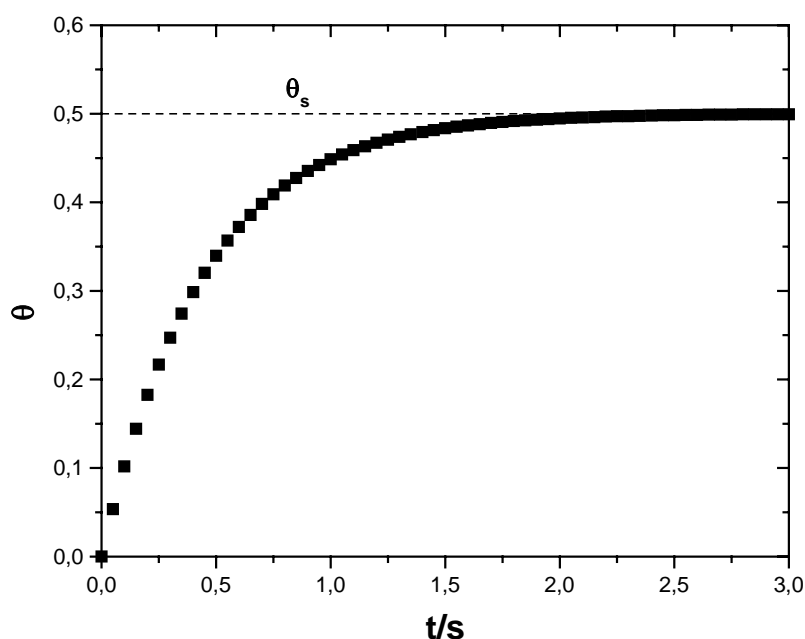


FIGURA 4.4.5. Curva de θ / t construída a partir da simulação de um salto transiente de densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_g$ desde um valor de $\langle i \rangle_{g,i}$ de $0,0025003 \text{ mA/cm}^2$ ao valor $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Tempo de medida para cada corrida foi de 3 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = i_d = 1 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

A curva de θ / t deve tender a um θ_s menor do que 1, pois, como já foi colocado, quando $\langle i \rangle_g < i_d$, θ_s é menor que 1 (como pode ser verificado na EQUAÇÃO (4.4.7)), restando uma área não recoberta. A curva simulada, representada na FIGURA 4.4.5, mostra exatamente este comportamento. Assim, os resultados de simulações de salto galvanostático com um valor de $\langle i \rangle_g$ entre

0 e i_d , mostram que o modelo funciona. Isto não ocorrerá nas simulações com $\langle i \rangle_g = 2,0 \text{ mA/cm}^2$, como será visto mais adiante.

A curva transiente de E/t para $\langle i \rangle_g$ igual a 1 mA/cm^2 (●), o caso em que $\langle i \rangle_g$ é igual a i_d , na FIGURA 4.4.3, tende a $+\infty$. Isto ocorre porque θ tende a 1, o valor de θ_s quando $\langle i \rangle_g = i_d$ (o que pode ser verificado na EQUAÇÃO (4.4.7)), valor só atingido a tempo infinito porque, como já mostrado, θ_s é um ponto fixo assintoticamente estável. O comportamento desta curva transiente de E/t se deve a que, na EQUAÇÃO (4.4.6), $(1-\theta)$, vai a zero (θ_s é igual 1). Foram realizadas simulações para construir as curvas transientes das outras variáveis do modelo ($\langle i \rangle$, $\langle i_d \rangle$ e θ) que mostraram que o modelo de fato funciona para esta condição. Por estas curvas se comportarem como as construídas para o caso anterior, pois a única diferença desta condição para a outra é que a curva de E/t vai a um valor infinito, elas não serão apresentadas neste capítulo (estão presentes no ANEXO II).

A curva transiente de E/t para $\langle i \rangle_g$ igual a 2 mA/cm^2 já tem um comportamento bem distinto das outras duas condições na FIGURA 4.4.3. Depois de um certo tempo (menor que 3 s), a curva de E/t vai a $+\infty$. Isto ocorre porque, nesta condição, o valor igual a 1 é atingido por θ num tempo finito e é ultrapassado tendendo a um valor estacionário maior que 1.

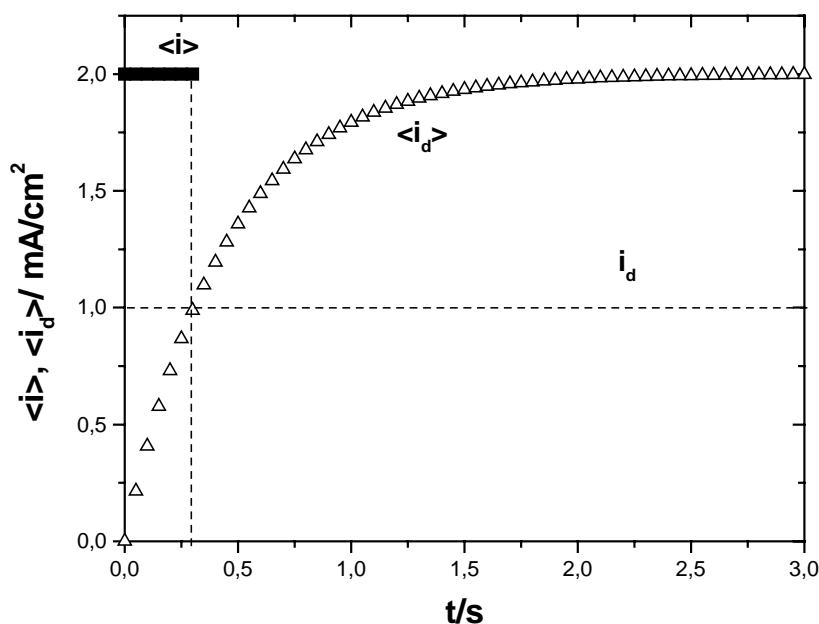


FIGURA 4.4.6. Curvas transientes de $\langle i_d \rangle/t$ e $\langle i \rangle/t$ construídas a partir da simulação de um salto transiente de densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_g$ desde um valor de $\langle i \rangle_{g,i}$ de $0,0025003 \text{ mA/cm}^2$ ao valor 2 mA/cm^2 . Tempo de medida para cada corrida foi de 3 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = i_d = 1 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Nas FIGURAS 4.4.6 e 4.4.7 estão representadas as curvas de $\langle i \rangle/t$, $\langle i_d \rangle/t$ e θ/t resultantes das simulações para esta condição. E, como se pode ver, na

FIGURA 4.4.6, onde estão representadas as curvas de $\langle i \rangle / t$ (■) e $\langle i_d \rangle / t$ (△), $\langle i_d \rangle$ tende ao valor de $\langle i \rangle_g$ mas $\langle i \rangle$ não se mantém com o valor de $\langle i \rangle_g$, como ocorrido na condição em que $\langle i \rangle_g$ era igual a $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Ou seja, o modelo pára de funcionar, como ocorre na curva de E/t . Na FIGURA 4.4.7, está representada a curva de θ/t para esta condição, e observa-se nela que depois de um certo tempo (menor que 3 s) a curva atinge o valor 1 e então tende a 2 (o que, como já foi discutido, não tem sentido físico). Isto significa que depois de um certo tempo não há área não recoberta. E este resultado da curva de θ/t está de acordo com o valor de θ_s quando $\langle i \rangle_g > i_d$. Com os resultados de simulação para as variáveis do modelo para esta condição, verifica-se que o modelo pára de funcionar quando $\langle i \rangle_g$ é maior que i_d .

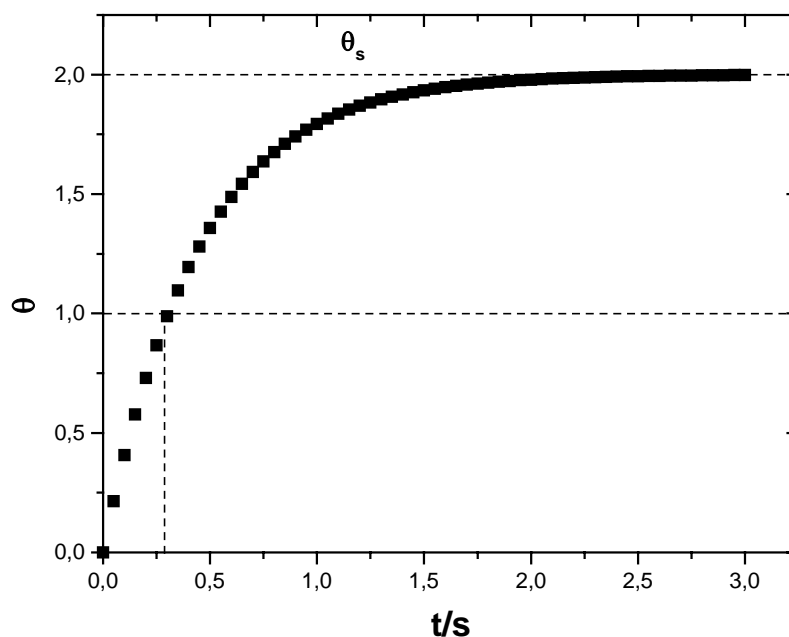


FIGURA 4.4.7. Curva de θ/t construída a partir da simulação de um salto transiente de densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_g$ desde um valor de $\langle i \rangle_{g,i}$ de $0,0025003 \text{ mA/cm}^2$ ao valor $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Tempo de medida para cada corrida foi de 3 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = i_d = 1 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

A limitação do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante do óxido (sob restrição galvanostática) de não poder calcular valores de E_s , para valores de $\langle i \rangle_g$ maiores que i_d , implica a impossibilidade de usar este modelo para simulações com o objetivo de estudar a ocorrência de descontinuidades nas curvas $E/\langle i \rangle_g$, um dos temas principais da presente tese. Tal limitação só pode ser superada ao considerar no mecanismo deste modelo a transpassivação. Resultados de simulações de um modelo em que se considera a transpassivação estão no ANEXO II. As curvas estacionárias não mais apresentam problemas com valores de $\langle i \rangle_g$ maiores que i_d , mas os transientes apresentam problemas. Como na presente tese não há interesse de estudar modelos que apresentem

transpassivação (respeitando a idéia de estudar modelos simples), e em função dos problemas apresentados na simulação sob restrição galvanostática com o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, decidiu-se não estudar os modelos através de simulações sob restrição galvanostática.

Nas simulações do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante do óxido sob restrição voltamétrica, cada simulação consistiu em calcular (a partir de um potencial inicial E_i , com um grau de recobrimento estacionário inicial θ_i e uma densidade de corrente de oxidação estacionária inicial $\langle i \rangle_i$) θ para uma voltametria a velocidade de varredura de potencial constante, resolvendo numericamente a EQUAÇÃO (3.1.7). Também as simulações podem ser cálculos a partir de expressões analíticas, mas utilizando os valores de θ encontrados numericamente, para construir curvas de θ/t , $\langle i \rangle/E$, $\langle i \rangle/t$ e θ/E . Serão apresentadas aqui algumas curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ e θ/E . As curvas simuladas sob restrição voltamétrica para este modelo não analisadas nesta seção estão ANEXO III. Aliás, todas as curvas resultantes das simulações sob restrição voltamétrica são transientes. E este é o problema das simulações sob restrição voltamétrica. Na presente tese, é fundamental calcular curvas estacionárias para compará-las com curvas transientes e discutir a possibilidade de um dado comportamento atribuído a curvas estacionárias, na verdade, ser um comportamento de um transiente, como será visto no capítulo 5.

A equação diferencial do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante sob restrição voltamétrica tem a seguinte forma:

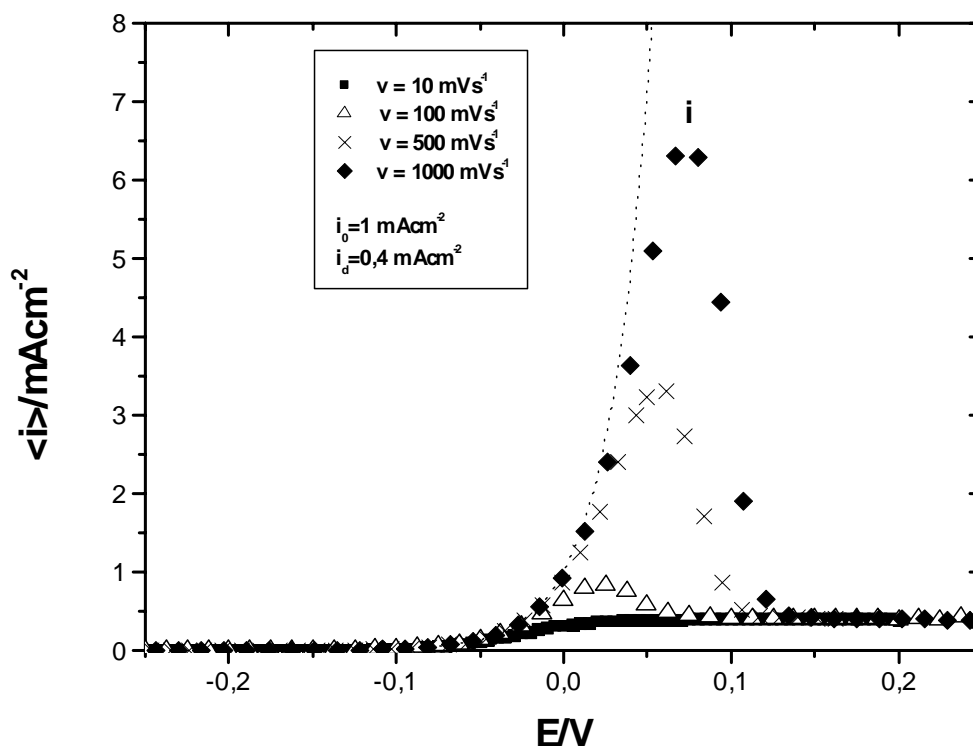
$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{q_f} \left[i_0 e^{\alpha f (E_i + vt)} (1 - \theta) - i_d \theta \right], \quad (4.4.12)$$

onde v é a velocidade de varredura do potencial. Como se vê, na EQUAÇÃO (4.4.12), o potencial varia linearmente com o tempo de medida t desde um potencial inicial E_i . Distintamente das outras duas equações diferenciais nas restrições anteriores, esta é uma equação diferencial não-autônoma e cuja solução foi encontrada numericamente. O valor de θ ao qual tende o modelo é sempre 1, a tempo infinito, e, por isso, não é possível construir curvas estacionárias das variáveis do modelo. Só é possível construir curvas transientes sob esta restrição. As curvas de $\langle i \rangle/E$ são construídas a partir do cálculo das EQUAÇÕES (3.1.3) e (3.1.4), utilizando os valores de θ numericamente calculados.

Na FIGURA 4.4.8, estão representadas curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ resultantes de simulações de voltametrias para diferentes valores de v , partindo de uma E_i de $-0,5$ V, com θ_i de $8,49567 \cdot 10^{-9}$ e $\langle i \rangle_i$ de $3,39827 \cdot 10^{-9}$ mA/cm². Os valores de v utilizados nas simulações são: 10 mV/s (■), 100 mV/s (▽), 500 mV/s (×) e 1000 mV/s (◇). A curva transiente de $\langle i \rangle/E$ para v de 10 mV/s tem

quase a forma de uma onda polarográfica enquanto as curvas para as demais velocidades de varredura do potencial apresentam um pico. É a condição transiente da voltametria que faz aparecer um pico. Isto se traduz da seguinte forma na EQUAÇÃO (3.1.3): conforme se aumenta a velocidade de varredura do potencial v , aumenta cada vez mais o peso do aumento de i com o potencial E (linha cheia na FIGURA 4.4.8) e retarda-se em potencial a diminuição de $(1-\theta)$, que passa a pesar mais a valores cada vez maiores de E .

FIGURA 4.4.8. Curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ construídas a partir de simulações de voltametrias para diferentes valores de v , partindo de uma E_i de $-0,5$ V, com



$\theta_i = 8,49567 \cdot 10^{-9}$ e $\langle i \rangle_i = 3,39827 \cdot 10^{-9} \text{ mA/cm}^2$. Os valores de v utilizados nas simulações são: 10 mV/s (■), 100 mV/s (△), 500 mV/s (×) e 1000 mV/s (◆). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros são: $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_d = 0,4 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

O comportamento de i é fácil de visualizar a partir da EQUAÇÃO (3.1.4). Já o comportamento de $(1-\theta)$ é um pouco mais complicado de explicar. Ele pode ser entendido a partir das curvas transientes de θ/E correspondentes às curvas de $\langle i \rangle / E$ na FIGURA 4.4.8, apresentadas na FIGURA 4.4.9.

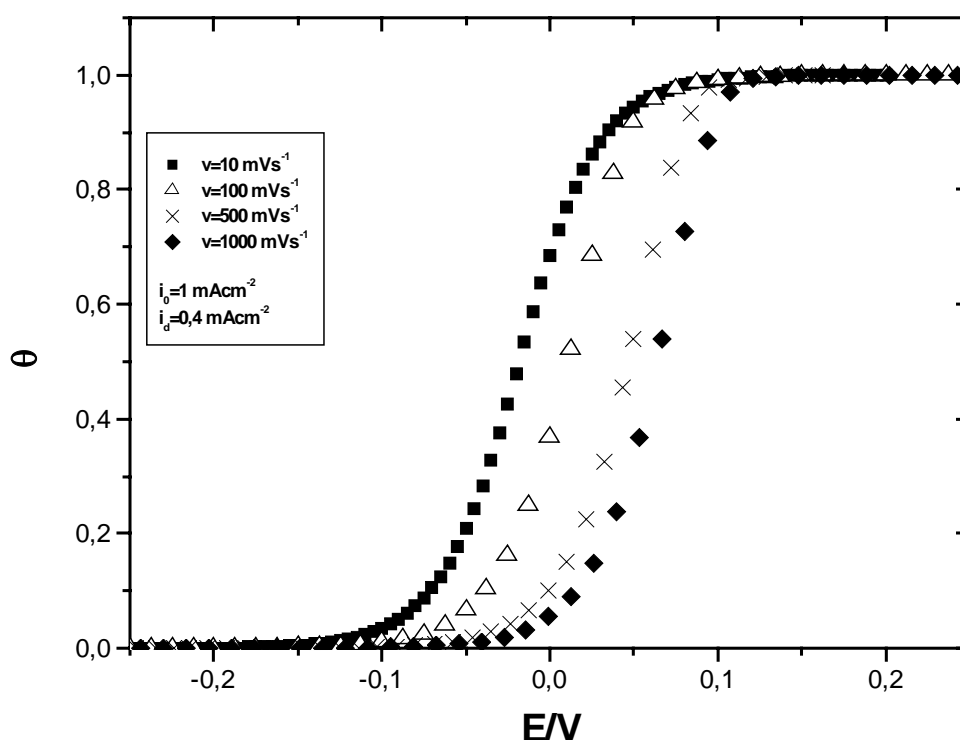


FIGURA 4.4.9. Curvas transientes de θ/E construídas a partir de simulações de voltametrias para diferentes valores de v , partindo de uma E_i de $-0,5$ V, com $\theta_i = 8,49567 \cdot 10^{-9}$ e $\langle i \rangle_i = 3,39827 \cdot 10^{-9}$ mA/cm². Os valores de v utilizados nas simulações são: 10 mV/s (■), 100 mV/s (△), 500 mV/s (×) e 1000 mV/s (◆). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros são: $i_0 = 1$ mA/cm², $i_d = 0,4$ mA/cm², $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ$ K.

Verifica-se na FIGURA 4.4.9 que, conforme v aumenta, as curvas de θ/E deslocam-se para maiores E . A maior velocidade de varredura do potencial implica em menos tempo para passar carga elétrica. Portanto, para um mesmo potencial, há menor quantidade de carga elétrica passada. Com isto, há menor quantidade de óxido metálico produzido e, portanto, menor grau de recobrimento, o que implica numa maior área não recoberta para um mesmo valor de potencial. É este comportamento das curvas de θ/E que também explica o aumento do valor de pico (a corrente de pico maior, maior área não recoberta) e o deslocamento para a direita dos picos (quando v aumenta, a área não recoberta só passa a pesar a partir de valores maiores de E), conforme v aumenta. A ocorrência da curva transiente de $\langle i \rangle/E$ apresentando a forma de uma quase onda polarográfica se deve à baixa velocidade de varredura do potencial v (10 mV/s). O plateau nas curvas de $\langle i \rangle/E$ apresentadas na FIGURA 3.4.8 se devem ao fato de que, a altos potenciais, ao mesmo tempo na EQUAÇÃO (3.3.3), i aumenta exponencialmente com E (linha cheia na FIGURA 3.4.8) e $(1-\theta)$ diminui com o inverso da mesma exponencial, dando um

valor constante de $\langle i \rangle$, que corresponde à densidade de corrente de dissolução do óxido metálico. Da mesma forma que na restrição potencioestática, se um experimento real segue este modelo, nesta região de potencial, é possível que cresça um pite no eletrodo.

O ponto mais importante destas simulações é que elas mostram que curvas experimentais voltamétricas de $\langle i \rangle/E$, apresentando pico podem também corresponder a um processo de formação de filme inibido por este mesmo processo e não a uma transição ativa/passiva, pois no modelo de analisado não existe dissolução ativa.

Apesar desses resultados interessantes, decidiu-se não realizar simulações sob restrição voltamétrica com os demais modelos porque, devido à sua condição transiente, não permitir cálculos para construir curvas na condição estacionária, fundamental, como já colocado, para discutir a possibilidade de que um dado comportamento atribuído a curvas estacionárias, na verdade, é um comportamento de um transiente.

4.5. SIMULAÇÕES DOS MODELOS ESTUDADOS.

Nesta seção será descrito como foram realizadas as simulações sob restrição potencioestática para os modelos estudados na presente tese, com exceção das simulações do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante.

No modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, as simulações consistiram em calcular analiticamente as curvas estacionárias de θ_M/E , θ_{MO}/E e $\langle i \rangle/E$, a partir das EQUAÇÕES (3.2.5), (3.2.5), (5.2.2.1) e (5.2.2.2), e calcular também analiticamente saltos transientes de potencial desde um potencial inicial E_i , com graus de recobrimento estacionários iniciais $\theta_{M,i}$ e $\theta_{MO,i}$ e uma densidade de corrente de oxidação estacionária inicial $\langle i \rangle_i$, que resultaram em curvas transientes de θ_M/t , θ_{MO}/t , $\langle i \rangle/t$, θ_M/E e θ_{MO}/E e $\langle i \rangle/E$. As curvas transientes de θ_M/E , θ_{MO}/E e $\langle i \rangle/E$ foram construídas para um dado tempo de medida t . A solução das equações diferenciais do modelo, EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.2.13), está no ANEXO IV.

No modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, as simulações consistiram em calcular analiticamente as curvas estacionárias de θ/E e $\langle i \rangle/E$, usando as EQUAÇÕES (3.1.3), (3.1.4) e (5.2.3.1), e calcular numericamente os saltos transientes de potencial desde um potencial inicial E_i com um grau de recobrimento estacionário inicial θ_i e uma densidade de corrente de oxidação inicial $\langle i \rangle_i$, que resultaram em curvas transientes de θ/t , $\langle i \rangle/t$, θ/E e $\langle i \rangle/E$. As curvas transientes de θ/E e $\langle i \rangle/E$ foram construídas para um dado tempo de medida t . Os saltos transientes de potencial consistiam na resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2).

No modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, as simulações foram realizadas da mesma forma que no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, com a exceção de que os saltos transientes de potencial eram calculados numericamente, e resultaram em curvas transientes de θ_M/t , θ_{MO}/t , $\langle i \rangle/t$, θ_M/E e θ_{MO}/E e $\langle i \rangle/E$. As curvas transientes de θ_M/E , θ_{MO}/E e $\langle i \rangle/E$ foram construídas para um dado tempo de medida t (no salto transiente). Os saltos transientes de potencial consistiam na resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2).

Para finalizar esta seção, é interessante citar um aspecto a respeito das simulações do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante: a ocorrência de oscilações na curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ devido a artefatos do cálculo. A discussão a respeito deste problema está no ANEXO V.

4.6. MATERIAIS UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES.

Na presente tese, foram simuladas curvas de densidade de corrente/potencial e grau de recobrimento/potencial tanto para situações estacionárias quanto para situações transientes. Também foram simuladas curvas de grau de recobrimento/tempo, densidade de corrente/tempo, trajetórias no espaço das fases (todas estas curvas correspondem a transientes). Para a simulação destas curvas nas situações transientes, para os casos em que se exigia solução numérica das equações diferenciais dos modelos, o aplicativo Maple V versão 4 foi utilizado, sendo o método numérico o método de Runge-Kutta, e nos casos em que havia solução analítica foi utilizado o aplicativo ORIGIN 4.1. Para a construção das curvas simuladas numericamente em condição transiente – com exceção das curvas de grau de recobrimento/tempo e trajetórias no espaço das fases, construídas a partir do próprio aplicativo Maple V versão 4 -, foi utilizado o aplicativo ORIGIN 4.1. Para as simulações (no sentido de construção das curvas de densidade de corrente/potencial e grau de recobrimento/potencial) na condição estacionária, foi também utilizado o aplicativo ORIGIN 4.1.

Todas estas simulações foram executadas nos microcomputadores PC das linhas PENTIUM 100 MHz e PENTIUM 200 MHz.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados de simulações de curvas transientes e estacionárias de grau de recobrimento/potencial e de densidade de corrente/potencial de cada um dos modelos estudados. Em particular, será dada grande atenção ao comportamento das curvas estacionárias e transientes para longo tempo de medida simuladas nas zonas de monoestabilidade (regiões do espaço dos parâmetros de um modelo onde há um ponto fixo assintoticamente estável para cada ponto destas regiões) e zonas de biestabilidade (regiões do espaço dos parâmetros onde há três pontos fixos - dois assintoticamente estáveis e um instável - para cada ponto destas regiões). A determinação destas zonas também será apresentada e discutida.

Antes de iniciar a apresentação e a análise dos resultados, será apresentada uma discussão sobre o motivo de utilizar as simulações para estudar os problemas a serem tratados na presente tese.

Na seção 4.4, um dos problemas discutidos foi a necessidade dos modelos a serem simulados sob uma determinada restrição gerarem curvas transientes e estacionárias de densidade de corrente/potencial que pudessem ser comparadas. Isto se deve ao fato de que dois dos problemas a serem tratados na presente tese são a existência de picos ou descontinuidades nas curvas experimentais de i/E em processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes e quando estes picos ou descontinuidades são o resultado de medidas realizadas em condições transientes e não em condições estacionárias. Estes dois problemas, por sua vez, estão ligados a dois temas fundamentais: a idéia de que todas as medidas experimentais são não-estacionárias, ou seja, são realizadas em condições transientes, e a impossibilidade de demonstrar experimentalmente que um sistema está num estado estacionário. Para esclarecer o motivo do uso das simulações dos modelos estudados na presente tese para enfrentar estes problemas, e outros presentes aqui, e para poder entender a interpretação dos resultados obtidos nestas simulações, é importante saber como tais problemas estão relacionados a estes dois temas. E isto passa pela discussão dos significados de estado estacionário e de estado transiente.

Do ponto de vista da dinâmica química (mais especificamente de um ponto de vista teórico), um processo de oxidação de um eletrodo metálico com formação de um filme é um sistema aberto. Seu espaço das fases (as concentrações de reagentes e produtos) pode ter pontos fixos (atratores, fontes, pontos de sela ou centros) ou ciclos limites. Seus atratores (pontos fixos assintoticamente estáveis) são estados estacionários e as trajetórias que levam a estes atratores são transientes. Os estados estacionários se caracterizam pela

existência de um fluxo constante que produz algum tipo de gradiente estacionário, fazendo com que algumas variáveis possam permanecer constantes em cada posição no sistema, mesmo quando seus valores são diferentes de uma posição a outra. Já durante o transiente, todas as variáveis do sistema, e até seus parâmetros podem variar.

Devido à origem matemática desta visão sobre os sistemas dinâmicos químicos (SCOTT, 1994) ser relativamente recente, há poucos textos que discutem as relações entre os fatos experimentais e teóricos no campo da dinâmica química relacionado com o par estado estacionário/estado transiente. Problemas a respeito da impossibilidade de demonstrar experimentalmente que um sistema está num estado estacionário, de como determinar que há uma descontinuidade numa curva experimental e não é um resultado de uma medida transiente, etc., não têm sido bastante discutidos na literatura.

Os problemas aparecem quando há interesse na relação entre os pontos de vista teóricos e experimentais, tendo em conta que talvez todas as nossas medidas experimentais sejam medidas transientes. Considerando os sistemas experimentais estacionários, muitos deles, quando o tempo de medida dos experimentos se torna de ordem muito grande, apresentam uma evolução detectável. Portanto, eles não estão realmente num estado estacionário. Diversas vezes, há condições experimentais que produzem tal problema. No caso de um processo de oxidação de um eletrodo metálico com formação de filmes (a transição ativa/passiva, por exemplo) o eletrodo sob dissolução ativa e mesmo a solução na qual o eletrodo está imerso são muito afetados pelo processo de dissolução (pode haver, por exemplo, a formação de frestas no eletrodo e o aparecimento de pites), obrigando a não estender o experimento para tempos muito longos.

A introdução de uma idéia qualitativa de estados quase-estacionários tenta resolver este problema. Considera-se o sistema sob análise estacionário para uma curta escala de tempo, mas não há proposições para tempos mais longos. Isto introduz, de um ponto de vista teórico, confusões entre estados transientes e estacionários. Essas confusões aumentam pelo fato dos matemáticos, em geral, não usarem o conceito de estados transientes, mas os conceitos de soluções ou trajetórias (ou mesmo órbitas) (GUCKENHEIMER & HOLMES, 1983).

Quando a partir dessas idéias, nos movemos para os fenômenos envolvendo processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes, os problemas aumentam. Os resultados quantitativos dependem da forma como os valores experimentais são obtidos. Medidas galvanostáticas e potenciostáticas não precisam dar resultados equivalentes. Experimentos voltamétricos são intrinsecamente medidas transientes. Algumas vezes, medidas potenciostáticas são consideradas como resultados quase-estacionários, mas para as medidas galvanostáticas isto é mais difícil. Mesmo de um ponto de vista teórico, para modelar processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes sob restrição potenciostática, não é necessário introduzir a

transpassivação ou a reação de evolução de oxigênio, mas isto não é possível de ser feito para um modelo sob restrição galvanostática (como visto na seção 4.4). Todos esses aspectos complicam as simulações e as interpretações que podem ser feitas para experimentos reais (com tempos experimentais limitados).

Tudo isto vem do fato de que estar sob estado estacionário, de um ponto de vista teórico, significa ter ou um sistema com equações diferenciais autônomas com pontos fixos estáveis ou equações diferenciais não-autônomas apresentando, pelo menos, alguns pontos fixos que não dependam do tempo, mesmo quando o campo vetorial ao redor deles possa variar com o tempo. Porém, o problema, de um ponto de vista de um procedimento experimental real, é que ninguém sabe inicialmente a qual tipo de sistema os experimentos pertencem nem mesmo se eles aparecem como estacionários. O sistema pode apresentar tempos de relaxação de alguns de seus fenômenos bem maiores do que os tempos de medida. Isto é o que faz que experimentalmente não seja possível demonstrar experimentalmente que um sistema está sob condição estacionária. Então, as medidas da literatura de um ponto de vista fundamental podem ser não-estacionárias, e, por exemplo, no caso do fenômeno da transição ativa/passiva, os picos, histereses ou descontinuidades observados podem ser o resultado das condições de medida experimentais em situações não-estacionárias. Como avançar neste problema? O que se propõe na presente tese é o estudo por simulações de modelos teóricos simples, coerentes do ponto de vista físico. Se estes modelos simples, onde as condições estacionárias são acessíveis, dão origem em suas simulações a picos, histereses ou descontinuidades, tais comportamentos poderão existir na realidade. Para isto, foram usados os modelos apresentados no capítulo 3. As simulações dos modelos foram realizadas sob restrição potenciostática, exceto o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante (utilizado para discutir os problemas das simulações sob as restrições galvanostática e voltamétrica).

5.1. ESTADOS TRANSIENTES NOS MODELOS ESTUDADOS.

Nesta seção, serão apresentados e discutidos alguns resultados de simulações realizadas com os modelos estudados relativos aos transientes destes, mais especificamente as curvas transientes de densidade de corrente/potencial (i/E) do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento e do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Aqui as curvas transientes de i/E foram construídas com tempos de medida que são menores que os tempos de relaxação de cada modelo, de forma que os valores de i calculados correspondem aos de uma situação não estacionária.

Na seção 4.4, foi adiantada a discussão sobre o comportamento da curva transiente de i/E resultante da simulação de saltos potencioestáticos com o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante (FIGURA 3.4.1) e verificou-se que ela apresentava um pico enquanto a curva estacionária tinha a forma de uma onda polarográfica. A ocorrência de pico nas condições transientes deste modelo mostra que as curvas experimentais de i/E podem apresentar picos, sendo que tal fenômeno pode ser o resultado de medidas em condição transiente. Além disso, certas curvas experimentais de i/E , que apresentam pico e que são atribuídas à transição ativa/passiva, podem dever-se a outros fenômenos.

Também nas curvas transientes de i/E que resultam das simulações dos outros três modelos, representadas nas FIGURAS 5.1.1, 5.1.4 e 5.1.5, há o aparecimento de um pico e de um plateau na região de potenciais maiores que aquele do pico. Mas há diferenças em relação ao modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, como se verá adiante.

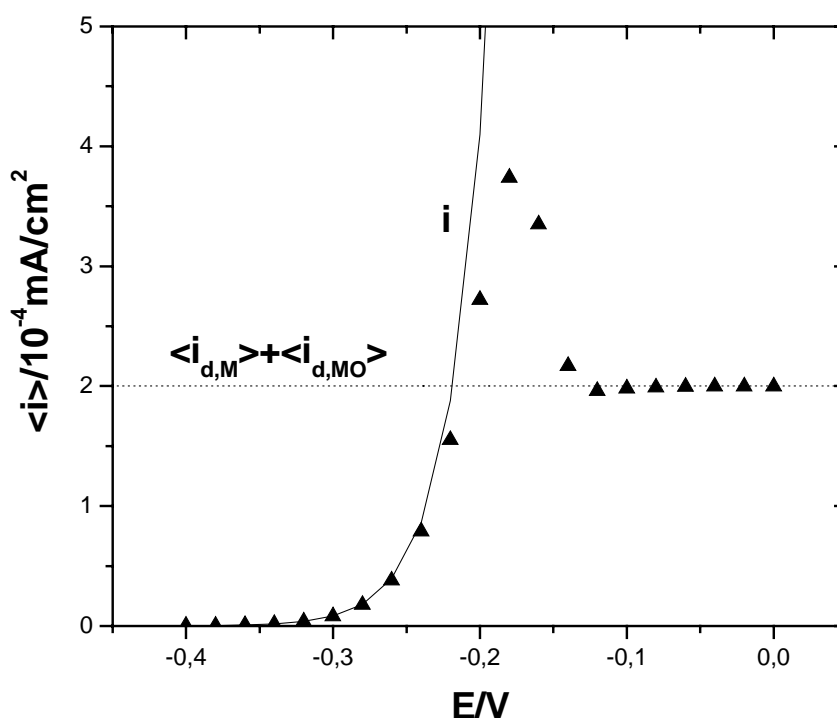


FIGURA 5.1.1. Curva transiente (▲) de $\langle i \rangle / E$ analiticamente calculada. A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i de -0,4 V, $\langle i \rangle_i = 1,677 \cdot 10^{-7}$ mA/cm², $\theta_{M,i} = 0,838710^{-7}$, $\theta_{MO,i} = 0,8387 \cdot 10^{-3}$, e tempo de medida t igual a 10^3 s. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = 1$ mA/cm², $i_p = 1$ mA/cm², $i_{d,M} = 1$ mA/cm², $i_{d,MO} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. A linha cheia representa a densidade de corrente i e a linha pontilhada representa a soma das densidades de corrente $\langle i_{d,M} \rangle$ e $\langle i_{d,MO} \rangle$ na condição estacionária.

A FIGURA 5.1.1 apresenta uma curva transiente de $\langle i \rangle / E$ (▲) do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. A ocorrência do pico na curva transiente de $\langle i \rangle / E$ no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante se deve a que, na EQUAÇÃO (3.2.5), conforme aumenta E , há o aumento da densidade de corrente i (linha cheia na FIGURA 5.1.1), mas a área não recoberta $(1 - \theta_M - \theta_{MO})$ diminui (como mostra a curva transiente de $(1 - \theta_M - \theta_{MO}) / E$ (■) na FIGURA 5.1.2, correspondente à curva transiente de $\langle i \rangle / E$ na FIGURA 5.1.1). Aqui a diferença para o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, é que a área recoberta tem duas espécies adsorvidas, o cátion metálico $M^{2+}(\text{ads})$ e o óxido metálico, sendo que foram escolhidos valores altos de i_p e $i_{d,M}$ e um valor baixo de $i_{d,MO}$ para que θ_M tivesse valores baixos nas simulações, como ilustra a curva transiente de θ_M / E na FIGURA 5.1.3, correspondente à curva transiente de $\langle i \rangle / E$ na FIGURA 5.1.1.

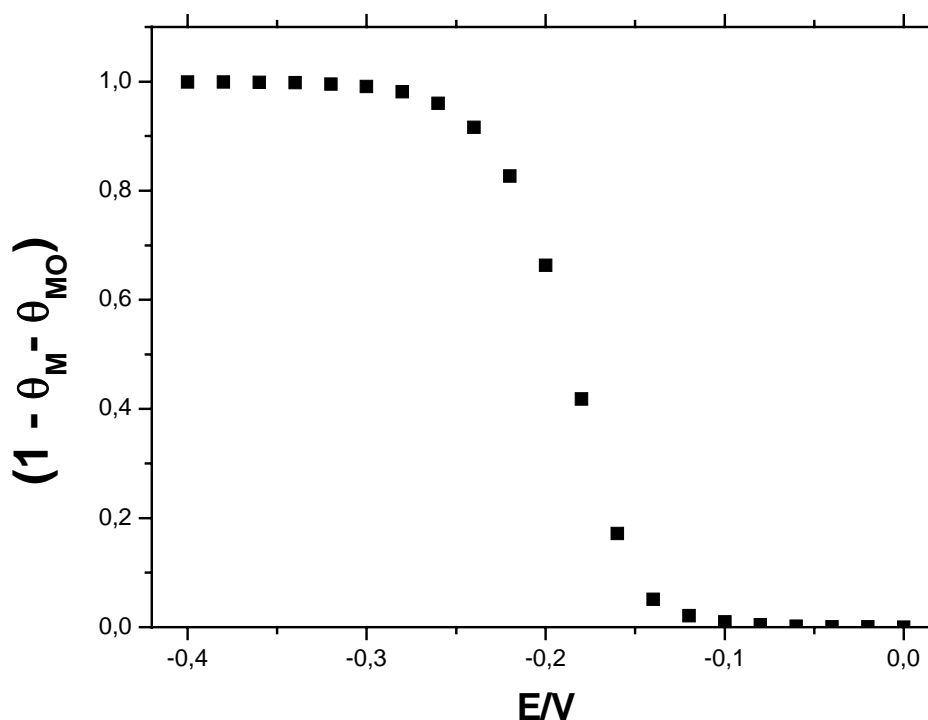


FIGURA 5.1.2. Curva transiente de $(1 - \theta_M - \theta_{MO})/E$ (■). Esta curva transiente foi calculada a partir dos resultados das simulações de saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,4$ V, $\langle i \rangle_i = 1,677 \cdot 10^{-7}$ mA/cm², $\theta_{M,i} = 0,8387 \cdot 10^{-7}$, $\theta_{MO,i} = 0,8387 \cdot 10^{-3}$, e tempo de medida t igual a 10^3 s. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = 1$ mA/cm², $i_p = 1$ mA/cm², $i_{d,M} = 1$ mA/cm², $i_{d,MO} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K.

O plateau na curva transiente de $\langle i \rangle/E$ da FIGURA 5.1.1 ocorre porque, na EQUAÇÃO (3.2.5), naquela região do potencial, a densidade de corrente i aumenta exponencialmente com o potencial e a área não recoberta $(1 - \theta_M - \theta_{MO})$ varia com a inversa da mesma exponencial, dando um valor constante de $\langle i \rangle$. A diferença para o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante é que o valor ao qual tende $\langle i \rangle$ corresponde ao da soma das densidades de corrente $\langle i_{d,M} \rangle$ e $\langle i_{d,MO} \rangle$, na condição estacionária (representada na FIGURA 5.1.1 pela linha pontilhada), o que pode ser verificado a partir das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.2.13), ao igualá-las a zero. No caso da curva apresentada na FIGURA 5.1.1, a soma dessas duas densidades de corrente é aproximadamente igual a $\langle i_{d,MO} \rangle$ devido ao fato de que para altos valores de potencial, para os valores dos parâmetros usados na simulação, θ_{MO} assume valores próximos de 1 e θ_M assume valores muito menores que os de θ_{MO} , o que implica em valores de $\langle i_{d,MO} \rangle$ maiores que o de $\langle i_{d,M} \rangle$ (isto pode ser verificado com as EQUAÇÕES (3.2.8) e (3.2.9)).

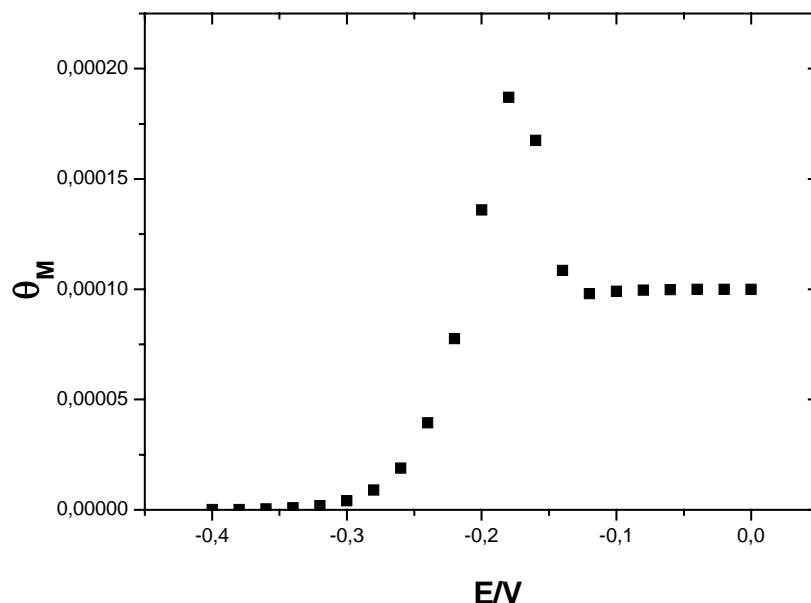


FIGURA 5.1.3. Curva transiente (\blacktriangle) de θ_M/E analiticamente calculada. A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i de -0,4 V, $\langle i \rangle_i = 1.677 \cdot 10^{-7}$ mA/cm², $\theta_{M,i} = 0,838710^{-7}$, $\theta_{MO,i} = 0,8387 \cdot 10^{-3}$, e tempo de medida t igual a 10^3 s. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução. Parâmetros: $i_{0,ox} = 1$ mA/cm², $i_p = 1$ mA/cm², $i_{d,M} = 1$ mA/cm², $i_{d,MO} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K.

A ocorrência de pico na curva transiente de $\langle i \rangle/E$ do modelo de duas espécies adsorvidas significa a possibilidade deste fenômeno também se produzir nas curvas de $\langle i \rangle/E$ experimentais. Distintamente do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, este é um modelo para a transição ativa/passiva posto que o intermediário $M^{2+}_{(ads)}$ apresenta dissolução e isto significa que, num sistema experimental que siga o modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, o pico na curva de densidade de corrente pode dever-se ao fenômeno da transição ativa/passiva, mas as medidas que resultaram na curva de $\langle i \rangle/E$ foram realizadas em condições transientes e não em condições estacionárias.

A ocorrência de pico na curva transiente de $\langle i \rangle/E$ do modelo de duas espécies adsorvidas significa a possibilidade deste fenômeno também se produzir nas curvas de $\langle i \rangle/E$ experimentais. Distintamente do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, este é um modelo para a transição ativa/passiva posto que o intermediário $M^{2+}_{(ads)}$ apresenta dissolução e isto significa que, num sistema experimental que siga o modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, o pico na curva de densidade de corrente pode dever-se ao fenômeno da transição ativa/passiva, mas as medidas que

resultaram na curva de $\langle i \rangle / E$ foram realizadas em condições transientes e não em condições estacionárias.

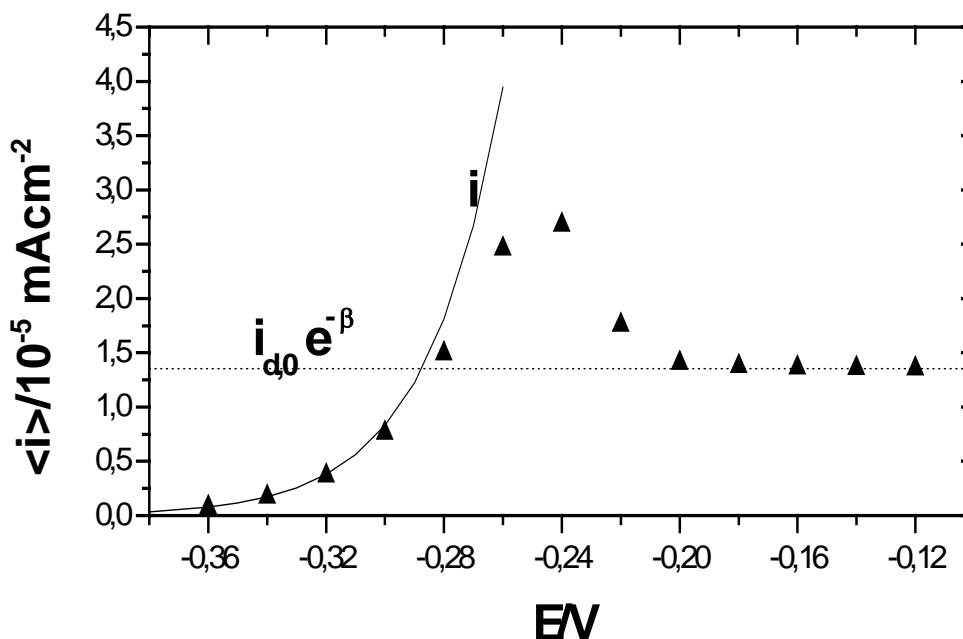


FIGURA 5.1.4. Curva transiente (\blacktriangle) de $\langle i \rangle / E$, construída a partir de simulações de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2). A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,3292$ V, $\langle i \rangle_i = 3,0 \cdot 10^{-6}$ mA/cm², $\theta_i = 0,2727$, e tempo de medida t igual a 10^4 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_0 = 1,0$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm², $\beta = 2$ e $T = 298^\circ$ K. A linha cheia representa a densidade de corrente i e a linha pontilhada representa o valor de $i_{d,0}e^{-\beta}$.

A FIGURA 5.1.4 apresenta a curva transiente (\blacktriangle) de $\langle i \rangle / E$ para o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Também apresenta um pico e um plateau como nas curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante e do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, e a explicação para estes comportamentos é análoga à dada para o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. A diferença aparece quanto ao valor da densidade de corrente no plateau. O valor a que tende $\langle i \rangle$ naquela região de potenciais é $i_{d,0}e^{-\beta}$ (no caso analisado, β é igual a 2), como é mostrado na curva $\langle i \rangle / E$ na FIGURA 5.1.4 (linha pontilhada). Este modelo mostra que um sistema que o siga pode ter curvas experimentais de $\langle i \rangle / E$ apresentando um pico na condição transiente e que este pico não seria devido, neste caso, ao fenômeno da transição ativa/passiva.

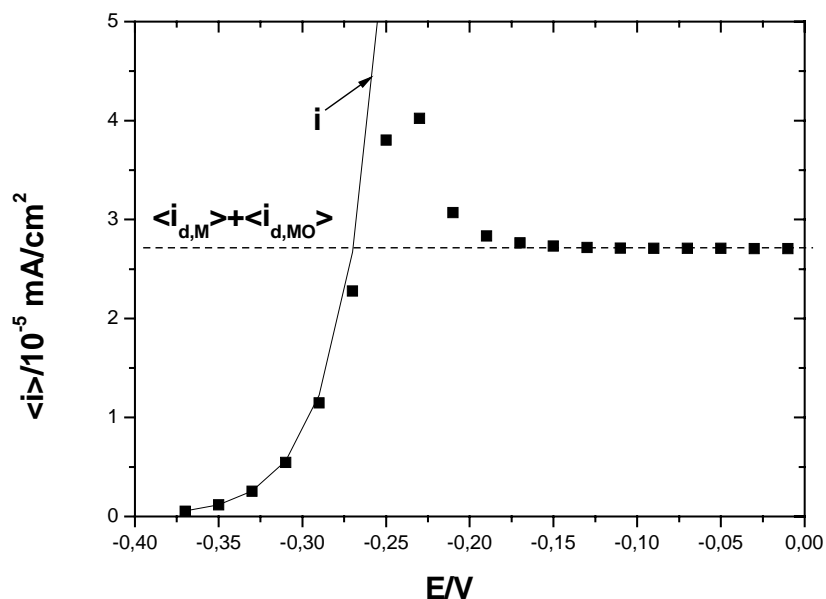


FIGURA 5.1.5. Curva transiente (▲) de $\langle i \rangle / E$, construída a partir de simulações de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,33673$ V, $\langle i \rangle_i = 3,0 \cdot 10^{-6}$ mA/cm², $\theta_{M,i} = 0,9802 \cdot 10^{-7}$ e $\theta_{MO,i} = 0,01$, e tempo de medida t igual a $2 \cdot 10^4$ s. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0$ mA/cm², $i_p = 1$ mA/cm², $i_{d,M} = 1$ mA/cm², $i_{d,MO,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha_{ox} = 1,0$, q_f de $0,44$ mC/cm², $\beta = 2$ e $T = 298^\circ$ K. A linha cheia representa a densidade de corrente i e a linha tracejada representa a soma das densidades de corrente $\langle i_{d,M} \rangle$ e $\langle i_{d,MO} \rangle$.

A FIGURA 5.1.5 mostra a curva transiente (▲) de $\langle i \rangle / E$ do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Como nos outros três modelos, há um pico e um plateau na curva transiente de $\langle i \rangle / E$, os quais são explicados de forma análoga ao modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Aqui a diferença para o modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante é que no valor ao qual tende $\langle i \rangle$, correspondente também à soma das densidades de corrente $\langle i_{d,M} \rangle$ e $\langle i_{d,MO} \rangle$ na condição estacionária (linha tracejada na FIGURA 5.1.5), ambas as densidades de corrente $\langle i_{d,M} \rangle$ e $\langle i_{d,MO} \rangle$ são aproximadamente da mesma ordem, devido à presença na expressão de $\langle i_{d,MO} \rangle$ do termo $i_{d,MO,0} e^{-\beta}$. É importante colocar que os valores de i_p e de $i_{d,M}$ foram tais que θ_M assumisse valores muito baixos nas simulações como mostra a representação da curva transiente de θ_M / E (▲) na FIGURA 5.1.6, correspondente à curva de transiente de $\langle i \rangle / E$ na FIGURA 5.1.5. Este modelo mostra que um sistema experimental que o siga pode ter curvas apresentando picos na condição transiente e que o pico deve-se ao fenômeno da transição ativa/passiva.

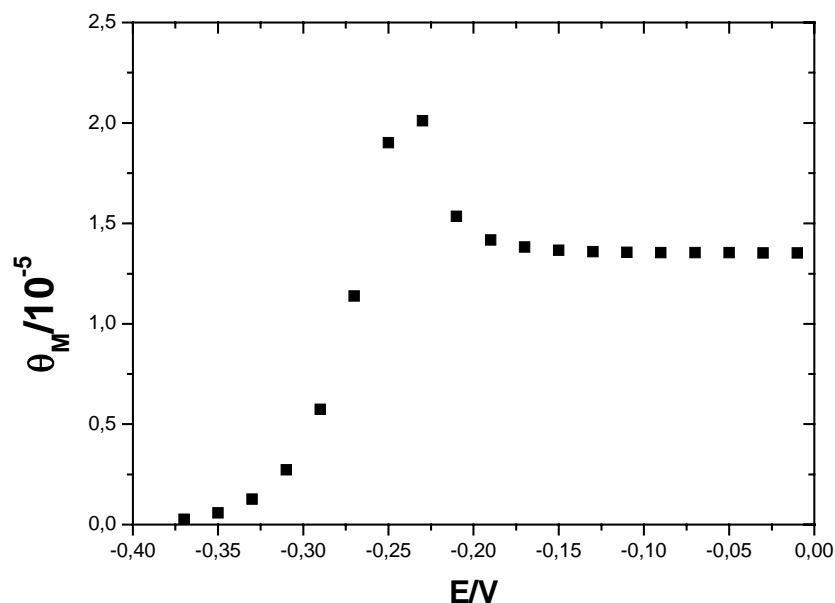


FIGURA 5.1.6. Curva transiente (\blacktriangle) de θ_M/E , construídas a partir de simulações de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,33673$ V, $\langle i \rangle_i = 3,0 \cdot 10^{-6}$ mA/cm², $\theta_{M,i} = 0,9802 \cdot 10^{-7}$ e $\theta_{MO,i} = 0,01$, e tempo de medida t igual a $2 \cdot 10^4$ s. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0$ mA/cm², $i_p = 1$ mA/cm², $i_{d,M} = 1$ mA/cm², $i_{d,MO,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha_{ox} = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm², $\beta = 2$ e $T = 298^\circ$ K.

Outras simulações foram realizadas com estes modelos em condições transientes, envolvendo a construção de curvas de $\langle i \rangle/E$, nas quais se variavam o tempo de medida t e os parâmetros dos modelos – estas simulações são saltos potencioestáticos anódicos. Verificou-se que as curvas de $\langle i \rangle/E$ continuaram a apresentar picos e plateau, não apresentando algum outro tipo de comportamento. Os resultados de algumas destas simulações estão nos ANEXOS I e VI. Curvas de outras variáveis dos modelos em função do potencial ou do tempo de medida obtidas nas simulações em condição transiente também estão nos ANEXOS I e VI.

5.2. ZONAS DE MONOESTABILIDADE NOS MODELOS ESTUDADOS.

Como será visto, o espaço dos parâmetros dos modelos estudados estarão divididos em zonas de monoestabilidade e zonas de biestabilidade (cada espaço dos parâmetros é o conjunto de constantes de velocidade de cada modelo estudado). As zonas de monoestabilidade de um modelo são as regiões de seu espaço dos parâmetros onde há um ponto fixo assintoticamente estável para cada ponto destas regiões, enquanto zonas de biestabilidade de um modelo são as regiões de seu espaço dos parâmetros onde há três pontos fixos (dois assintoticamente estáveis e um instável) para cada ponto destas regiões. Como buscar os estados estacionários de um modelo corresponde a buscar os pontos fixos assintoticamente estáveis deste modelo, determinar as zonas de monoestabilidade de um modelo significa determinar as regiões de seu espaço dos parâmetros em que este modelo tenha um único estado estacionário para cada ponto destas regiões. E determinar as zonas de biestabilidade de um modelo significa determinar as regiões de seu espaço dos parâmetros em que este modelo tenha dois estados estacionários para cada ponto destas regiões.

Em relação às curvas de grau de recobrimento/potencial na condição estacionária dos modelos estudados, estar na zona de monoestabilidade significa ter curvas de grau de recobrimento/potencial onde há um único valor de grau de recobrimento, sendo este assintoticamente estável. Quando um modelo está na zona de biestabilidade, as curvas de grau de recobrimento/potencial têm um intervalo de potencial onde, para cada valor do potencial, há três valores de grau de recobrimento (dois assintoticamente estáveis e um instável).

Nesta seção, serão determinadas as zonas de monoestabilidade de cada um dos modelos estudados, significando isto determinar as regiões dos espaços dos parâmetros de cada um destes modelos em que as curvas estacionárias de grau de recobrimento/potencial (curvas simuladas na condição estacionária) tenham um único valor de grau de recobrimento, sendo este assintoticamente estável. Serão também apresentados e discutidos os resultados das simulações das curvas estacionárias de grau de recobrimento/potencial e densidade de corrente/potencial. Será também discutido o comportamento das curvas transientes de grau de recobrimento/potencial e de densidade de corrente potencial para longos tempos de medida (cálculo) (significando isto que os tempos de medida são maiores que o tempo de relaxação dos modelos estudados) que poderiam assemelhar-se a condições estacionárias nos casos possíveis.

5.2.1. ZONAS DE MONOESTABILIDADE NO MODELO DE UMA ESPÉCIE ADSORVIDA E DISSOLUÇÃO CONSTANTE.

A zona de monoestabilidade deste modelo é constituída por todo seu espaço dos parâmetros, dado por i_0 e i_d ($i_0 > 0$ e $i_d > 0$). Para verificar isto, necessita-se realizar as análises bifurcacional e de estabilidade linear do modelo. Essas análises começam pela determinação dos pontos fixos do modelo. Estes já foram determinados na seção 4.5 e têm a seguinte equação:

$$\theta_s = \frac{i_0 e^{\alpha f E}}{i_0 e^{\alpha f E} + i_d}, \quad (4.5.1)$$

A primeira etapa da análise bifurcacional deste modelo consiste em obter uma expressão do potencial E em função de θ_s , utilizando a EQUAÇÃO (4.5.1), e buscar os valores de i_0 e i_d em que não ocorrem pontos de máximo e de mínimo nesta expressão – esta é a condição para que, a cada valor de E , haja apenas um ponto fixo na curva estacionária de θ/E .

A expressão do potencial E em função de θ_s é a seguinte:

$$E = \frac{1}{\alpha f} \left[\ln\left(\frac{i_d}{i_0}\right) + \ln\left(\frac{\theta_s}{1-\theta_s}\right) \right]. \quad (5.2.1.1)$$

Para determinar as condições para que não ocorram pontos de máximo e mínimo na equação acima, é necessário calcular a derivada da EQUAÇÃO (5.2.1.1) em relação a θ_s , igualá-la a zero e resolver a equação algébrica resultante. Esta equação tem a seguinte forma:

$$\frac{\left(\frac{1}{1-\theta_s} + \frac{\theta_s}{(1-\theta_s)^2} \right) (1-\theta_s)}{\theta_s} = 0. \quad (5.2.1.2)$$

A EQUAÇÃO (5.2.1.2) não tem solução e, portanto, não há pontos de máximo nem de mínimo na EQUAÇÃO (5.2.1.1). Assim, para todo par i_0 e i_d do espaço de parâmetros do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, haverá sempre um único ponto fixo para cada valor do potencial E na curva estacionária de θ/E . Foram realizadas diversas simulações para construir curvas estacionárias de θ/E , calculadas analiticamente, nas quais variavam-se os valores de i_0 e i_d , para verificar se o resultado obtido algebricamente de que há uma única solução para cada valor do potencial E era válido. Em todas estas

simulações, as curvas estacionárias de θ_s/E apresentaram um único ponto fixo para cada potencial. Alguns desses resultados estão representados nas FIGURAS 5.2.1.1 e 5.2.1.2.

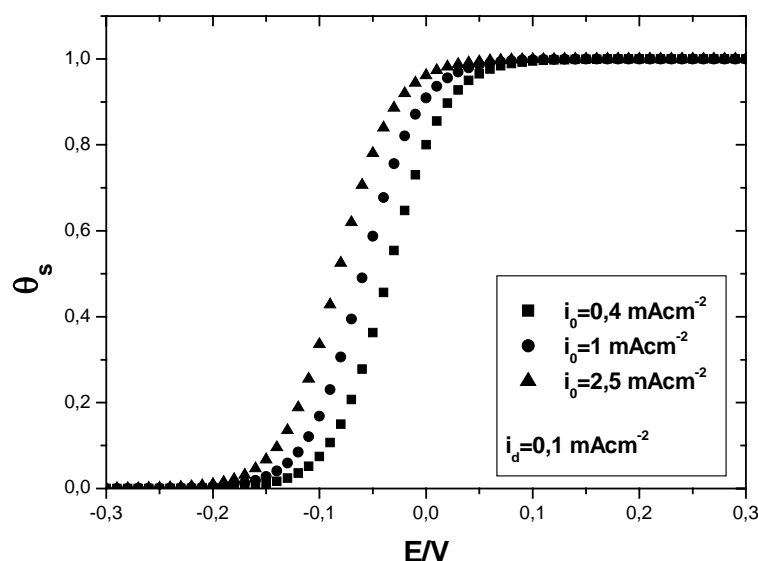


FIGURA 5.2.1.1. Curvas estacionárias de θ_s/E , analiticamente calculadas a partir da EQUAÇÃO (3.1.1), para diferentes valores de i_0 : $0,4 \text{ mA/cm}^2$ (■), 1 mA/cm^2 (●) e $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (▲). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_d = 0,1 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Na FIGURA 5.2.1.1, estão representadas curvas estacionárias de θ_s/E (θ_s/E) para diferentes valores de i_0 : $0,4 \text{ mA/cm}^2$ (■), 1 mA/cm^2 (●) e $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (▲). Estas curvas, mesmo variando i_0 , continuam a apresentar para cada valor de E um único ponto fixo θ_s . A mudança que se verifica nestas curvas de θ_s/E é que, conforme se aumenta i_0 , elas deslocam-se para a esquerda devido ao fato de que θ_s cresce com o aumento de i_0 para um mesmo valor de E (o que pode ser verificado na EQUAÇÃO (3.1.1)). Na FIGURA 5.2.1.2, estão representadas curvas de θ_s/E para diferentes valores de i_d : $0,4 \text{ mA/cm}^2$ (■), 1 mA/cm^2 (●) e $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (▲). Também estas curvas continuam a apresentar um único ponto fixo θ_s para cada valor de E , mesmo variando i_d . A mudança observada nas curvas de θ_s/E na FIGURA 5.2.1.2 é o seu deslocamento para a direita conforme se aumenta o valor de i_d . Isto porque, com o aumento de i_d , θ_s diminui seu valor para um mesmo valor de E (o que também pode ser verificado na EQUAÇÃO (3.1.1)). Nas FIGURAS 5.2.1.1 e 5.2.1.2, as curvas de θ_s/E têm a forma de uma onda polarográfica, tendo um valor de θ_s para cada valor de E , comportamento típico dessas curvas no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante.

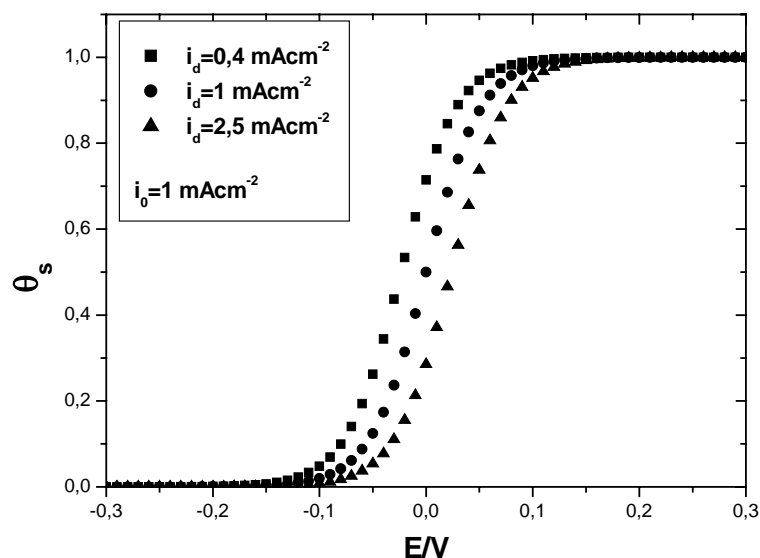


FIGURA 5.2.1.2. Curvas estacionárias de θ_s/E , analiticamente calculadas a partir da EQUAÇÃO (3.1.1), para diferentes valores de i_d : $0,4 \text{ mA/cm}^2$ (■), 1 mA/cm^2 (●) e $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (▲). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Para verificar que cada ponto fixo, para cada ponto do espaço dos parâmetros constituído por i_0 e i_d , é assintoticamente estável, deve realizar-se a análise de estabilidade linear (TALBOT et al., 1985; SEYDEL, 1988; BOYCE & DIPRIMA, 1992) deste ponto fixo. Para isto, deve determinar-se o autovalor λ da matriz jacobiana (1×1) \mathbf{J} da equação diferencial do modelo, EQUAÇÃO (3.1.7), no ponto fixo θ_s (dado pela EQUAÇÃO (3.1.1)). O cálculo da matriz (1×1) \mathbf{J} a partir da EQUAÇÃO (3.1.7) resulta na seguinte expressão:

$$\mathbf{J} = -\left(\frac{1}{q_f}\right) (i_0 e^{\alpha f E} + i_d). \quad (5.2.1.3)$$

O autovalor de \mathbf{J} , calculado a partir da equação

$$\text{Det} (\mathbf{J} - \lambda \mathbf{I}) = 0, \quad (5.2.1.4)$$

onde \mathbf{I} é a matriz identidade 1×1 , é dado por:

$$\lambda = -\left(\frac{1}{q_f}\right) (i_0 e^{\alpha f E} + i_d). \quad (5.2.1.5)$$

Como i_0 e i_d só assumem valores positivos, e lembrando que q_f tem valor positivo fixo (o valor utilizado nas simulações é $0,44 \text{ mC/cm}^2$), o autovalor λ será sempre menor que zero para qualquer valor no espaço dos parâmetros i_0 , i_d e E . Ou seja, os pontos fixos no espaço dos parâmetros do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante são todos assintoticamente estáveis. Isto é confirmado pelas curvas transientes de θ/E para tempos de medida muito longos, como mostra a FIGURA 5.2.1.3.

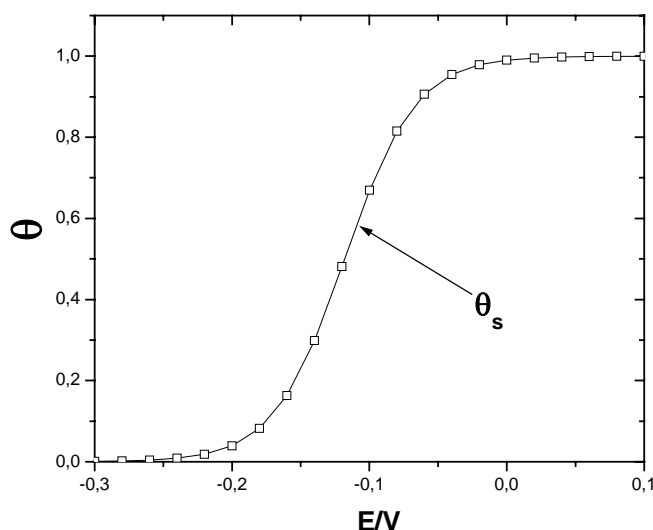


FIGURA 5.2.1.3. Curva transiente (\square) e estacionária de θ/E (linha cheia), analiticamente calculadas. A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,3 \text{ V}$, $\langle i \rangle_i = 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$, $\theta_i = 0,8287 \cdot 10^{-3}$ e tempo de medida t igual a $3 \cdot 10^4 \text{ s}$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$, $i_d = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Na figura 5.2.1.3, estão representadas uma curva transiente (\square) e uma estacionária de θ/E (linha cheia), para os mesmos valores de i_0 e i_d . O tempo de medida da curva transiente de θ/E foi $3 \cdot 10^4 \text{ s}$ (um tempo de medida bastante longo). Verifica-se na FIGURA 5.2.1.3 que a curva transiente sobrepõe-se à curva estacionária de θ/E , mostrando que, para um tempo de medida bastante longo, os valores do grau de recobrimento ficam muito próximos dos valores estacionários. Este comportamento da curva transiente de θ/E confirma que os pontos fixos do modelo são assintoticamente estáveis.

Assim, fica demonstrado que o espaço dos parâmetros do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante (dado por i_0 e i_d) constitui uma única zona de monoestabilidade.

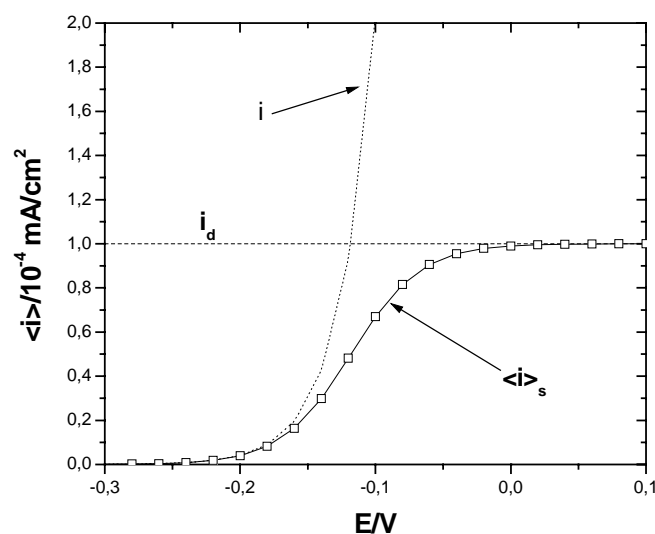


FIGURA 5.2.1.4. Curvas transiente (\square) e estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha cheia), analiticamente calculadas. A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,3$ V, $\langle i \rangle_i = 10^{-7}$ mA/cm 2 , $\theta_i = 0,8287 \cdot 10^{-3}$ e tempo de medida t igual a $3 \cdot 10^4$ s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = 10^{-2}$ mA/cm 2 , $i_d = 10^{-4}$ mA/cm 2 , $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm 2 e $T = 298^\circ$ K.

Em relação às curvas estacionárias de $\langle i \rangle / E$ ($\langle i \rangle_s / E$), o fato do espaço dos parâmetros do presente modelo constituir uma única zona de monoestabilidade reflete-se da seguinte maneira: nelas há apenas um valor de $\langle i \rangle$ para cada valor de E e as curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ com longos tempos de medida se sobrepõem a elas. É o que mostra a FIGURA 5.2.1.4, onde estão representadas a curva transiente (\square) e a curva estacionária (linha cheia) de $\langle i \rangle / E$ correspondentes às curvas de θ / E da FIGURA 5.2.1.3.

Ainda sobre a FIGURA 5.2.1.4, verifica-se que a curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha cheia) tem a forma de uma onda polarográfica. Este comportamento se deve ao fato de que, com o aumento de E , cresce a densidade de corrente i (linha pontilhada na FIGURA 5.2.1.1), mas ao mesmo tempo diminui a área não recoberta $(1-\theta)$. Porém, distintamente das curvas transientes de $\langle i \rangle / E$, $(1-\theta)$ passa a pesar mais em potenciais mais baixos, levando a curva de $\langle i \rangle / E$ diretamente ao plateau (no qual $\langle i \rangle \cong i_d$).

Para finalizar, ainda em relação à FIGURA 5.2.1.4, verifica-se que a curva transiente de $\langle i \rangle / E$ para um longo tempo de medida também apresenta a forma de onda polarográfica. Isto significa que, num sistema físico que siga o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, as curvas experimentais de $\langle i \rangle / E$ resultantes de medidas em tempos suficientemente longos - que poderiam assemelhar-se a condições estacionárias - teriam a forma

de uma onda polarográfica, não apresentando nem pico nem descontinuidades. Além disso, este comportamento indicaria que o sistema físico está numa condição em que apresenta apenas monoestabilidade.

5.2.2. ZONAS DE MONOESTABILIDADE NO MODELO DE DUAS ESPÉCIES ADSORVIDAS E DISSOLUÇÃO CONSTANTE.

O espaço dos parâmetros deste modelo, $i_{ox,0}$, i_p , $i_{d,M}$ e $i_{d,MO}$ ($i_{ox,0} > 0$, $i_p > 0$, $i_{d,M} > 0$ e $i_{d,MO} > 0$), constitui uma única zona de monoestabilidade. Isto será mostrado através das análises bifurcacional e de estabilidade linear do modelo.

Primeiramente, devem ser determinados os pontos fixos do modelo, obtidos ao igualar a zero as EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.2.13):

$$\theta_M^s = \frac{i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E}}{(i_p + i_{d,M} + i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E} + i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E} \left(\frac{i_p}{i_{d,MO}} \right))} \quad (5.2.2.1)$$

e

$$\theta_{MO}^s = \left(\frac{i_p}{i_{d,MO}} \right) \frac{i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E}}{(i_p + i_{d,M} + i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E} + i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E} \left(\frac{i_p}{i_{d,MO}} \right))}. \quad (5.2.2.2)$$

Na análise bifurcacional deste modelo, deve recorrer-se ao mesmo procedimento realizado na análise do modelo anterior, ou seja, colocar o potencial E em função do grau de recobrimento (neste caso, em função de θ_M^s ou de θ_{MO}^s), utilizando as EQUAÇÕES (5.2.2.1) e (5.2.2.2), e verificar se estas expressões apresentam pontos de máximo e de mínimo. A expressão do potencial E em função de θ_{MO}^s é a seguinte:

$$E = \frac{1}{\alpha_{ox} f} \left[\ln \left(\frac{i_p + i_{d,M}}{i_{ox,0}} \right) + \ln \left(\frac{i_{d,MO}}{i_p} \right) + \ln \left(\frac{\theta_{MO}}{1 - \left(\frac{i_{d,MO}}{i_p} \right) \theta_{MO} - \theta_{MO}} \right) \right]. \quad (5.2.2.3)$$

Para determinar em quais condições não ocorrem pontos de máximo nem de mínimo nesta expressão, deve calcular-se a derivada da EQUAÇÃO (5.2.2.3) e igualá-la a zero. A equação algébrica resultante deste procedimento não possui solução – o que pode ser verificado facilmente – e, portanto, não há pontos de máximo nem de mínimo nesta equação. Assim, para todo conjunto de valores de $i_{ox,0}$, i_p , $i_{d,M}$ e $i_{d,MO}$ do espaço dos parâmetros do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, haverá um único ponto fixo para cada valor do potencial E nas curvas de grau de recobrimento/potencial. Foram realizadas

diversas simulações para construir curvas estacionárias de grau de recobrimento/potencial, calculadas analiticamente, variando-se os valores de $i_{ox,0}$, i_p , $i_{d,M}$ e $i_{d,MO}$, e, em todas estas simulações, as curvas estacionárias de θ_M/E e de θ_{MO}/E apresentaram um único ponto fixo para cada potencial, tendo tais curvas sempre a forma de uma onda polarográfica. Dois exemplos dos resultados obtidos nestas simulações estão nas FIGURAS 5.2.2.1 e 5.2.2.2 (há alguns outros resultados no ANEXO VII).

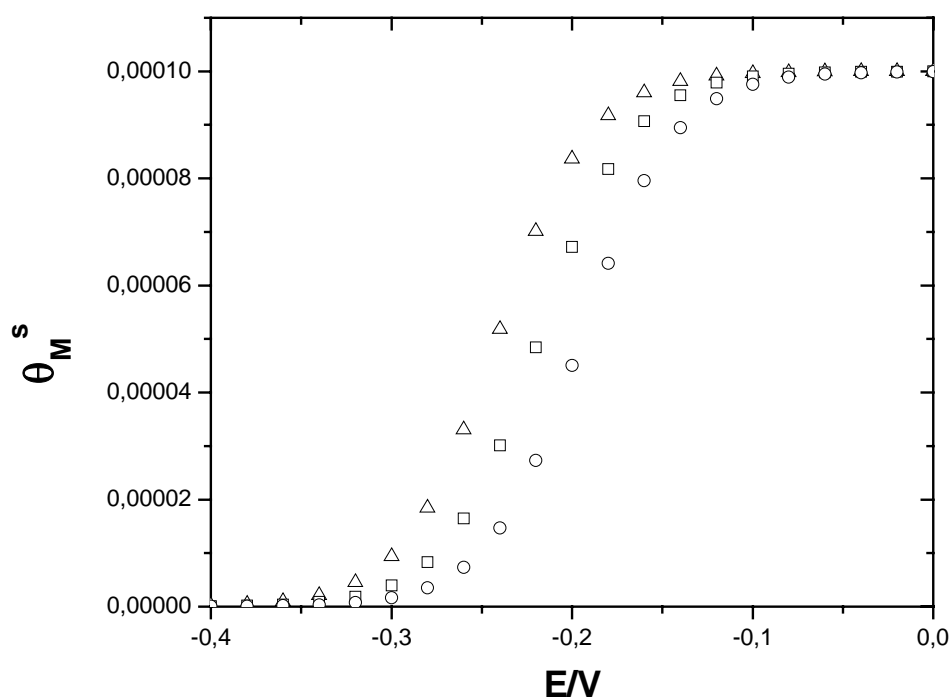


FIGURA 5.2.2.1. Curvas estacionárias de θ_M/E , analiticamente calculadas a partir da EQUAÇÃO (5.2.2.1), para diferentes valores de $i_{ox,0}$: 0,4 mA/cm² (○), 1 mA/cm² (□) e 2,5 mA/cm² (△). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_p = i_{d,M} = 1$ mA/cm², $i_{d,MO} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K.

Nas FIGURAS 5.2.2.1 e 5.2.2.2 estão representadas as curvas estacionárias de θ_M/E e θ_{MO}/E , analiticamente calculadas, respectivamente, a partir das EQUAÇÕES (5.2.2.1) e (5.2.2.2), para diferentes valores de $i_{ox,0}$: 0,4 mA/cm² (○), 1 mA/cm² (□) e 2,5 mA/cm² (△). Em ambas as figuras, as curvas deslocam-se para a esquerda, conforme se aumenta o valor de $i_{ox,0}$. Isto ocorre porque, para um mesmo valor de potencial e considerando os demais parâmetros do modelo iguais, há maior produção do intermediário M^{2+} (ads) com o aumento de $i_{ox,0}$, aumentando desta forma θ_M^s , e, como a espécie MO (ads) é formada a partir de M^{2+} (ads), θ_{MO}^s aumenta também com o aumento de $i_{ox,0}$. As curvas das FIGURAS 5.2.2.1 e 5.2.2.2 não têm qualquer outro tipo de comportamento com a variação de $i_{ox,0}$, mantendo a forma de onda polarográfica e tendo um único ponto fixo para cada valor de potencial.

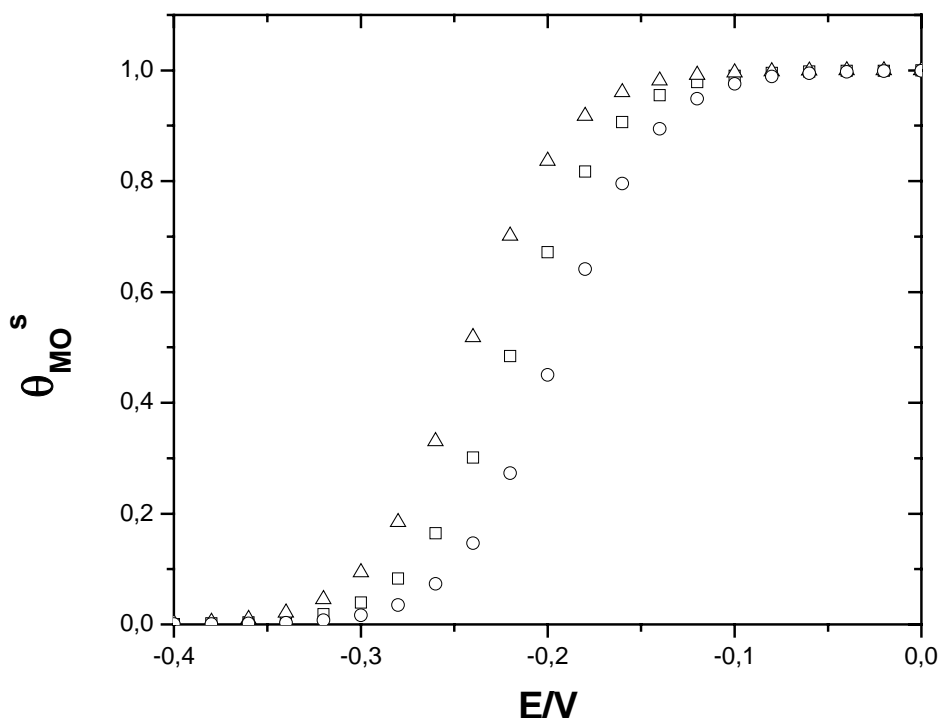


FIGURA 5.2.2.2. Curvas estacionárias de θ_{MO}^s/E , analiticamente calculadas a partir da EQUAÇÃO (5.2.2.2), para diferentes valores de $i_{ox,0}$: $0,4 \text{ mA/cm}^2$ (O), 1 mA/cm^2 (□) e $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (△). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_p = i_{d,M} = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Quanto à estabilidade dos pontos fixos, será utilizada outra vez a análise de estabilidade linear, mas o procedimento a ser seguido nesta análise será distinto do usado na análise da estabilidade dos pontos fixos do modelo anterior. Inicia-se este outro procedimento também pela determinação da matriz jacobiana do modelo. A matriz jacobiana (2x2) \mathbf{J} , obtida a partir do sistema de EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.2.13), é expressa da seguinte forma:

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} -\left(\frac{1}{q_f}\right) \left[i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E} + i_p + i_{d,M} \right] & -\left(\frac{1}{q_f}\right) i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E} \\ \left(\frac{1}{q_f}\right) i_p & -\left(\frac{1}{q_f}\right) i_{d,MO} \end{bmatrix} \quad (5.2.2.4)$$

Porém, diferente do que foi feito no modelo anterior, ao invés de calcular-se os dois autovalores da matriz jacobiana, serão calculados o traço de \mathbf{J} , $\text{tr}\mathbf{J}$, e o determinante de \mathbf{J} , $\det\mathbf{J}$. Os autovalores, num sistema bidimensional (TALBOT et al., 1985), podem ser expressos em termos de $\text{tr}\mathbf{J}$ e $\det\mathbf{J}$, tendo a seguinte expressão:

$$\lambda_j = \frac{\text{tr}\mathbf{J} \pm \sqrt{(\text{tr}\mathbf{J})^2 - 4 \det\mathbf{J}}}{2} \quad (5.2.2.5)$$

onde $j=1,2$. A EQUAÇÃO (5.2.2.5) aparece como resultado da solução da expressão

$$\det(\mathbf{J} - \lambda \mathbf{I}) = 0, \quad (5.2.1.4)$$

aplicada à EQUAÇÃO (5.2.2.4), sendo \mathbf{I} a matriz identidade 2x2. Assim, a partir de $\text{tr}\mathbf{J}$ e $\det\mathbf{J}$, podem ser obtidas informações a respeito da estabilidade dos pontos fixos do sistema bidimensional constituído pelas EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.2.13) (TALBOT et al, 1985; SCOTT, 1994). O $\text{tr}\mathbf{J}$ e o $\det\mathbf{J}$ deste sistema são:

$$\text{tr}\mathbf{J} = -\left(\frac{1}{q_f}\right) \left[i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E} + i_p + i_{d,M} + i_{d,MO} \right] \quad (5.2.2.6)$$

e

$$\det\mathbf{J} = \left(\frac{1}{q_f}\right)^2 \left[\left(i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E} + i_p + i_{d,M} \right) i_{d,MO} + i_p i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E} \right]. \quad (5.2.2.7)$$

Como $i_{ox,0}$, i_p , $i_{d,M}$ e $i_{d,MO}$ assumem só valores positivos, $\text{tr}\mathbf{J}$ será sempre menor que zero e $\det\mathbf{J}$ será sempre maior que zero, para qualquer valor no espaço dos parâmetros considerado no modelo. $\text{tr}\mathbf{J}$ ser sempre menor que zero significa que a parte real dos autovalores será sempre negativa no espaço de parâmetros e, portanto, os pontos fixos serão sempre assintoticamente estáveis no espaço dos parâmetros considerado no modelo (TALBOT et al, 1985).

Como no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, as simulações de curvas transientes de grau de recobrimento/potencial para longos tempos de medida confirmam que os pontos fixos no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante são assintoticamente estáveis.

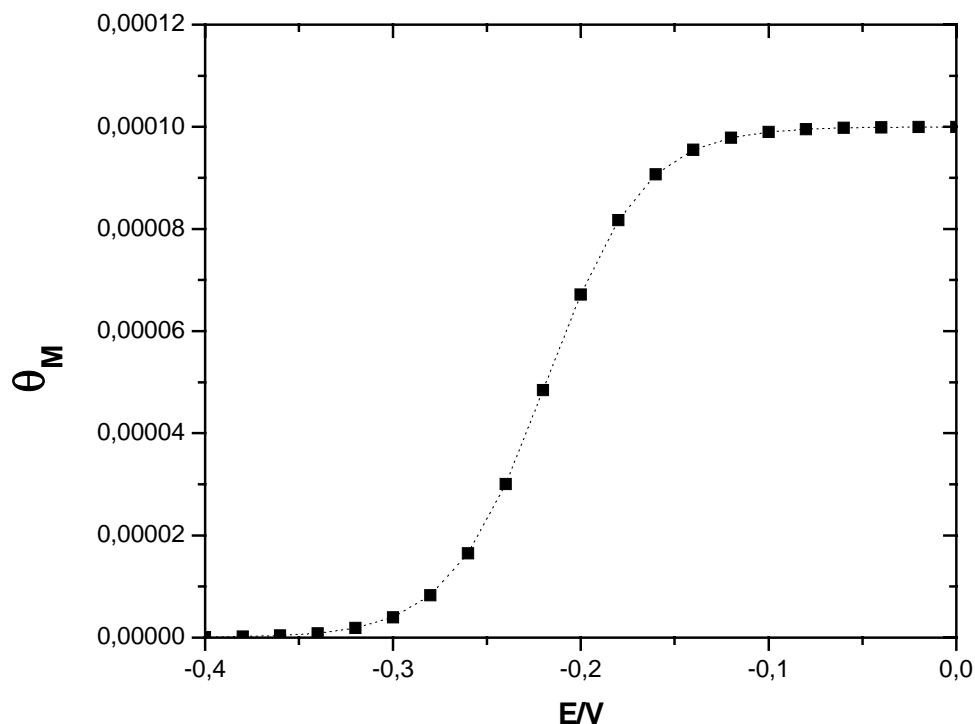


FIGURA 5.2.2.3. Curva transiente (■) e curva estacionária (linha pontilhada) de θ_M/E , analiticamente calculadas. A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potenciostáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,4$ V, com $\langle i \rangle_i = 1,677 \cdot 10^{-7}$ mA/cm², $\theta_{M,i} = 0,838710^{-7}$, $\theta_{MO,i} = 0,8387 \cdot 10^{-3}$, para tempo de medida t igual a $3 \cdot 10^4$ s. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{0,ox} = 1$ mA/cm², $i_p = 1$ mA/cm², $i_{d,M} = 1$ mA/cm², $i_{d,MO} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K..

Na FIGURA 5.2.2.3, está representada uma curva transiente (■) de θ_M/E para longos tempos de medida e uma curva estacionária de θ_M/E (linha pontilhada). Na FIGURA 5.2.2.4, estão representadas curvas de θ_{MO}/E correspondentes àquelas de θ_M/E da FIGURA 5.2.2.3. O tempo de medida para as duas curvas transientes foi $3 \cdot 10^4$ s. Em ambas as figuras, as curvas transientes de grau de recobrimento/potencial com longos tempos de medida se sobrepõem às respectivas curvas estacionárias, para um tempo de medida bastante longo, mostrando que os pontos fixos do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante são assintoticamente estáveis.

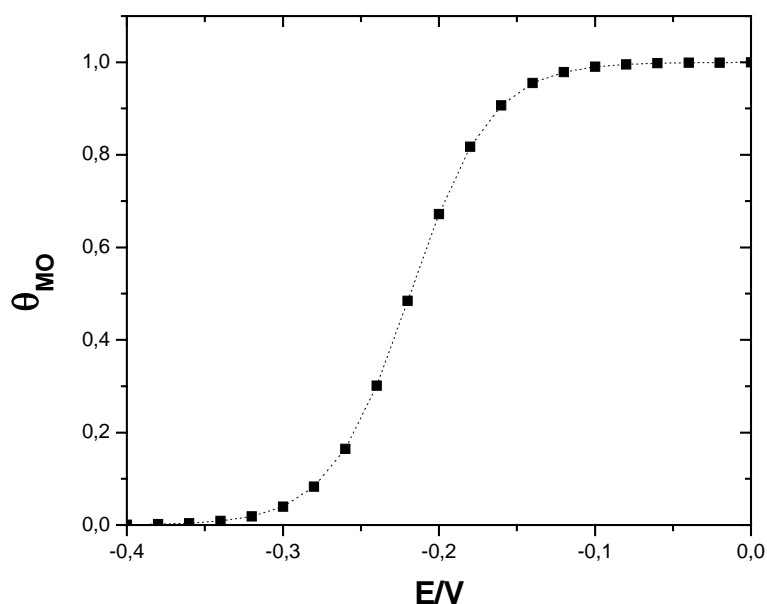


FIGURA 5.2.2.4. Curva transiente (■) e estacionária (linha pontilhada) de θ_{MO}/E , analiticamente calculadas. A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i de $-0,4$ V, com $\langle i \rangle_i = 1.677 \cdot 10^{-7}$ mA/cm², $\theta_{M,i} = 0,838710^{-7}$, $\theta_{MO,i} = 0,8387 \cdot 10^{-3}$, para tempo de medida t igual a $3 \cdot 10^4$ s. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{0,ox} = i_p = i_{d,M} = 1$ mA/cm², $i_{d,MO} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K.

O espaço dos parâmetros do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante constitui uma única zona de monoestabilidade e isto faz com que as curvas estacionárias de $\langle i \rangle/E$ deste modelo apresentem apenas um único valor de $\langle i \rangle$ para cada valor de E e as curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ para longos tempos de medida se sobreponham à curva estacionária de $\langle i \rangle/E$, a qual tem a forma de uma onda polarográfica (comportamento típico desta curva no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante), como mostram as curvas de $\langle i \rangle/E$ da FIGURA 5.2.2.5. Nela estão duas curvas de $\langle i \rangle/E$, uma curva transiente com um longo tempo de medida (■) e outra estacionária (linha pontilhada), correspondentes às curvas de θ_M/E e θ_{MO}/E representadas nas FIGURA 5.2.2.3 e 5.2.2.4. O tempo de medida da curva transiente de $\langle i \rangle/E$ foi $3 \cdot 10^4$ s. A forma de onda polarográfica da curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ se deve ao fato de que, na EQUAÇÃO (3.2.5), com o aumento de E aumenta i , mas ao mesmo tempo aumentam θ_M e θ_{MO} , sendo que a área não recoberta ($1 - \theta_M - \theta_{MO}$) passa a pesar mais em potenciais mais baixos, levando a curva diretamente ao plateau. Na região de mais altos potenciais o valor de $\langle i \rangle$ tende à soma das densidades de corrente $\langle i_{d,M} \rangle$ e $\langle i_{d,MO} \rangle$ (nas condições em que foram realizadas as simulações, este valor é praticamente igual a $\langle i_{d,MO} \rangle$ devido aos valores muito baixos de θ_M , como já foi discutido na seção 5.1).

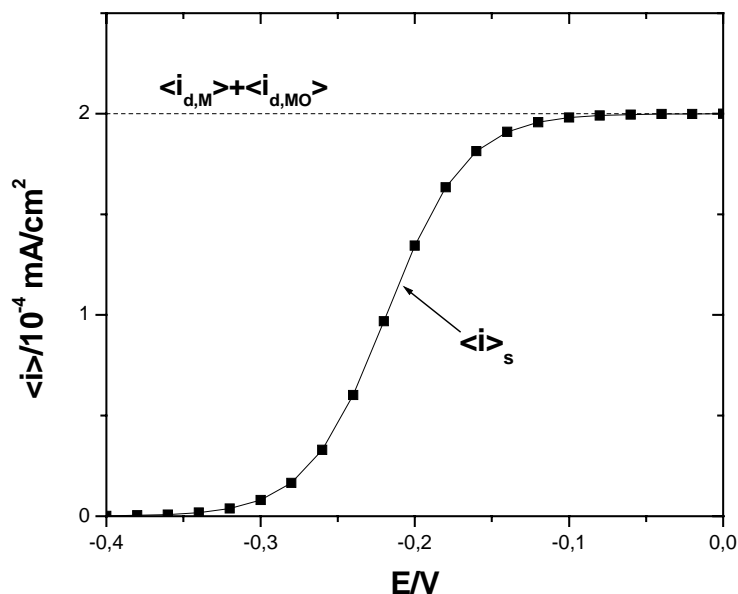


FIGURA 5.2.2.5. Curva transiente (■) e curva estacionária (linha cheia indicada por uma seta) de $\langle i \rangle / E$. A curva transiente é o gráfico dos saltos anódicos potencioestáticos transientes desde um potencial E_i -0,4 V, com $\langle i \rangle_i = 1.677 \cdot 10^{-7}$ mA/cm², $\theta_{M,i} = 0,838710^{-7}$, $\theta_{MO,i} = 0,8387 \cdot 10^{-3}$, para tempo de medida t igual a $3 \cdot 10^4$ s. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{0,ox} = i_p = i_{d,M}$ 1 mA/cm², $i_{d,MO} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. Linha pontilhada representa $\langle i_{d,M} \rangle + \langle i_{d,MO} \rangle$.

Com os resultados acima, conclui-se que, num sistema físico que siga este modelo, caso fosse possível realizar medidas em tempos suficientemente longos (tempos maiores que o tempo de relaxação deste modelo) que poderiam assemelhar-se a condições estacionárias, suas curvas experimentais de $\langle i \rangle / E$ teriam a forma de uma onda polarográfica, não apresentando nem picos nem descontinuidades e tendo a mesma forma que a curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (a qual não pode ser alcançada experimentalmente). Além disso, este comportamento indicaria que o sistema físico está numa condição em que apresenta apenas monoestabilidade. A presença do intermediário ($M^{2+}(\text{ads})$) no mecanismo não leva à ocorrência de descontinuidades nas curvas transientes de $\langle i \rangle / E$.

5.2.3. ZONAS DE MONOESTABILIDADE NO MODELO DE UMA ESPÉCIE ADSORVIDA E DISSOLUÇÃO DO ÓXIDO DEPENDENTE DO GRAU DE RECOBRIMENTO.

O espaço dos parâmetros do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, dado por i_0 , $i_{d,0}$ e β ($i_0 > 0$, $i_{d,0} > 0$ e $\beta \geq 0$), não constitui uma única zona de monoestabilidade. Na verdade, o espaço dos parâmetros está dividido em duas zonas, sendo uma delas a de monoestabilidade (a outra zona apresentando múltiplos pontos fixos será discutida na seção 5.3.1). É o parâmetro que divide o espaço dos parâmetros em dois é β . A condição para este modelo estar na zona de monoestabilidade, ou seja, os valores de β para os quais as curvas de grau de recobrimento/potencial apresentem um único ponto fixo para cada valor de potencial, será determinada nas análises bifurcacional e de estabilidade linear deste modelo logo abaixo.

Iniciando pela busca dos pontos fixos deste modelo, verifica-se, depois de igualar a EQUAÇÃO (3.3.2) a zero, que não se pode obter uma expressão analítica do ponto fixo θ_s em função dos parâmetros do modelo. Porém, pode ser obtida a expressão do potencial E em função de θ_s , dada abaixo:

$$E = \frac{1}{\alpha f} \left[-\beta \theta_s + \ln\left(\frac{i_{d,0}}{i_0}\right) + \ln\left(\frac{\theta_s}{1-\theta_s}\right) \right]. \quad (5.2.3.1)$$

A partir desta equação, pode ser obtida a zona de monoestabilidade do espaço dos parâmetros deste modelo, buscando em que condições não ocorrem pontos de máximo nem de mínimo na EQUAÇÃO (5.2.3.1). Para isto, basta calcular a derivada da EQUAÇÃO (5.2.3.1) em relação a θ_s , igualá-la a zero e resolver a equação algébrica resultante. Esta equação tem a seguinte forma:

$$\frac{1}{\alpha f} \left[\frac{1}{\theta_s} + \frac{1}{1-\theta_s} - \beta \right] = 0. \quad (5.2.3.2)$$

Esta equação tem solução e ela é dada pelas raízes abaixo:

$$\theta_{s,\max} = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4}{\beta}} \right) \quad (5.2.3.3)$$

e

$$\theta_{s,\min} = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4}{\beta}} \right). \quad (5.2.3.4)$$

$\theta_{s,\min}$ e $\theta_{s,\max}$ podem corresponder, respectivamente, aos valores de θ_s nos pontos de mínimo e de máximo na curva de E/θ_s (EQUAÇÃO 5.2.3.1). Para que estas raízes não sejam os pontos de máximo e de mínimo da curva de E/θ_s , elas devem ser reais e iguais ou devem ser imaginárias. As raízes $\theta_{s,\min}$ e $\theta_{s,\max}$ são reais e iguais quando $\beta = 4$. E elas são imaginárias quando $\beta < 4$. Portanto, a condição para que as curvas de θ_s/E apresentem um único ponto fixo para cada valor do potencial E é $\beta \leq 4$. Isto pode ser verificado nas FIGURAS 5.2.3.1 e 5.2.3.2, onde estão representadas, respectivamente, curvas estacionárias de θ/E (θ_s/E) simuladas para $\beta = 4$ e $\beta < 4$. Ambas as curvas têm um único valor de θ_s para cada valor de E , estando de acordo com o resultado previsto algebricamente, e têm a forma de uma onda polarográfica (típica forma desta curva quando há apenas um ponto fixo para cada valor de E).

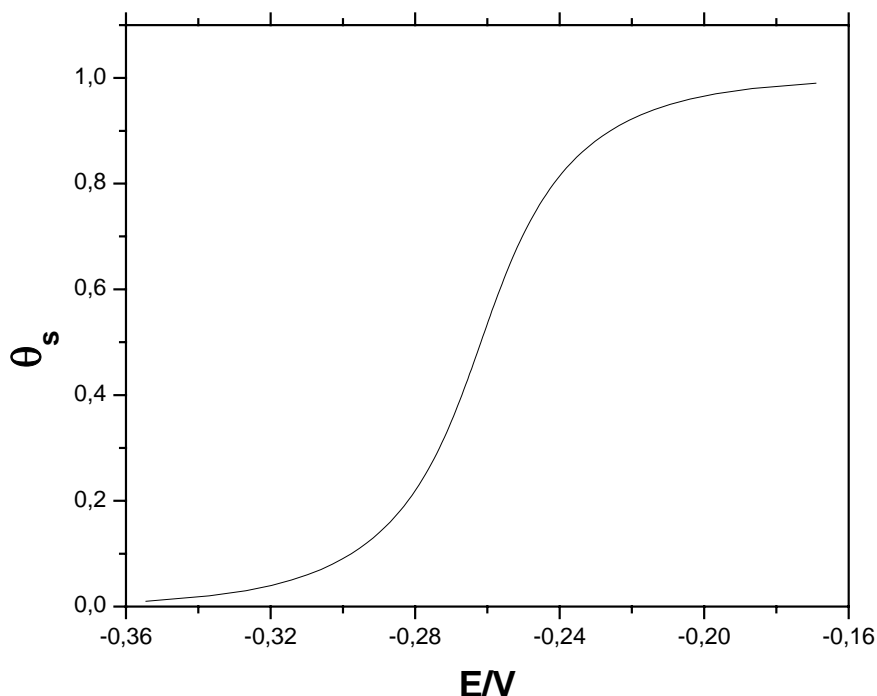


FIGURA 5.2.3.1. Curva de θ_s/E , resultado de uma simulação usando a EQUAÇÃO (5.2.3.1) onde o valor de β era igual a 2. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Quanto ao efeito da variação dos parâmetros i_0 e $i_{d,0}$ sobre a curva de θ_s/E , nenhum destes parâmetros influencia no número de pontos fixos para um mesmo valor de E . Isto se deve a que os parâmetros i_0 e $i_{d,0}$ não influenciarem na ocorrência ou não de pontos de máximo e de mínimo na EQUAÇÃO (5.2.3.1). Isto, por sua vez, se deve ao fato de i_0 e $i_{d,0}$ aparecerem apenas como uma

constante dada pelo termo $\ln\left(\frac{i_{d,0}}{i_0}\right)$ na EQUAÇÃO (5.2.3.1), sendo eliminados ambos quando se calcula a derivada em relação a θ_s da EQUAÇÃO (5.2.3.1). O único efeito da variação dos parâmetros i_0 e $i_{d,0}$ sobre a curva de θ_s/E é o seu deslocamento, o que foi verificado nas simulações de curvas de θ_s/E em que se variavam os parâmetros i_0 e $i_{d,0}$ variam, com β fixo. Os resultados destas simulações estão no ANEXO VIII.

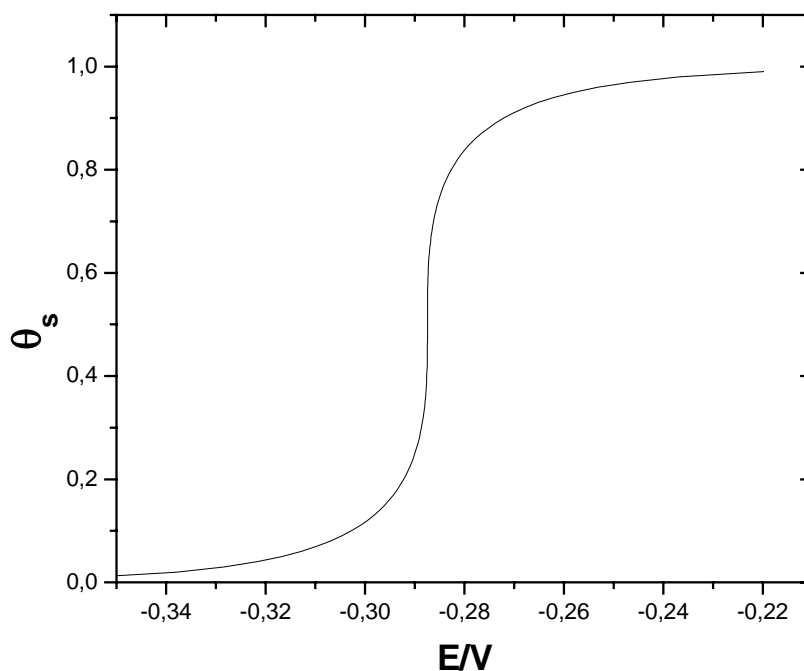


FIGURA 5.2.3.2. Curva de θ_s/E , resultado de uma simulação usando a EQUAÇÃO (5.2.3.1) onde o valor de β era igual a 4. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Uma vez determinada a condição para que as curvas estacionárias deste modelo tenham um único ponto fixo para cada valor do potencial, é a vez de determinar a estabilidade dos pontos fixos nesta condição. O primeiro passo é determinar a matriz jacobiana da EQUAÇÃO (3.3.2) (equação diferencial do modelo) no ponto fixo θ_s . A matriz jacobiana 1x1 \mathbf{J} do modelo é:

$$\mathbf{J} = \left[\frac{1}{q_f} \left(-i_0 e^{\alpha f E} + i_{d,0} \beta e^{-\beta \theta_s} \theta_s - i_{d,0} e^{-\beta \theta_s} \right) \right]. \quad (5.2.3.5)$$

Nesta matriz 1x1 \mathbf{J} não é possível determinar o autovalor em termos dos parâmetros do modelo através de uma expressão analítica nem obter expressões para o traço e o determinante em função dos parâmetros para estudar o sinal do autovalor desta matriz. Uma maneira de resolver este problema é obter uma

expressão em função de θ_s que permita estudar o sinal do elemento da matriz jacobiana (que corresponde ao autovalor, ao determinante e ao traço desta matriz). Para isto, basta substituir a EQUAÇÃO (5.2.3.1) em (5.2.3.5) e arranjar de forma adequada a expressão resultante, obtendo-se o seguinte resultado para a matriz jacobiana do modelo:

$$\mathbf{J} = \left[\frac{i_{d,0} e^{-\beta \theta_s}}{q_f} \left(\frac{-\beta \theta_s^2 + \beta \theta_s - 1}{1 - \theta_s} \right) \right]. \quad (5.2.3.6)$$

Para determinar o sinal do elemento desta matriz jacobiana, basta estudar o sinal da função quadrática $f(\theta_s)$ dentro dos parênteses:

$$f(\theta_s) = -\beta \theta_s^2 + \beta \theta_s - 1, \quad (5.2.3.7)$$

que corresponde ao sinal do elemento da matriz 1×1 \mathbf{J} . Para isto, é preciso verificar o sinal do coeficiente que multiplica o termo θ_s^2 e determinar os zeros da função $f(\theta_s)$. O coeficiente que multiplica θ_s^2 é negativo, $-\beta$. Como $\beta > 0$, a parábola associada a $f(\theta_s)$ tem concavidade voltada para baixo. Em relação aos zeros de $f(\theta_s)$, estes são iguais às raízes da EQUAÇÃO (5.2.3.2), EQUAÇÕES (5.2.3.3) e (5.2.3.4). Em função disso, verifica-se o seguinte em relação às raízes $\theta_{s,\min}$ e $\theta_{s,\max}$: elas são reais e iguais, quando $\beta = 4$, e imaginárias, quando $\beta < 4$. Desta forma, tendo em conta estes resultados e que a parábola associada à função $f(\theta_s)$ tem concavidade voltada para baixo, pode afirmar-se o seguinte em relação ao comportamento do sinal da função $f(\theta_s)$: quando $\beta < 4$, $f(\theta_s)$ assume apenas valores negativos no intervalo $0 \leq \theta_s < 1$; e quando $\beta = 4$, $f(\theta_s)$ assume apenas valores negativos no intervalo $0 \leq \theta_s < 1$, com exceção da situação em que $f(\theta_s) = 0$ para $\theta_s = \theta_{s,\min} = \theta_{s,\max} = 1/2$. Portanto, para $\beta \leq 4$, o elemento da matriz 1×1 \mathbf{J} é negativo – com exceção de $\theta_s = 1/2$, quando $\beta = 4$. Isto significa que os pontos fixos para $\beta \leq 4$ são assintoticamente estáveis, exceto para $\theta_s = 1/2$ (quando $\beta = 4$). Para $\theta_s = 1/2$, quando $\beta = 4$, o autovalor da matriz 1×1 \mathbf{J} é zero e, portanto, este ponto fixo é não-hiperbólico. Então, nada pode ser afirmado sobre a estabilidade deste ponto fixo utilizando a análise de estabilidade linear (GUCKENHEIMER & HOLMES, 1983). Além disso, $\theta_{s,\min}$ e $\theta_{s,\max}$, quando $\beta = 4$, são os valores de θ_s em um ponto de bifurcação e pontos de bifurcação não podem ser atingidos experimentalmente. Tendo em conta estas informações e que o importante em relação aos pontos de bifurcação é o que acontece antes e depois deles, verificou-se que a determinação da estabilidade deste ponto fixo não tem importância e decidiu-se, na presente tese, não se estudar a estabilidade do ponto fixo $\theta_s = 1/2$ por outros métodos.

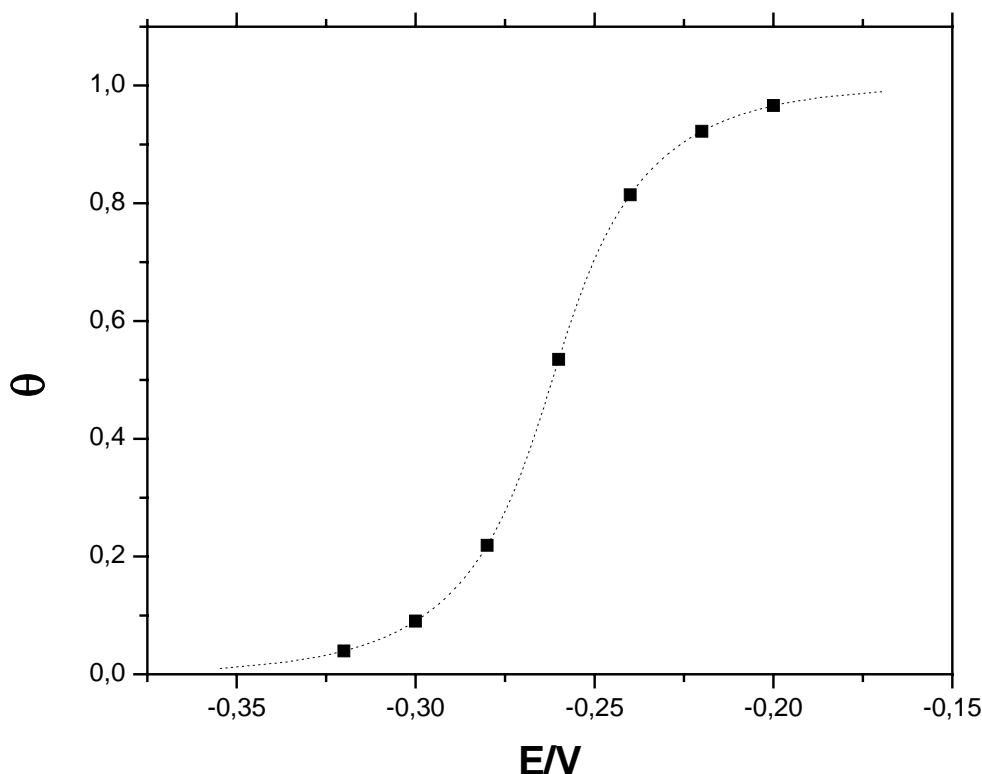


FIGURA 5.2.3.3. Gráficos de uma curva estacionária de θ/E (linha pontilhada), calculada a partir da EQUAÇÃO (5.2.3.1), e de uma curva transiente de θ/E com tempo de medida 10^4 s (■). A curva transiente foi construída a partir de simulações de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2), onde o valor do potencial inicial E_i foi $-0,33675$ V, com $\langle i \rangle_i = 1,94 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² e $\theta_i = 0,02018$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_0 = 1,0$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm², $\beta = 2$ e $T = 298^\circ$ K.

As simulações de curvas transientes de grau de recobrimento/potencial para longos tempos de medida confirmam que os pontos fixos no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução dependente do grau de recobrimento, quando $\beta \leq 4$, são assintoticamente estáveis. Isto pode ser visto nas FIGURAS 5.2.3.3 e 5.2.3.4. Em cada uma delas estão representadas uma curva transiente (■) e uma curva estacionária (linha pontilhada) de θ/E , sendo que o valor de β na FIGURA 5.2.3.3 é igual a 2 e na FIGURA 5.2.3.4 é igual a 4. O tempo de medida na curva transiente de θ/E na FIGURA 5.2.3.3 foi 10^4 s enquanto na FIGURA 5.2.3.4 foi $2 \cdot 10^5$ s. Nas duas figuras as curvas transientes de grau de recobrimento/potencial com longos tempos de medida se sobrepõem às respectivas curvas estacionárias, confirmando que os pontos fixos deste modelo são assintoticamente estáveis.

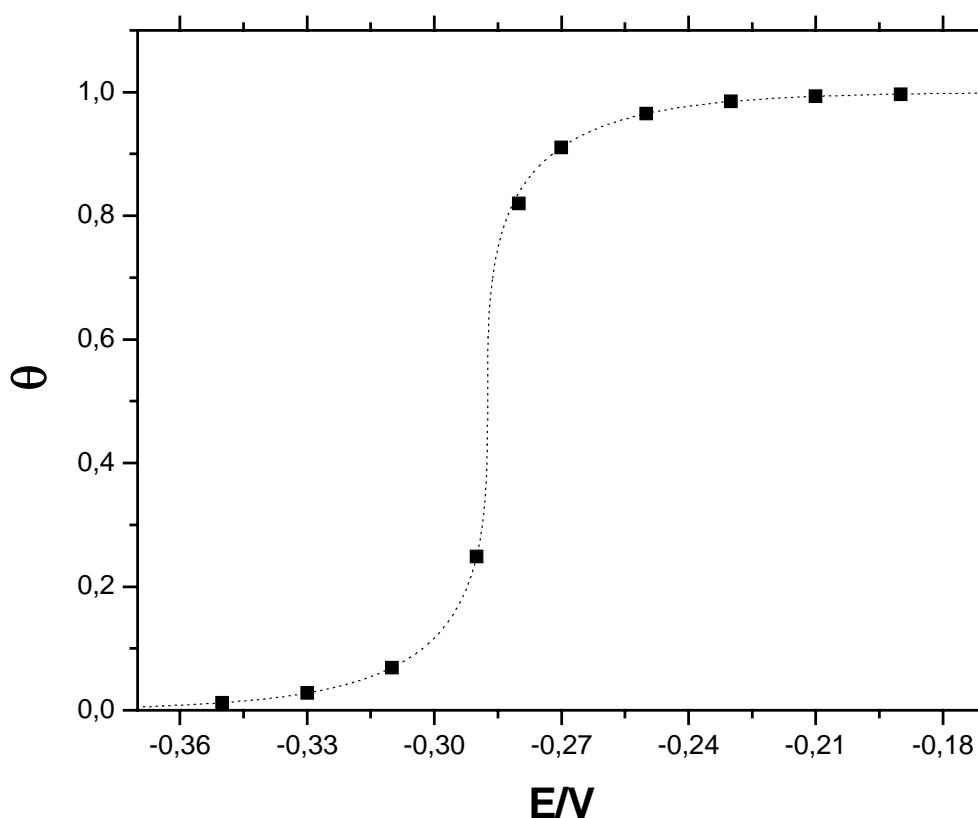


FIGURA 5.2.3.4. Gráficos de uma curva estacionária de θ/E (linha pontilhada), calculada a partir da EQUAÇÃO (5.2.3.1), e de uma curva transiente de θ/E com tempo de medida $2 \cdot 10^5$ s (■). A curva transiente foi construída a partir de simulações de saltos potenciostáticos anódicos envolvendo a resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2), onde o valor do potencial inicial E_i foi $-0,3724$ V, com $\langle i \rangle_i = 4,9 \cdot 10^{-7}$ mA/cm² e $\theta_i = 0,005$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos parâmetros: $i_0 = 1,0$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm², $\beta = 4$ e $T = 298^\circ$ K.

Foram realizadas simulações de curvas estacionárias e transientes (com longo tempo de medida) de $\langle i \rangle/E$ na zona de monoestabilidade do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução dependente do grau de recobrimento, ou seja, para $\beta \leq 4$. Nestas simulações, verificou-se que nas curvas de estacionárias de $\langle i \rangle_s/E$ ($\langle i \rangle_s/E$) há apenas um valor de $\langle i \rangle$ para cada valor de E e que as curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ com longo tempo de medida sobrepunham-se às curvas estacionárias correspondentes. Além disso, verificou-se que as curvas de $\langle i \rangle_s/E$ podem ter a forma de uma onda polarográfica, como no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, ou podem apresentar um pico. É o que mostram as curvas estacionárias e transientes de $\langle i \rangle/E$ representadas nas FIGURAS 5.2.3.5, 5.2.3.6 e 5.2.3.8.

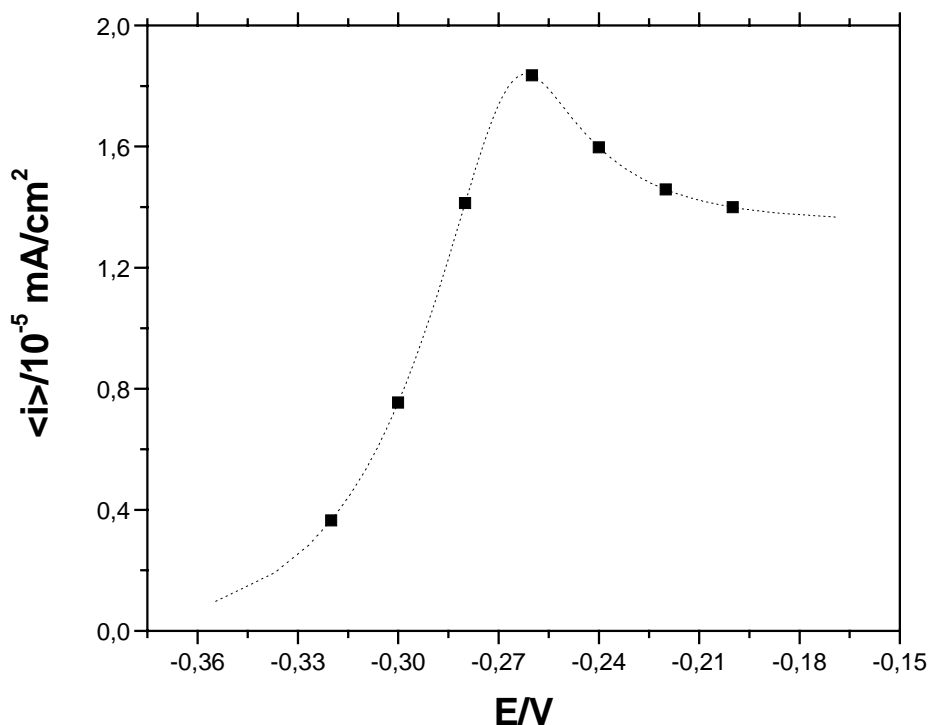


FIGURA 5.2.3.5. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.1.3), (3.1.4) e (5.2.3.1) e de uma curva transiente de $\langle i \rangle / E$ (■) com tempo de medida 10^4 s. A curva transiente foi construída a partir das EQUAÇÕES (3.1.3) e (3.1.4) e dos resultados da resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2). Na simulação da curva transiente, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,33675$ V, com $\langle i \rangle_i = 1,94 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² e $\theta_i = 0,02018$. $\beta = 2$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_0 = 1,0$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K.

Nas FIGURAS 5.2.3.5 e 5.2.3.6, em cada uma delas, está representada uma curva transiente de $\langle i \rangle / E$ com longo tempo de medida (■) e uma curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha pontilhada). O tempo de medida das curvas transientes em ambas as figuras foi 10^4 s. As curvas de $\langle i \rangle / E$ na FIGURA 5.2.3.5 correspondem àquelas de θ / E representadas na FIGURA 5.2.3.3. As curvas na FIGURA 5.2.3.6 são o resultado de simulações para a condição em que β é igual a zero, sendo os demais parâmetros iguais aos utilizados nas simulações para construir as curvas da FIGURA 5.2.3.3. O que se verifica é que, em ambas as figuras, as curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ para um longo tempo de medida sobrepõem as curvas estacionárias correspondentes. Porém, na FIGURA 5.2.3.5, as curvas transientes tendem a uma curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ apresentando um pico, enquanto, na FIGURA 5.2.3.6, elas tendem a uma curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ com a forma de uma onda polarográfica.

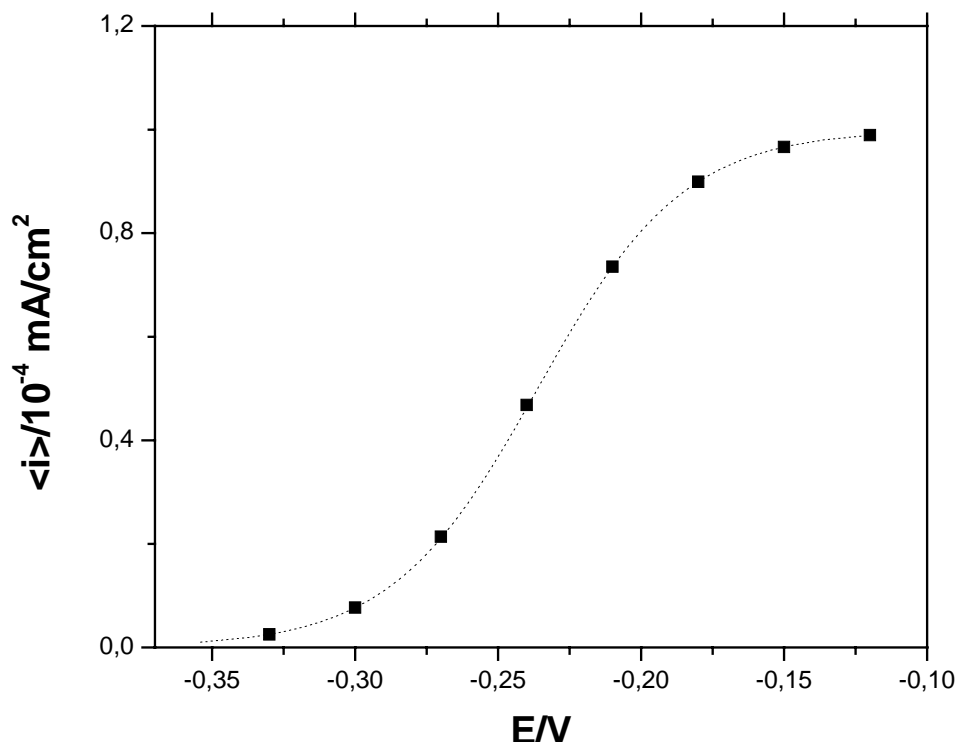


FIGURA 5.2.3.6. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.1.3), (3.1.4) e (5.2.3.1) e de uma curva transiente de $\langle i \rangle / E$ (■) com tempo de medida 10^4 s. A curva transiente foi construída a partir das EQUAÇÕES (3.1.3) e (3.1.4) e dos resultados da resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2). Na simulação da curva transiente, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,33675$ V, com $\langle i \rangle_i = 1,94 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² e $\theta_i = 0,02018$. Simulações para β igual a 0. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos parâmetros: $i_0 = 1,0$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K.

O motivo da ocorrência de um pico na curva de $\langle i \rangle_s / E$ na FIGURA 5.2.3.5 pode ser entendido a partir da FIGURA 5.2.3.7. Nela estão as curvas de $\langle i \rangle_s / E$, i / E e $i_{d,0} e^{-\beta \theta_s} / E$, todas simuladas nas mesmas condições que as curvas da FIGURA 5.2.3.5. A ocorrência do pico se deve ao fato de que, como se pode ver na FIGURA 5.2.3.7, inicialmente a densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_s$ aumenta exponencialmente com o potencial – pesando aí o termo i da EQUAÇÃO (3.1.3) devido aos baixos valores de θ_s nesta faixa de potencial, permitindo que a curva de $\langle i \rangle_s$ tenha valores maiores que $i_{d,0} e^{-\beta}$ (valor de $\langle i \rangle_s$ no plateau) – e então, para potenciais maiores, diminui exponencialmente com o potencial tendendo ao valor de $i_{d,0} e^{-\beta}$, seguindo o comportamento da curva de $i_{d,0} e^{-\beta \theta_s}$ – aí pesa o termo $(1 - \theta_s)$ da EQUAÇÃO (3.1.3) devido aos altos valores de θ_s nesta faixa de potencial, onde θ_s tende a 1. A curva de $\langle i \rangle_s / E$ segue o comportamento da curva de $i_{d,0} e^{-\beta \theta_s} / E$ em regiões de maior potencial – na

condição estacionária, $\langle i \rangle_s = \langle i_d \rangle_s$ ($\langle i_d \rangle$ é obtida pelas EQUAÇÕES (3.1.5) e (3.3.1)) - porque nesta região θ_s está próximo de 1.

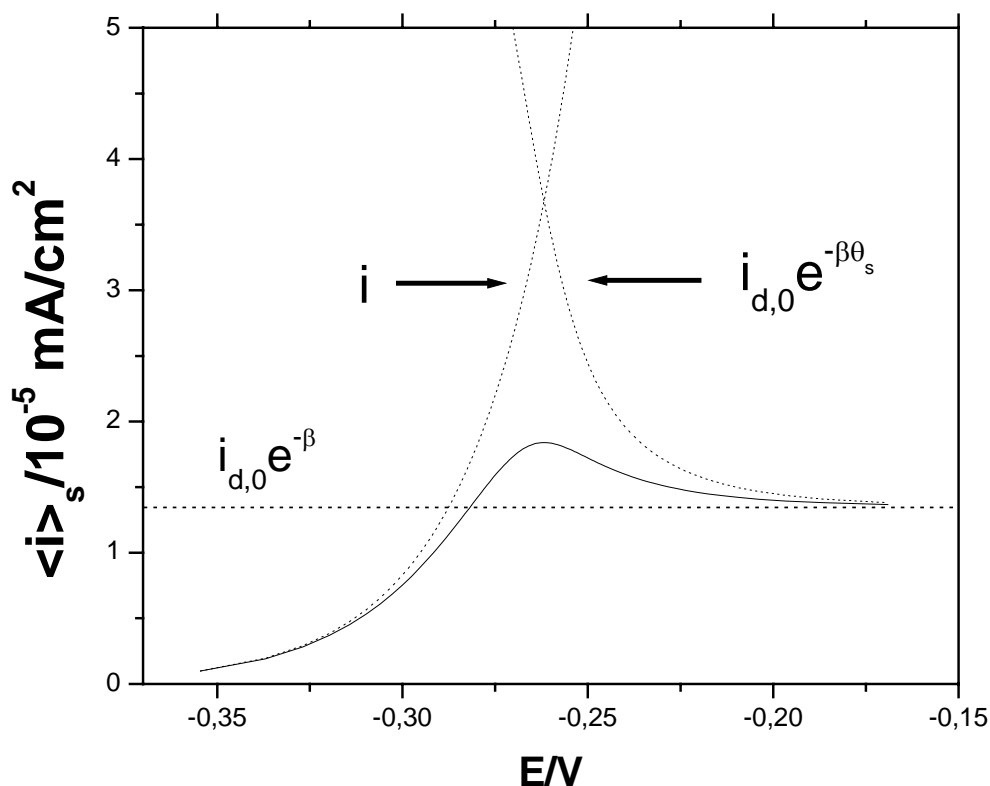


FIGURA 5.2.3.7. Gráfico da curva de $\langle i \rangle_s/E$, já apresentado na FIGURA 5.2.3.5, junto a curvas de i/E e $i_{d,0}e^{-\beta\theta_s}/E$ simuladas nas mesmas condições que esta curva. As curvas de i/E e $i_{d,0}e^{-\beta\theta_s}/E$ estão representadas por linhas pontilhadas e estão indicadas por setas na figura. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Também em linha pontilhada está representado o valor $i_{d,0}e^{-\beta}$.

Quanto à forma de onda polarográfica da curva estacionária de $\langle i \rangle_s/E$ na FIGURA 5.2.3.6, esta se deve a um fato já discutido no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante (seção 5.2.1): na EQUAÇÃO (3.1.3), com o aumento de E aumenta i , mas ao mesmo tempo aumenta θ , só que a área não recoberta ($1-\theta$) passa a pesar mais em potenciais mais baixos, levando a curva de $\langle i \rangle_s/E$ diretamente ao plateau na região de maiores valores de potencial (a densidade de corrente $\langle i \rangle_s$, no plateau, tem aproximadamente o valor de $i_{d,0}$, pois β é igual a zero). Tanto a forma quanto o valor assumido no patamar pela curva de $\langle i \rangle_s/E$ na FIGURA 5.2.3.7 eram de se esperar, pois, quando β é zero, o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento reduz-se ao modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante.

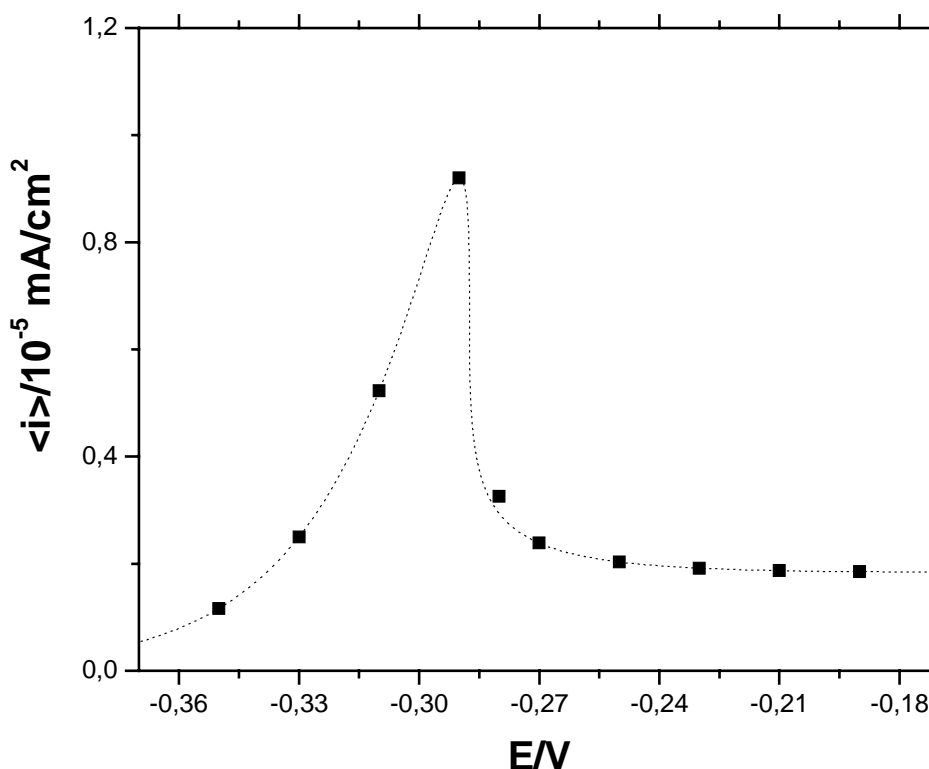


FIGURA 5.2.3.8. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.1.3), (3.1.4) e (5.2.3.1) e de uma curva transiente de $\langle i \rangle/E$ (■) com tempo de medida $2 \cdot 10^5$ s. A curva transiente foi construída a partir das EQUAÇÕES (3.1.3) e (3.1.4) e dos resultados da resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2). Na simulação da curva transiente, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,3724$ V, com $\langle i \rangle_i = 4,9 \cdot 10^{-7}$ mA/cm² e $\theta_i = 0,005$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_0 = 1,0$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm², $\beta = 4$ e $T = 298^\circ$ K.

Na FIGURA 5.2.3.8, está representada uma curva transiente de $\langle i \rangle/E$ (■), construída para o tempo de medida $2 \cdot 10^5$ s, e a curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ (linha pontilhada). As curvas de $\langle i \rangle/E$ na FIGURA 5.2.3.8 correspondem àquelas de θ/E representadas na FIGURA 5.2.3.4. O que se verifica, como já colocado, é que a curva transiente de $\langle i \rangle/E$ com longo tempo de medida se sobrepõe à curva estacionária correspondente. Isto ocorre porque os pontos fixos, quando $\beta = 4$, são assintoticamente estáveis. Na FIGURA 5.2.3.8, há um pico na curva estacionária de $\langle i \rangle/E$. A explicação para a ocorrência deste pico na curva de $\langle i \rangle_s/E$ é a mesma dada para a curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ da FIGURA 5.2.3.5: como se pode ver na FIGURA 5.2.3.9 – onde estão representadas as curvas de $\langle i \rangle_s/E$, i/E e $i_{d,0}e^{-\beta\theta_s}/E$, todas simuladas nas mesmas condições que as curvas da FIGURA 5.2.3.8 – a ocorrência do pico se deve ao fato de que inicialmente a densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_s$ aumenta

exponencialmente com o potencial - pesando aí o termo i da EQUAÇÃO (3.1.3) devido aos baixos valores de θ_s nesta faixa de potencial, permitindo que a curva de $\langle i \rangle_s$ atinja valores maiores que $i_{d,0}e^{-\beta}$ (valor de $\langle i \rangle_s$ no plateau) – e então, para potenciais maiores, diminui exponencialmente com o potencial tendendo ao valor de $i_{d,0}e^{-\beta}$, seguindo o comportamento da curva de $i_{d,0}e^{-\beta\theta_s}/E$ – aí pesa o termo $(1 - \theta_s)$ da EQUAÇÃO (3.1.3) devido aos altos valores de θ_s nesta faixa de potencial, onde θ_s tende a 1. A curva de $\langle i \rangle_s/E$ segue o comportamento da curva de $i_{d,0}e^{-\beta\theta_s}$ em regiões de mais alto potencial – na condição estacionária, $\langle i \rangle_s = \langle i_d \rangle_s$ - porque, nesta região, θ_s está próximo de 1.

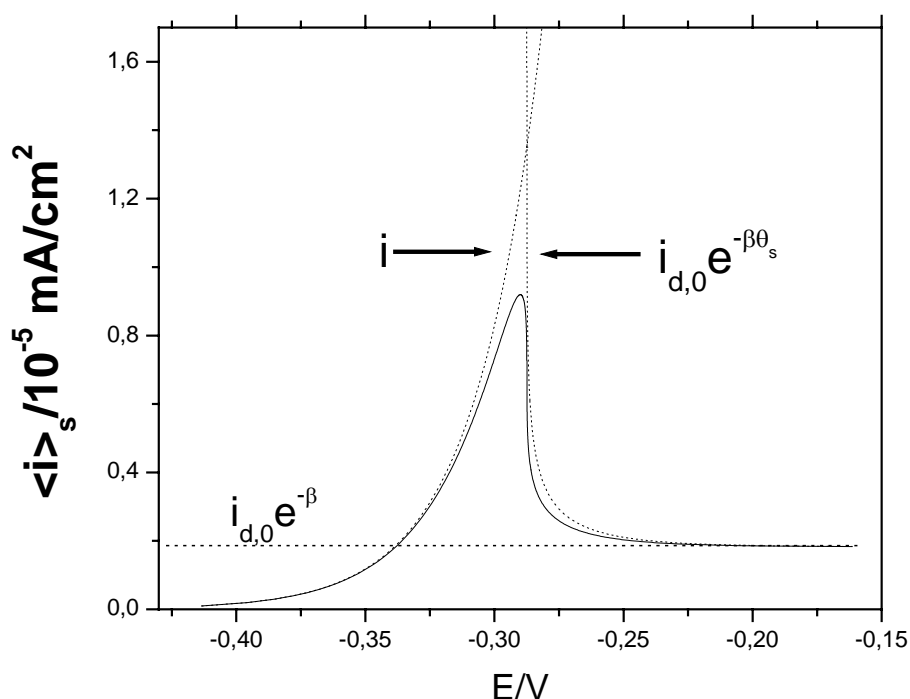


FIGURA 5.2.3.9. Gráfico da curva de $\langle i \rangle_s/E$, já apresentado na FIGURA 5.2.3.8, junto a curvas de i/E e $i_{d,0}e^{-\beta\theta_s}/E$ simuladas nas mesmas condições que esta curva. As curvas de i/E_s e $i_{d,0}e^{-\beta\theta_s}/E_s$ estão representadas por linhas pontilhadas e estão indicadas por setas na figura. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Também em linha pontilhada está representado o valor $i_{d,0}e^{-\beta}$.

Com os resultados acima, conclui-se que, num sistema físico que siga este modelo, caso fosse possível realizar medidas em tempos suficientemente longos que poderiam assemelhar-se a condições estacionárias, suas curvas experimentais de $\langle i \rangle/E$ teriam a forma de uma onda polarográfica ou apresentariam um pico, tendo as mesmas formas que pode apresentar a curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ (a qual não pode ser alcançada experimentalmente). Além disso, estes comportamentos indicariam que o sistema físico está numa condição em que apresenta apenas monoestabilidade.

5.2.4. ZONAS DE MONOESTABILIDADE NO MODELO DE DUAS ESPÉCIES ADSORVIDAS E DISSOLUÇÃO DO ÓXIDO DEPENDENTE DO GRAU DE RECOBRIMENTO.

O espaço dos parâmetros do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, dado por $i_{ox,0}$, i_p , $i_{d,M}$, $i_{d,MO,0}$ e β ($i_{ox,0}>0$, $i_p>0$, $i_{d,M}>0$, $i_{d,MO,0}>0$ e $\beta\geq 0$), não constitui uma única zona de monoestabilidade. Porém, ele não está dividido em apenas duas zonas. Há mais de uma zona de monoestabilidade neste modelo, já que esta não é mais determinada apenas pelos valores de β , mas também pela razão entre $i_{d,MO,0}$ e i_p . Isto será visto abaixo nas análises bifurcacional e de estabilidade linear deste modelo.

Iniciando pela busca dos pontos fixos das equações diferenciais deste modelo, EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2), aos igualá-las a zero para encontrar expressões analíticas para o ponto fixo (θ_M^s , θ_{MO}^s) em função dos parâmetros do modelo, verifica-se que não é possível obtê-las. Porém, pode ser obtida uma expressão do potencial E em função de θ_M^s e θ_{MO}^s :

$$E = \frac{1}{\alpha_{ox} f} \left[\ln \left(\frac{i_p + i_{d,M}}{i_{ox,0}} \right) + \ln \left(\frac{\theta_M^s}{1 - \theta_M^s - \theta_{MO}^s} \right) \right], \quad (5.2.4.1)$$

e também uma expressão relacionando θ_M^s e θ_{MO}^s :

$$\theta_M^s = \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \theta_{MO}^s e^{-\beta \theta_{MO}^s}. \quad (5.2.4.2)$$

Ao substituir a EQUAÇÃO (5.2.4.2) na EQUAÇÃO (5.2.4.1), obtém-se uma expressão de E em função apenas de θ_{MO}^s :

$$E = \frac{1}{\alpha_{ox} f} \left[-\beta \theta_{MO}^s + \ln \left(\frac{i_p + i_{d,M}}{i_{ox,0}} \right) + \ln \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right) + \ln \left(\frac{\theta_{MO}^s}{1 - \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right) e^{-\beta \theta_{MO}^s} \theta_{MO}^s - \theta_{MO}^s} \right) \right] \quad (5.2.4.3)$$

Com a EQUAÇÃO (5.2.4.3) podem ser determinadas as condições para que as curvas de grau de recobrimento/potencial tenham um valor de grau de recobrimento para cada valor de potencial, obtendo as condições para que não haja pontos de máximo e de mínimo nesta equação. Para tal, basta calcular a derivada da EQUAÇÃO (5.2.4.3) em relação a θ_{MO}^s , igualá-la a zero e resolver a

equação resultante. Antes de realizar isto, é importante discutir porque a EQUAÇÃO (5.2.4.3) será utilizada nesta análise. Ela será utilizada porque, na EQUAÇÃO (5.2.4.2), θ_M^s é uma função monovalorada de θ_{MO}^s , ou seja, a cada valor de θ_{MO}^s corresponde um valor de θ_M^s e, portanto, a cada ponto fixo corresponde um par de valores θ_M^s e θ_{MO}^s , relacionados pela EQUAÇÃO (3.6.4.2) (θ_{MO}^s não é uma função monovalorada de θ_M^s , não podendo ser utilizada uma expressão de θ_{MO}^s como função de θ_M^s). Isto garante que, ao determinar as condições para que nas curvas de θ_{MO}^s/E (curva estacionária de θ_{MO}/E) haja um único valor de θ_{MO}^s para cada valor de E , também determinam-se as condições para que haja um único valor de θ_M^s nas curvas de θ_M^s/E (curva estacionária de θ_M/E) e que efeitos como deslocamento da curva de θ_{MO}^s/E , por variação de alguns parâmetros, levarão ao deslocamento da curva de θ_M^s/E na mesma direção que o da curva de θ_{MO}^s/E .

O procedimento para determinar em que condições a curva de θ_{MO}^s/E tem um único valor de θ_{MO}^s para cada valor de E dá a seguinte equação:

$$\frac{1 - \beta \theta_{MO}^s + \beta \theta_{MO}^{s2}}{\alpha_{ox} f \left(1 - \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right) e^{-\beta \theta_s \theta_{MO}^s - \theta_{MO_s}^s} \right) \theta_{MO}^s} = 0. \quad (5.2.4.4)$$

Esta equação tem solução e ela é dada pelas raízes abaixo:

$$\theta_{MO}^{s,max} = \frac{1}{2} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4}{\beta}} \right] \quad (5.2.4.5)$$

e

$$\theta_{MO}^{s,min} = \frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{4}{\beta}} \right]. \quad (5.2.4.6)$$

$\theta_{MO}^{s,min}$ e $\theta_{MO}^{s,max}$ podem corresponder, respectivamente, aos valores de θ_{MO}^s nos pontos de mínimo e de máximo na curva de E/θ_{MO}^s (EQUAÇÃO 5.2.4.3). Para que estas raízes não sejam os pontos de mínimo e de máximo da curva de E/θ_{MO}^s , elas devem ser reais e iguais ou devem ser imaginárias. As raízes $\theta_{MO}^{s,min}$ e $\theta_{MO}^{s,max}$ são reais e iguais quando $\beta = 4$. E elas são imaginárias quando $\beta < 4$. Portanto, as curvas de θ_{MO}^s/E têm um único valor de θ_{MO}^s para cada valor de E , quando $\beta \leq 4$. Porém, esta não é a única condição para que nas curvas de θ_{MO}^s/E haja um valor de θ_{MO}^s para cada valor de E . O motivo disto será explicado pelo que segue. Uma condição necessária para que $\theta_{MO}^{s,min}$ e $\theta_{MO}^{s,max}$ sejam pontos de mínimo e de máximo é $\beta > 4$ (nesta condição, $\theta_{MO}^{s,min}$ e

$\theta_{MO}^{s,max}$ são raízes reais e distintas). Porém, ela não é condição suficiente. Isto ocorre porque, no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, há valores de θ_{MO}^s para os quais não existe um valor de E. Isto significa que poderá haver ou não pontos de máximo e de mínimo na curva de E/θ_{MO}^s , quando $\beta > 4$, pois entre os valores de θ_{MO}^s para os quais não há E poderão estar $\theta_{MO}^{s,min}$ e $\theta_{MO}^{s,max}$. Como estes valores de θ_{MO}^s para os quais não existe um valor de E dependem dos parâmetros i_p e $i_{d,MO,0}$, tais parâmetros também determinam se não haverá pontos de máximo e de mínimo na curva de E/θ_{MO}^s e, portanto, se as curvas de θ_{MO}^s/E terão ou não um valor de θ_{MO}^s para cada valor de E. Para o caso em que $\beta \leq 4$, como $\theta_{MO}^{s,min}$ e $\theta_{MO}^{s,max}$ não são pontos de mínimo e de máximo, o fato de haver valores de θ_{MO}^s para os quais não existe um valor de E não influencia na ocorrência ou não de pontos de máximo e de mínimo na curva de E/θ_{MO}^s e, portanto, as curvas de θ_{MO}^s/E terão um valor de θ_{MO}^s para cada valor de E, para quaisquer valores positivos de i_p e $i_{d,MO,0}$. Toda esta análise para as curvas θ_{MO}^s/E , como já colocado, é estendida às curvas de θ_M^s/E .

Desta forma, para a determinação das condições onde há um único ponto fixo para cada valor de E neste modelo, ou seja, um único valor de θ_{MO}^s na curva de θ_{MO}^s/E e um único valor de θ_M^s na curva de θ_M^s/E , será necessário realizar uma análise para saber em que condições os valores de i_p e $i_{d,MO,0}$ fazem com que a curva de θ_{MO}^s/E tenha um único valor de θ_{MO}^s para cada valor de E quando $\beta > 4$, análise esta que será apresentada mais adiante. Uma outra análise importante, que também será apresentada, é a respeito dos efeitos da variação dos parâmetros i_p e $i_{d,MO,0}$ sobre as curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E quando $\beta \leq 4$. Porém, antes de apresentar estas duas análises, serão feitas discussões sobre os efeitos da variação dos parâmetros $i_{ox,0}$ e $i_{d,M}$, i_p sobre as curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E quando $\beta \leq 4$ e sobre os resultados de simulações de curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E quando $\beta \leq 4$.

Os parâmetros $i_{ox,0}$ e $i_{d,M}$ não influenciam na ocorrência de pontos de máximo e de mínimo na EQUAÇÃO (5.2.4.3). Isto se deve ao fato de $i_{ox,0}$ e $i_{d,M}$ aparecerem apenas como uma constante dada pelo termo $\ln\left(\frac{i_{d,M} + i_p}{i_{ox,0}}\right)$ na

EQUAÇÃO (5.2.4.3), desaparecendo ambos quando se calcula a derivada em relação a θ_{MO}^s da EQUAÇÃO (5.2.4.3). O único efeito da variação dos parâmetros $i_{ox,0}$ e $i_{d,M}$ sobre esta equação é o aumento ou a diminuição do valor de E, que traduz-se no deslocamento da curva de θ_{MO}^s/E associada à EQUAÇÃO (5.2.4.3) – que, por sua vez, traduz-se no deslocamento da curva de θ_M^s/E correspondente. Foram realizadas simulações para verificar o comportamento das curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E quando variam-se $i_{ox,0}$ e $i_{d,M}$ (com os parâmetros β , i_p e $i_{d,MO,0}$ fixos) e os resultados mostraram que há apenas o deslocamento destas curvas, como era esperado. Tais resultados estão no ANEXO IX.

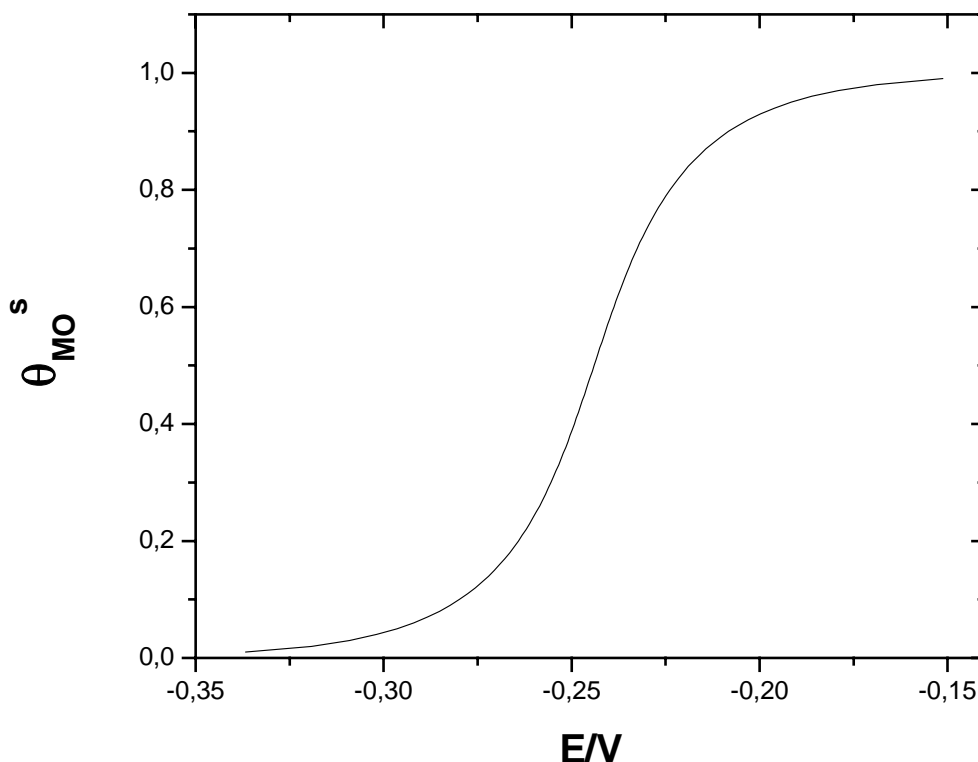


FIGURA 5.2.4.1. Curva estacionária de θ_{MO}^s/E , θ_{MO}^s/E , calculada a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), para $i_{d,MO,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$ e $\beta = 2 \cdot \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Em relação aos resultados da simulação de curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E para $\beta \leq 4$, verifica-se que nestas curvas há um único valor de θ_{MO}^s e um único valor de θ_M^s para cada valor de E . É o que mostram as curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E representadas, respectivamente, nas FIGURAS 5.2.4.1 e 5.2.4.2. Ambas as curvas, simuladas com os mesmos parâmetros, têm o valor de β igual a 2. Um aspecto interessante a ser apontado sobre estas curvas é ambas têm formas diferentes: enquanto a curva de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.2.4.1 tem a forma de uma onda polarográfica, a curva de θ_M^s/E da FIGURA 5.2.4.2 apresenta um pico. Os motivos destes comportamentos serão discutidos logo adiante na análise do efeito de $i_{d,MO,0}$ e i_p sobre as curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E quando $\beta \leq 4$.

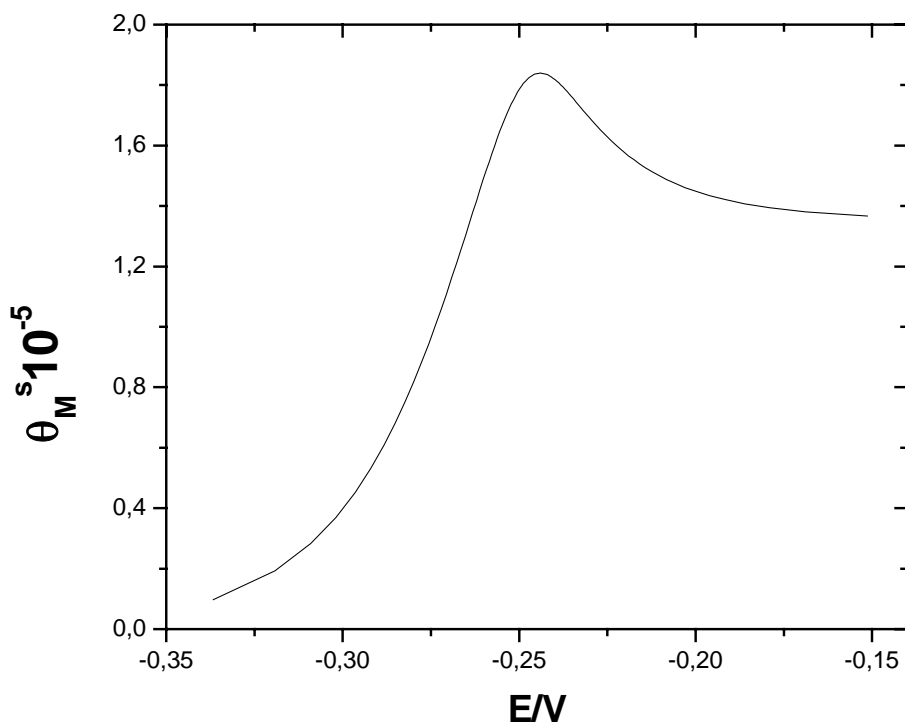


FIGURA 5.2.4.2. Curva estacionária de θ_M/E , θ_M^s/E , calculada a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), para $i_{d,MO,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$ e $\beta = 2$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Como foi colocado acima, os parâmetros i_p e $i_{d,MO,0}$ não influenciam no número de valores de θ_{MO}^s e θ_M^s para cada valor de E nas curvas θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E , quando $\beta \leq 4$. Porém, eles fazem com que estas curvas apresentem comportamentos distintos daqueles encontrados nas curvas de θ_s/E no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, quando $\beta \leq 4$. Para verificar tais comportamentos e discutir os motivos pelos quais eles ocorrem, serão analisadas abaixo curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E resultantes de simulações realizadas para valores crescentes de $i_{d,MO,0}$ (com β , i_p , $i_{ox,0}$ e $i_{d,M}$ fixos).

Antes de partir para a análise das curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E simuladas para valores crescentes de $i_{d,MO,0}$, quando $\beta \leq 4$, é preciso apontar um aspecto fundamental deste estudo: a análise das curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E poderia ser realizada tanto com o aumento $i_{d,MO,0}$ (com β , i_p , $i_{ox,0}$ e $i_{d,M}$ fixos) quanto com a diminuição de i_p (com β , $i_{d,MO,0}$, $i_{ox,0}$ e $i_{d,M}$ fixos), pois as curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E apresentarão os mesmos comportamentos nas duas situações. Isto ocorre porque, como pode ser verificado na EQUAÇÃO (5.2.4.3), é a variação da razão

$\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ que determina o comportamento da curva de θ_{MO^s}/E e, portanto, da curva de θ_M^s/E , quando se trata da variação de i_p e $i_{d,MO,0}$.

Foram realizadas simulações de curvas de θ_{MO^s}/E e θ_M^s/E para distintos valores de i_p (com β , $i_{d,MO,0}$, $i_{ox,0}$ e $i_{d,M}$ fixos), tendo valores da razão $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ iguais aos das curvas de θ_{MO^s}/E e θ_M^s/E para distintos valores de $i_{d,MO,0}$ (com β , i_p , $i_{ox,0}$ e $i_{d,M}$ fixos) que serão analisadas nesta seção, e elas apresentaram os mesmos comportamentos que as curvas de θ_{MO^s}/E e θ_M^s/E para distintos valores de $i_{d,MO,0}$. Os resultados das simulações das curvas de θ_{MO^s}/E e θ_M^s/E a distintos valores de i_p (com β , $i_{d,MO,0}$, $i_{ox,0}$ e $i_{d,M}$ fixos) estão no ANEXO IX.

Desta forma, nas análises que serão realizadas para $\beta \leq 4$ (assim como para $\beta > 4$), quando se estiver tratando dos efeitos do aumento de $i_{d,MO,0}$ e i_p sobre as curvas de θ_{MO^s}/E e θ_M^s/E , deve pensar-se o efeito do aumento da razão $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ sobre estas curvas.

A análise das curvas de θ_{MO^s}/E e θ_M^s/E simuladas para valores crescentes de $i_{d,MO,0}$ (com β , i_p , $i_{ox,0}$ e $i_{d,M}$), quando $\beta \leq 4$, será realizada primeiramente apresentando as curvas simuladas para $\beta < 4$ e o estudo dos motivos dos comportamentos destas curvas. Depois serão apresentadas e discutidas as curvas de θ_{MO^s}/E e θ_M^s/E para valores crescentes de $i_{d,MO,0}$ (com β , i_p , $i_{ox,0}$ e $i_{d,M}$), quando $\beta = 4$, as quais têm comportamentos análogos aos das curvas simuladas para $\beta < 4$, como será visto mais adiante.

Na FIGURA 5.2.4.3 estão duas curvas de θ_{MO^s}/E para dois valores de $i_{d,MO,0}$ (0,5 mA/cm² (a) e 1,0 mA/cm² (b)), com β igual a 2 e i_p igual a 1,0 mA/cm² e, portanto, para dois valores da razão $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ (0,5 (a) e 1,0 (b)). Estas

duas curvas representam o comportamento geral da curva de θ_{MO^s}/E ao variar $i_{d,MO,0}$ e i_p , quando $\beta < 4$: a permanência da forma de onda polarográfica e a presença de um intervalo de valores de θ_{MO^s} para os quais não há um valor de E . A explicação da forma de onda polarográfica das curvas de θ_{MO^s}/E da FIGURA 5.2.4.3 (e também da curva de θ_{MO^s}/E da FIGURA 5.2.4.1) é a seguinte: conforme aumenta E , aumenta a formação do intermediário $M^{2+}_{(ads)}$, o que leva, por sua vez, a uma maior formação de $MO_{(ads)}$ e, portanto, ao aumento de θ_{MO^s} , que tende a um valor entre 0 e 1 quando E tende a $+\infty$, devido ao fato de que nem todo intermediário $M^{2+}_{(ads)}$ formado vai a $MO_{(ads)}$. Isto pode ser verificado pelas EQUAÇÕES (5.2.4.1) e (5.2.4.2) para todo o espaço dos parâmetros considerado no modelo, exceto quando não há dissolução de $MO_{(ads)}$, ou seja, quando $i_{d,MO,0} = 0$. Nesta última condição, não é possível construir curvas estacionárias de θ_{MO}/E e θ_M/E , pois, como pode ser verificado pelas

EQUAÇÕES (3.2.11) e (3.4.2), θ_{MO}^s é igual a 1 para qualquer potencial. É também devido a que nem todo intermediário $M^{2+}_{(ads)}$ formado vai a $MO_{(ads)}$ que há a presença de um intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E nas curvas de θ_{MO}^s/E .

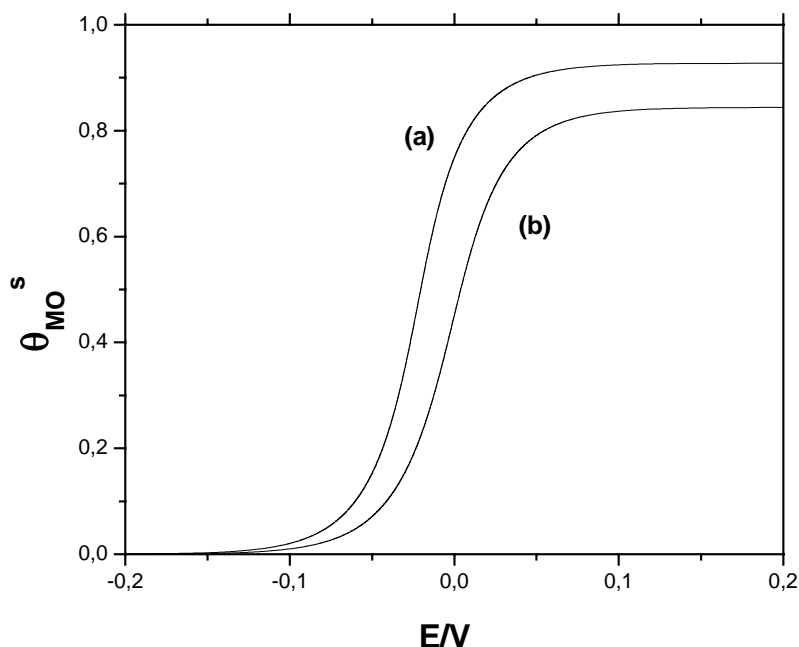


FIGURA 5.2.4.3. Curvas estacionárias de θ_{MO}^s/E , calculadas a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), para diferentes valores de $i_{d,MO,0}$ ($0,5 \text{ mA/cm}^2$ (a) e 1 mA/cm^2 (b)), $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$ e $\beta = 2$. Os valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ nas curvas (a) e (b)

são, respectivamente, $0,5$, e 1 . Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

A discussão sobre a existência do intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E nas curvas de θ_{MO}^s/E e do intervalo de valores de θ_M^s para os quais não há um valor de E nas curvas de θ_M^s/E correspondentes será retomada mais adiante e nela se verá que o intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E corresponde ao intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não se pode calcular a EQUAÇÃO (5.2.4.3). Também será visto que pode ocorrer mais de um intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não existe um valor de E na curva de θ_{MO}^s/E , estando isto relacionado com a influência dos parâmetros de i_p e $i_{d,MO,0}$ na ocorrência de pontos de máximo e de mínimo na curva de E/θ_{MO}^s quando $\beta > 4$.

Além dos dois comportamentos discutidos acima, nas curvas de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.2.4.3, há a diminuição dos valores de θ_{MO}^s (a um mesmo valor de E), conforme aumenta $i_{d,MO,0}$, e isto deve-se a que há um aumento da dissolução de $MO_{(ads)}$ (a um mesmo valor de E e em um transiente) com o aumento de $i_{d,MO,0}$ (o

que se verifica pelas EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2)). A diminuição dos valores de θ_{MO}^s leva ao deslocamento para a direita da curva de θ_{MO}^s/E , como o observado na FIGURA 5.2.4.3.

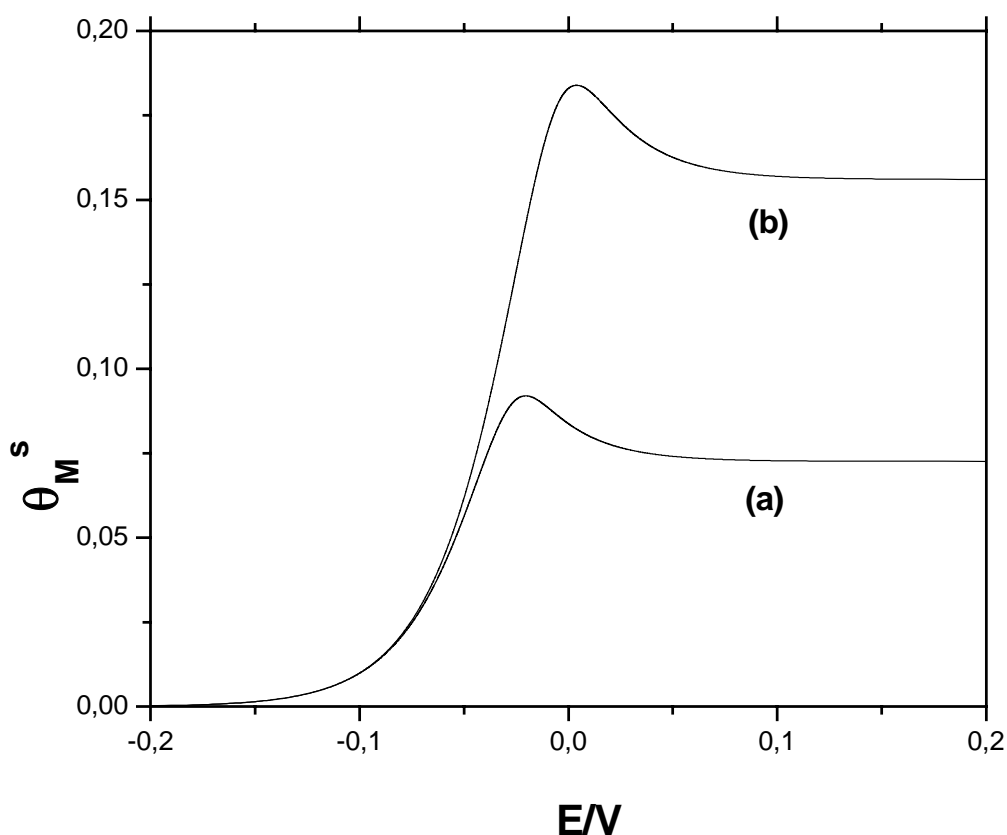


FIGURA 5.2.4.4. Curvas estacionárias de θ_M^s/E , calculadas a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), para diferentes valores de $i_{d,MO,0}$ ($0,5 \text{ mA/cm}^2$ (a) e 1 mA/cm^2 (b)), $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$ e $\beta = 2$. Os valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ nas curvas (a) e (b) são, respectivamente, $0,5$, e 1 . Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Na FIGURA 5.2.4.4, estão duas curvas de θ_M^s/E correspondentes às curvas de θ_{MO}^s/E_s da FIGURA 5.2.4.3. Elas têm um pico, sendo que a presença deste na curva de θ_M^s/E se dá num certo intervalo de valores de $i_{d,MO,0}$ e i_p , quando $\beta < 4$. A explicação para a ocorrência de um pico nas curvas de θ_M^s/E da FIGURA 5.2.4.4 (e na curva de θ_M^s/E da FIGURA 5.2.4.2) é a seguinte. Inicialmente, o aumento do potencial E leva ao aumento da formação do intermediário $M^{2+}_{(ads)}$ sem gerar suficiente passagem de $M^{2+}_{(ads)}$ a $MO_{(ads)}$, fazendo crescer θ_M^s e também θ_{MO}^s , porém, sem que este atinja altos valores, como se pode ver na FIGURA 5.2.4.3. A partir de um determinado potencial, há um grande aumento da passagem de $M^{2+}_{(ads)}$ a $MO_{(ads)}$ com o aumento de E , levando θ_{MO}^s a atingir valores altos (o que pode ser verificado na FIGURA

5.2.4.3, onde θ_{MO}^s tende a 0,9274 na curva (a) e a 0,8439 na curva (b)), quando E_s tende a $+\infty$). Como a superfície do eletrodo metálico tende a ficar toda recoberta por $M^{2+}_{(ads)}$ e $MO_{(ads)}$ (o que equivale a dizer que a soma $\theta_M^s + \theta_{MO}^s$ tenderá a 1) quando E tender a $+\infty$, o que pode ser verificado pela EQUAÇÃO (3.6.4.1), isto faz com que a quantidade do intermediário $M^{2+}_{(ads)}$ tenha valores baixos, assumindo θ_M^s valores menores que aquele apresentado no pico (como pode ser verificado na FIGURA 5.2.4.4, onde θ_M^s tende a 0,07256 na curva (a) e a 0,1560 na curva (b), conforme E tende a $+\infty$). Como será visto na análise da FIGURA 5.2.4.6, a presença do pico nas curvas de θ_M^s/E dar-se num certo intervalo de valores de $i_{d,MO,0}$ e i_p e o motivo disto será discutido mais adiante em tal análise.

Um outro aspecto das curvas de θ_M^s/E da FIGURA 5.2.4.4 é que há um aumento de θ_M^s , para um mesmo valor de E , quando aumenta $i_{d,MO,0}$. Ele se deve a que, com o aumento de $i_{d,MO,0}$, há um aumento da dissolução de $MO_{(ads)}$ (a um mesmo potencial e em um transiente), fazendo com que θ_{MO}^s atinja valores cada vez menores no estado estacionário (como já verificado nas curvas de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.2.4.3). Isto possibilita uma maior formação do intermediário, levando a valores maiores de θ_M^s (isto pode ser verificado pelas EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2)). Como conseqüência deste aumento, há um deslocamento para cima da curva de θ_M^s/E , conforme o valor de $i_{d,MO,0}$ aumenta, como pode ser verificado na FIGURA 5.2.4.4.

Um último aspecto das curvas de θ_M^s/E é o deslocamento para direita do pico da curva de θ_M^s/E , quando se aumenta $i_{d,MO,0}$. Este deslocamento se deve a que, como o intervalo de potencial onde ocorre o pico na curva de θ_M^s/E corresponde àquele onde há um grande aumento dos valores de θ_{MO}^s na curva de θ_{MO}^s/E (como pode ser verificado nas FIGURAS 5.2.4.3 e 5.2.4.4), a curva de θ_M^s/E desloca-se para a direita com o aumento de $i_{d,MO,0}$.

Na FIGURA 5.2.4.5, estão representadas três curvas de θ_{MO}^s/E para valores crescentes de $i_{d,MO,0}$ (1,25 mA/cm² (c), 2,5 mA/cm² (d) e 3,0 mA/cm² (e)) e, portanto, para valores crescentes de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ (1,25 (c), 2,5 (d) e 3,0 (e)). Os valores dos demais parâmetros usados na simulação destas curvas são os mesmos utilizados nas FIGURAS 5.2.4.3 e 5.2.4.4. As três curvas de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.2.4.5 têm o comportamento geral destas curvas ao variar $i_{d,MO,0}$ e i_p , descrito na análise das curvas da FIGURA 5.2.4.3: a permanência da forma de onda polarográfica e a presença de um intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E_s . Também concordando com o que foi colocado na análise das curvas da FIGURA 5.2.4.3, há uma diminuição dos valores de θ_{MO}^s , para um mesmo valor de E , conforme aumenta o valor de $i_{d,MO,0}$, a qual é acompanhada por um deslocamento da curva de θ_{MO}^s/E para a direita, comportamento este verificado nas curvas da FIGURA 5.2.4.5.

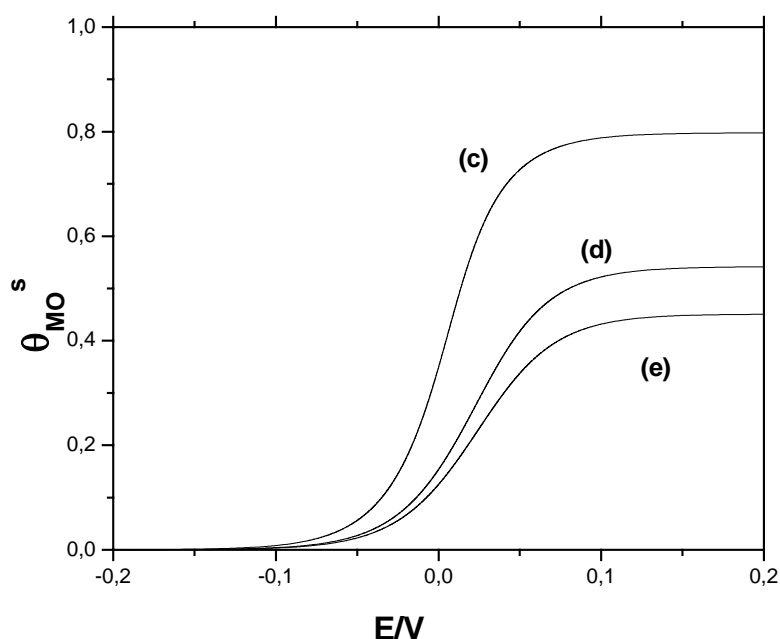


FIGURA 5.2.4.5. Curvas estacionárias de θ_{MO}/E , calculadas a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), para diferentes $i_{d,MO,0}$ (1,25 mA/cm² (c), 2,5 mA/cm² (d) e 3 mA/cm² (e)), $i_p = 1$ mA/cm² e $\beta = 2$. Os valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ nas curvas (c), (d) e (e) são, respectivamente, 1,25, 2,5 e 3. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ$ K.

Na FIGURA 5.2.4.6 estão as curvas de θ_M^s/E correspondentes às curvas de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.2.4.5. As três curvas de θ_M^s/E da FIGURA 5.2.4.6 apresentam uma mudança de forma, quando aumenta o valor de $i_{d,MO,0}$: as curvas de θ_M^s/E deixam de apresentar um pico e passam a ter a forma de uma onda polarográfica. Esta mudança de comportamento da curva de θ_M^s/E deve-se a que, com a diminuição de θ_{MO}^s (e o correspondente aumento de θ_M^s) conforme cresce $i_{d,MO,0}$ (a um mesmo valor de E) e o fato de que a soma $\theta_M^s + \theta_{MO}^s$ tenderá a 1 quando E tender a $+\infty$, θ_M^s assumirá valores cada vez maiores, conforme aumenta $i_{d,MO,0}$, a ponto de não haver a possibilidade de ocorrência de pico (como pode ser verificado nas curvas (d) e (e) da FIGURA 5.2.4.6). O fato de θ_M^s , para um mesmo valor de potencial, assumir valores cada vez maiores quando aumenta $i_{d,MO,0}$, faz com que as curvas de θ_M^s/E desloquem-se para cima, como pode ser observado na FIGURA 5.2.4.6. E, para finalizar a análise das curvas de θ_M^s/E representadas na FIGURA 5.2.4.6, deve ser apontada a presença de um intervalo de valores de θ_M^s para os quais não existe um valor de E nestas

curvas, estando em acordo com o que foi analisado nas curvas da FIGURA 5.2.4.4.

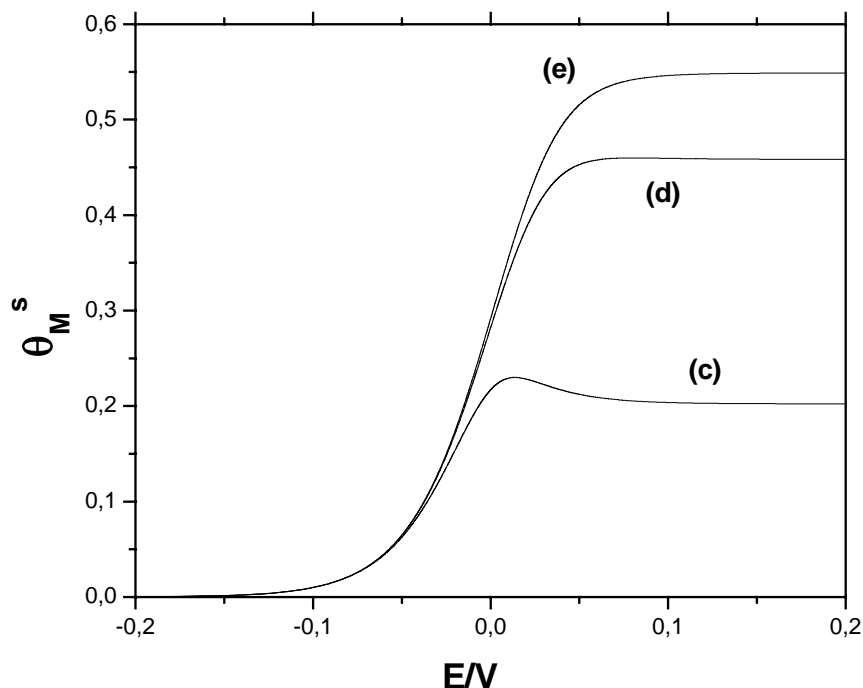


FIGURA 5.2.4.6. Curvas estacionárias de θ_M^s/E , calculadas a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), para diferentes $i_{d,MO,0}$ ($1,25 \text{ mA/cm}^2$ (c), $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (d) e 3 mA/cm^2 (e)), $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$ e $\beta = 2$. Os valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ nas curvas (c), (d) e (e) são, respectivamente, 1,25, 2,5 e 3. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Na análise acima das curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E , verificara-se um intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E nas curvas de θ_{MO}^s/E e de um intervalo de valores de θ_M^s para os quais não há um valor de E nas curvas de θ_M^s/E correspondentes. Nesta análise, colocou-se que a existência destes intervalos deve-se ao fato de que nem todo intermediário $M^{2+}_{(ads)}$ formado vai a $MO_{(ads)}$. Porém, há uma outra forma de ver este problema: como já adiantado na análise acima, o intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E corresponde ao intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não se pode calcular a EQUAÇÃO (5.2.4.3). Esta correspondência se dá porque, no intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E , o denominador do termo

$\ln \left(\frac{\theta_{MO}^s}{1 - \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right) e^{-\beta \theta_{MO}^s} \theta_{MO}^s - \theta_{MO}^s} \right)$ da EQUAÇÃO (5.2.4.3) é negativo, não sendo

possível calcular a EQUAÇÃO (5.2.4.3). Em função disto, o sinal do

denominador do termo $\ln \left(\frac{\theta_{MO}^s}{1 - \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right) e^{-\beta \theta_{MO}^s} \theta_{MO}^s - \theta_{MO}^s} \right)$ determina para quais

valores de θ_{MO}^s não se pode calcular E, e através da análise dele determina-se o intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E – assim como o intervalo correspondente de valores de θ_M^s para os quais não há um valor de E. É também através do sinal do denominador do termo

$\ln \left(\frac{\theta_{MO}^s}{1 - \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right) e^{-\beta \theta_{MO}^s} \theta_{MO}^s - \theta_{MO}^s} \right)$ que verifica-se, de acordo com os valores de i_p ,

$i_{d,MO,0}$ e β no espaço dos parâmetros considerado no modelo, que pode haver mais de um intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E (e, portanto, mais de um intervalo correspondente de valores de θ_M^s para os quais não há um valor de E). Isto está relacionado com a influência de i_p e $i_{d,MO,0}$ na ocorrência de pontos de máximo e de mínimo na curva de E/θ_{MO}^s quando $\beta > 4$ e, portanto, na ocorrência de múltiplos valores de θ_{MO}^s e θ_M^s nas curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E . Além disso, pode ser verificado que, conforme i_p e $i_{d,MO,0}$ variam (com β fixo), varia também a extensão destes intervalos.

Tudo o que foi colocado acima mostra a importância da discussão desta outra forma de ver o problema da existência dos intervalos de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E e de valores de θ_M^s para os quais não há um valor de E. E também mostra a necessidade de apresentar uma análise do comportamento do sinal do denominador do termo

$\ln \left(\frac{\theta_{MO}^s}{1 - \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right) e^{-\beta \theta_{MO}^s} \theta_{MO}^s - \theta_{MO}^s} \right)$, quando variam-se os $i_{d,MO,0}$ e i_p , para facilitar a

compreensão de como $i_{d,MO,0}$ e i_p influenciam na determinação dos intervalos do

espaço dos parâmetros considerado no modelo onde há um único ponto fixo, além da influência destes no comportamento das curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E .

Desta forma, será apresentada logo abaixo uma análise do comportamento

do sinal do denominador do termo $\ln \left(\frac{\theta_{MO}^s}{1 - \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right) e^{-\beta \theta_{MO}^s} \theta_{MO}^s - \theta_{MO}^s} \right)$, quando

variam-se $i_{d,MO,0}$ e i_p . Os resultados desta análise serão utilizados para finalizar a discussão a respeito das curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E quando $\beta < 4$ e para a análise do comportamento das curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E quando $\beta = 4$. Estes resultados também serão utilizados para a análise das curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E com um único valor de θ_{MO}^s e um único valor de θ_M^s quando $\beta > 4$.

A análise do comportamento do sinal do denominador no termo

$\ln \left(\frac{\theta_{MO}^s}{1 - \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right) e^{-\beta \theta_{MO}^s} \theta_{MO}^s - \theta_{MO}^s} \right)$, quando variam-se $i_{d,MO,0}$ e i_p , corresponde ao

estudo do sinal da função $s(\theta_{MO}^s)$, dada pela equação abaixo:

$$s(\theta_{MO}^s) = 1 - \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right) e^{-\beta \theta_{MO}^s} \theta_{MO}^s - \theta_{MO}^s, \quad (5.2.4.7)$$

que consiste na determinação dos zeros de $s(\theta_{MO}^s)$ (que correspondem aos valores de θ_{MO}^s para os quais tende a curva de θ_{MO}^s/E , quando E tende a $+\infty$) e na verificação dos intervalos de valores de θ_{MO}^s em que $s(\theta_{MO}^s)$ assume valores positivos e negativos (os quais correspondem, respectivamente, ao intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais há um valor de E e ao intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E).

O problema é que os zeros de $s(\theta_{MO}^s)$ (esta função, devido ao termo não linear $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right) e^{-\beta \theta_{MO}^s} \theta_{MO}^s$, pode ter mais de um zero de função) não podem ser

determinados por expressões analíticas. Porém, é possível estudar o sinal de $s(\theta_{MO}^s)$ com o auxílio da seguinte expressão:

$$\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = \frac{1 - \theta_{MO}^s}{e^{-\beta \theta_{MO}^s} \theta_{MO}^s}, \quad (5.2.4.8)$$

obtida ao igualar a EQUAÇÃO (5.2.4.7) a zero.

Na EQUAÇÃO (5.2.4.8), fixados os valores de $i_{d,MO,0}$, i_p e β , pode haver um ou mais valores de θ_{MO}^s que satisfaçam esta equação, o que corresponde a $s(\theta_{MO}^s)$ poder ter um ou mais zeros de função. Para verificar isto, basta determinar se a curva de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}/\theta_{MO}^s$ (obtida a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.8), tomando a razão $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ como uma função de θ_{MO}^s) apresenta pontos de máximo e de mínimo, cuja ocorrência implica num intervalo de valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ onde há mais de um valor de θ_{MO}^s para cada valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ na curva de $\theta_{MO}^s/\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$. Isto se faz resolvendo a equação algébrica que resulta ao igualar a zero a derivada da EQUAÇÃO (5.2.4.8) em relação a θ_{MO}^s e a solução a que se chega são as raízes dadas pelas EQUAÇÕES (5.2.4.5) e (5.2.4.6). Porém, inversamente ao que ocorre com a curva de E/θ_{MO}^s , $\theta_{MO}^{s,\min}$ e $\theta_{MO}^{s,\max}$ correspondem, respectivamente, aos valores de θ_{MO}^s nos pontos de máximo e mínimo da curva de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}/\theta_{MO}^s$ quando $\beta > 4$. Quando $\beta \leq 4$, elas não são pontos de máximo nem de mínimo. Portanto, há mais de um valor de θ_{MO}^s para cada valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ na curva de $\theta_{MO}^s/\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ quando $\beta > 4$ (mas não em toda curva de $\theta_{MO}^s/\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$) enquanto há um único valor de θ_{MO}^s para cada valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ na curva de $\theta_{MO}^s/\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ quando $\beta \leq 4$.

Tratando mais detalhadamente do caso em que $\beta > 4$, nele haverá um intervalo de valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ na curva de $\theta_{MO}^s/\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ com três valores de θ_{MO}^s para cada valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ e dois intervalos de valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ na curva de $\theta_{MO}^s/\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ com um único valor de θ_{MO}^s para cada valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$. O intervalo de valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ na curva de $\theta_{MO}^s/\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ com três valores de θ_{MO}^s para cada valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ é aquele entre os valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ associados ao ponto de mínimo ($\theta_{MO}^{s,\max}$) e ao ponto de ponto de máximo ($\theta_{MO}^{s,\min}$). Assim,

denominando os valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ associados a $\theta_{MO}^{s,max}$ e $\theta_{MO}^{s,min}$, respectivamente, por $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{min}$ e $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{max}$, o intervalo de valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ na curva de $\theta_{MO}^s / \frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ com três valores de θ_{MO}^s para cada valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ é $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{max}$. Os dois intervalos de valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ na curva de $\theta_{MO}^s / \frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ com um único valor de θ_{MO}^s para cada valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ são, por sua vez, $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{min}$ e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{max}$.

Os resultados apresentados acima implicam no seguinte em relação ao número de zeros da função de $s(\theta_{MO}^s)$: quando $\beta \leq 4$, haverá um único um zero de função para $s(\theta_{MO}^s)$ para cada valor da razão $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$; quando $\beta > 4$, no

intervalo $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{max}$ haverá três zeros de função, enquanto nos intervalos $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{min}$ e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{max}$ haverá um único zero de função.

Em relação aos sinais da função $s(\theta_{MO}^s)$, quando $\beta \leq 4$, por haver um único zero da função nesta condição, haverá um intervalo de valores de θ_{MO}^s onde $s(\theta_{MO}^s)$ será negativa e outro onde $s(\theta_{MO}^s)$ será positiva. Para $\beta > 4$, a análise do sinal de $s(\theta_{MO}^s)$ já é mais complicada. Quando $\beta > 4$ e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$

pertencer ao intervalo $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{max}$, haverá dois

intervalos de valores θ_{MO}^s onde $s(\theta_{MO}^s)$ é negativa e dois intervalos onde $s(\theta_{MO}^s)$ é positiva, sendo que estes intervalos aparecem alternadamente, de forma que o intervalo de valores de θ_{MO}^s que inclui $\theta_{MO}^s = 0$ é um dos intervalos de valores θ_{MO}^s onde a função $s(\theta_{MO}^s)$ assume valores positivos. Quando $\beta > 4$ e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$

pertencer ao intervalo $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{min}$ ou ao intervalo $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{max}$

$\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$, haverá um intervalo de valores θ_{MO^s} para onde $s(\theta_{MO^s})$ é negativa)

e outro onde $s(\theta_{MO^s})$ é positiva.

Um último ponto a ser colocado em relação à análise do sinal de $s(\theta_{MO^s})$ é que, em $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min}$ e $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$, $\beta > 4$, há dois valores de θ_{MO^s} associados

a estas razões, significando que nestes valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ a função $s(\theta_{MO^s})$

possui dois zeros de função. Porém, por serem dois pontos, não é possível acessar por simulação a condição em que a função $s(\theta_{MO^s})$ possui dois zeros e, por isso, será dada atenção apenas aos outros casos analisados acima quando $\beta > 4$.

Como colocado anteriormente, os intervalos de valores de θ_{MO^s} em que $s(\theta_{MO^s})$ assume valores positivos e negativos correspondem, respectivamente, ao intervalo de valores de θ_{MO^s} para os quais há um valor de E e ao intervalo de valores de θ_{MO^s} para os quais não há um valor de E. Tendo em conta a análise acima do sinal de $s(\theta_{MO^s})$, pode dizer-se que, quando $\beta \leq 4$, haverá um intervalo de valores θ_{MO^s} para os quais não há um valor de E (onde $s(\theta_{MO^s})$ é negativa) e um intervalo de valores de θ_{MO^s} para os quais há um valor de E (onde $s(\theta_{MO^s})$ é

positiva). Quando $\beta > 4$ e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencer ao intervalo $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$

$< \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$, haverá dois intervalos de valores θ_{MO^s} para os quais não há um

valor de E (onde $s(\theta_{MO^s})$ é negativa) e dois intervalos de valores de θ_{MO^s} para os quais há um valor de E (onde $s(\theta_{MO^s})$ é positiva), sendo que estes intervalos aparecem alternadamente, de forma que o intervalo de valores de θ_{MO^s} que inclui $\theta_{MO^s} = 0$ é um dos intervalos de valores θ_{MO^s} para os quais existe um valor de E.

Quando $\beta > 4$ e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencer ao intervalo $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min}$ ou ao

intervalo $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$, haverá um intervalo de valores θ_{MO^s} para os

quais não há um valor de E (onde $s(\theta_{MO^s})$ é negativa) e um intervalo de valores de θ_{MO^s} para os quais há um valor de E (onde $s(\theta_{MO^s})$ é positiva).

Assim, a partir dos resultados da análise apresentada acima a respeito do

denominador do termo $\ln \left(\frac{\theta_{MO}^s}{1 - \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right) e^{-\beta \theta_{MO}^s} \theta_{MO}^s - \theta_{MO}^s} \right)$ da EQUAÇÃO

(5.2.4.8), conclui-se que, quando $\beta \leq 4$, a curva de θ_M^s/E apresentará um intervalo de valores θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E (onde $s(\theta_{MO}^s)$ é negativa) e um intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais há um valor de E (onde $s(\theta_{MO}^s)$ é positiva) – portanto, a curva de θ_M^s/E apresentará um intervalo de valores de θ_M^s para os quais não há um valor de E e um intervalo de valores de θ_M^s para os quais há um valor de E. Este resultado é verificado nas curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E das FIGURAS 5.2.4.3, 5.2.4.4, 5.2.4.5 e 5.2.4.6, onde $\beta = 2$ (caso em que $\beta < 4$), e será observado nas curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E simuladas para $\beta = 4$, as quais serão analisadas mais adiante. Quando $\beta > 4$ e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencer ao

intervalo $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\min}$ ou ao intervalo $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\max}$, a

curva de θ_{MO}^s/E apresentará um intervalo de valores θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E (onde $s(\theta_{MO}^s)$ é negativa) e um intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais há um valor de E (onde $s(\theta_{MO}^s)$ é positiva) - portanto, a curva de θ_M^s/E apresentará um intervalo de valores de θ_M^s para os quais não há um valor de E e um intervalo de valores de θ_M^s para os quais há um valor de E. Quando $\beta > 4$ e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ for pertencente ao intervalo $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\max}$, a

curva de θ_{MO}^s/E terá dois intervalos de valores θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E e dois intervalos de valores de θ_{MO}^s para os quais há um valor de E, sendo que estes intervalos aparecem alternadamente, de forma que o intervalo de valores de θ_{MO}^s que inclui $\theta_{MO}^s = 0$ é um dos intervalos de valores θ_{MO}^s para os quais há um valor de E. Já na curva de θ_M^s/E haverá apenas um intervalo de valores de θ_M^s para os quais não há um valor de E e um intervalo de valores de θ_M^s para os quais existe um valor de E. A razão deste comportamento da curva de θ_M^s/E , quando $\beta > 4$ e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertence ao intervalo $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} <$

$\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\max}$, e a maneira pela qual a presença dos intervalos de valores θ_{MO}^s

para os quais há um valor de E faz com que a curva de θ_{MO}^s/E tenha um único valor de θ_{MO}^s para cada valor de E - e, portanto, que a curva de θ_M^s/E tenha um

único valor de θ_M^s para cada valor de E - serão discutidas mais adiante na análise das curvas de θ_{MO}^s/E_s e θ_M^s/E_s simuladas para $\beta > 4$.

Voltando às curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E das FIGURAS 5.2.4.3, 5.2.4.4, 5.2.4.5 e 5.2.4.6, a análise realizada acima mostrou de um outro ponto de vista o motivo da presença de um intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há valores de E nas curvas de θ_{MO}^s/E e de um intervalo de valores de θ_M^s para os quais não há valores de E nas curvas de θ_M^s/E . Além desta explicação da presença destes intervalos, este outro ponto de vista permite também explicar porque, conforme aumenta o valor de $i_{d,MO,0}$ (a um valor constante de i_p), há a diminuição dos valores assumidos por θ_{MO}^s nas curvas de θ_{MO}^s/E e o aumento dos valores assumidos por θ_M^s nas curvas de θ_M^s/E . Isto pode ser realizado pelo estudo do comportamento da extensão do intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há valores de E, quando o valor de $i_{d,MO,0}$ aumenta (e, portanto, quando o valor da razão $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ aumenta). Como pode ser verificado nas FIGURAS

5.2.4.3, 5.2.4.4, 5.2.4.5 e 5.2.4.6, à diminuição dos valores assumidos por θ_{MO}^s nas curvas de θ_{MO}^s/E corresponde o aumento do intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há valores de E e ao aumento dos valores assumidos por θ_M^s nas curvas de θ_M^s/E corresponde a diminuição do intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há valores de E. Isto ocorre porque os valores assumidos por θ_{MO}^s nas curvas de θ_{MO}^s/E correspondem ao intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais pode ser calculado E (os quais diminuem conforme aumenta o intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não pode ser calculado E.) – e, portanto, os valores assumidos por θ_M^s nas curvas de θ_M^s/E correspondem ao intervalo de valores de θ_M^s para os quais pode ser calculado E (os quais aumentam conforme diminui o intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não pode ser calculado E). Esta é a razão também pela qual se pode utilizar o estudo do comportamento da extensão do intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há valores de E, quando o valor de $i_{d,MO,0}$ aumenta, para explicar a diminuição dos valores assumidos por θ_{MO}^s nas curvas de θ_{MO}^s/E e o aumento dos valores assumidos por θ_M^s nas curvas de θ_M^s/E - quando $i_{d,MO,0}$ aumenta. Para realizar isto, pode ser utilizada a curva de $\theta_{MO}^s/\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$, a qual pode ser construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.8).

Na FIGURA 5.2.4.7, está representada a curva de $\theta_{MO}^s/\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ simulada para $\beta = 2$. Como pode ser observado, nesta curva há um único valor de θ_{MO}^s

para cada valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ e os valores de θ_{MO}^s diminuem conforme aumenta o valor da razão $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$.

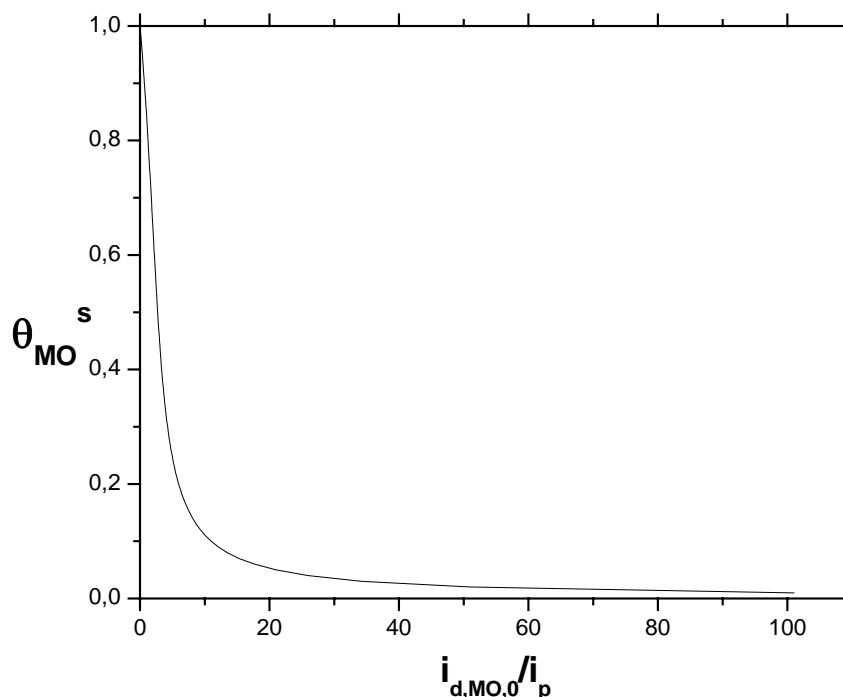


FIGURA 5.2.4.7. Curva de $\theta_{MO}^s / \frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ para $\beta = 2$, construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.8). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.

A razão pela qual pode se utilizar a curva da FIGURA 5.2.4.7 para explicar o aumento do intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há valores de E se deve a que na curva de $\theta_{MO}^s / \frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$, ao tomar um valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ (o

qual será denominado de $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ e corresponderá ao valor utilizado na simulação das curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E), os valores de θ_{MO}^s associados a valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencentes ao intervalo $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ corresponderão aos valores de θ_{MO}^s para os quais não haverá valores de E na curva de θ_{MO}^s/E e os valores de θ_{MO}^s associados a valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencentes ao intervalo

$\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_0$ corresponderão aos valores de θ_{MO}^s para os quais

existirão valores de E na curva de θ_{MO}^s/E (o valor de θ_{MO}^s associado a $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} =$

$\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_0$ corresponde ao valor de θ_{MO}^s ao qual tende a curva de θ_{MO}^s/E ,

quando E tende a $+\infty$). Desta forma, conforme aumentar $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_0$,

$0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_0$ aumentará e, portanto, o intervalo de valores de

θ_{MO}^s para os quais não há valores de E na curva de θ_{MO}^s/E aumentará. Como os demais valores de θ_{MO}^s (no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s \leq 1$) que não pertencem ao intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há valores de E são aqueles para os quais se pode calcular E, o intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais há valores de E diminuirá e, portanto, diminuirão os valores de θ_{MO}^s assumidos pela curva de θ_{MO}^s/E , conforme aumentar $i_{d,MO,0}$.

Quanto ao aumento dos valores de θ_M^s na curva de θ_M^s/E , ocorre o seguinte: como o intervalo de valores de θ_M^s para os quais não há valores de E na curva de θ_M^s/E corresponde ao intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não se pode calcular E e estes valores de θ_M^s são calculados a partir da EQUAÇÃO

(5.2.4.2), conforme aumenta $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_0$, os valores de θ_M^s , no intervalo de

valores de θ_M^s para os quais não há valores de E, na curva de θ_M^s/E tornam-se cada vez maiores. Como o valor máximo que θ_M^s pode assumir é 1, o intervalo de valores de θ_M^s para os quais não há valores de E diminui. Como os demais valores de θ_M^s (no intervalo $0 \leq \theta_M^s \leq 1$) que não pertencem ao intervalo de valores de θ_M^s para os quais não há valores de E são aqueles para os quais se pode calcular E, o intervalo de valores de θ_M^s para os quais há valores de E

aumenta, conforme o valor de $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_0$, cresce. Portanto, os valores de θ_M^s na

curva de θ_M^s/E aumentam, conforme aumenta o valor de $i_{d,MO,0}$. Esta

A análise acima sobre a diminuição dos valores assumidos por θ_{MO}^s nas curvas de θ_{MO}^s/E e o aumento dos valores assumidos por θ_M^s nas curvas de θ_M^s/E também é válida para $\beta = 4$, como será visto logo abaixo.

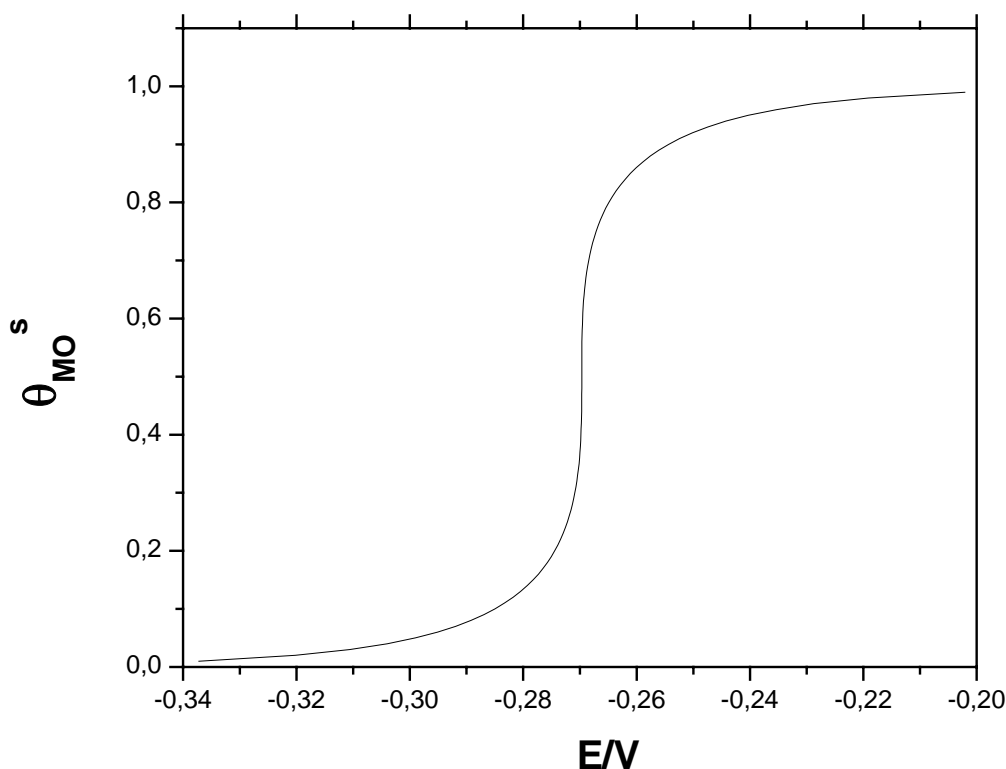


FIGURA 5.2.4.8. Curva estacionária de θ_{MO}^s/E , calculada a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), para $i_{d,MO,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$ e $\beta = 4$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$.

Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Quando $\beta = 4$, como já colocado, a curva de θ_{MO}^s/E apresentará um único valor de θ_{MO}^s para cada valor de E e, portanto, a curva θ_{MO}^s/E apresentará um único valor de θ_{MO}^s para cada valor de E . Isto é verificado nas FIGURAS 5.2.4.8 e 5.2.4.9, onde estão representadas, respectivamente, curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E simuladas para $\beta = 4$ (os demais parâmetros utilizados na simulação foram os mesmos para as duas curvas). A curva de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.2.4.8 tem a forma de uma onda polarográfica (típica forma desta curva quando há apenas um ponto fixo para cada valor de E). O motivo da forma de onda polarográfica desta curva é o mesmo apresentado na análise da curva de θ_{MO}^s/E_s quando $\beta < 4$. A curva de θ_M^s/E da FIGURA 5.2.4.9, distintamente da curva de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.2.4.8, apresenta um pico. O motivo da ocorrência deste pico é o mesmo apresentado na análise da curva de θ_M^s/E quando $\beta < 4$.

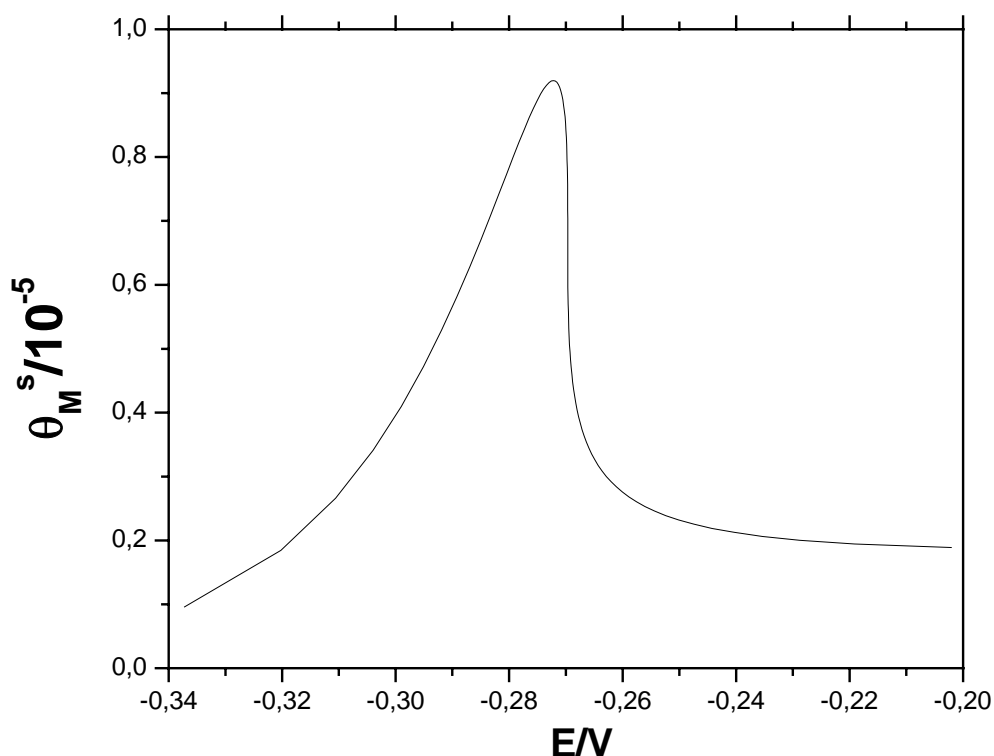


FIGURA 5.2.4.9. Curva estacionária de θ_M^s/E , calculada a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), para $i_{d,MO,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$ e $\beta = 4$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Como visto acima, quando $\beta = 4$, os parâmetros i_p e $i_{d,MO,0}$ não influenciam no número de valores de θ_{MO}^s e θ_M^s para cada valor de E nas curvas θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E . Porém, eles fazem com que estas curvas apresentem comportamentos como aqueles encontrados quando $\beta < 4$. Isto pode ser verificado nas FIGURAS 5.2.4.10 e 5.2.4.11.

Nas FIGURAS 5.2.4.10 e 5.2.4.11 estão representadas, respectivamente, três curvas de θ_{MO}^s/E e três curvas de θ_M^s/E , simuladas para $\beta = 4$, $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$ e valores crescentes de $i_{d,MO,0}$ (1 mA/cm^2 (a), 5 mA/cm^2 (b) e 10 mA/cm^2 (c)) e, portanto, valores crescentes de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ (1 (a), 5 (b) e 10 (c)). As

três curvas de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.2.4.10 têm o comportamento geral destas curvas, ao variar $i_{d,MO,0}$ e i_p , já assinalado para $\beta < 4$: a permanência da forma de onda polarográfica e a presença de um intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E . Além disto, há uma diminuição dos valores de θ_{MO}^s , para

um mesmo valor de E , conforme aumenta $i_{d,MO,0}$, acompanhada por um deslocamento da curva de θ_{MO}^s/E_s para a direita.

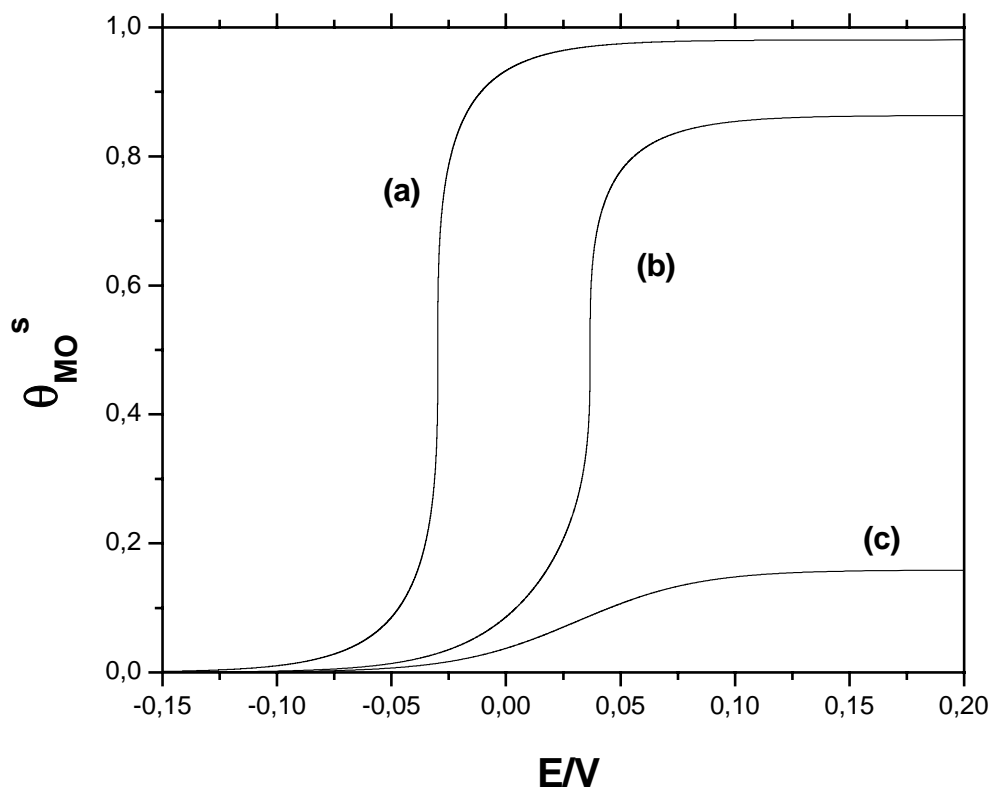


FIGURA 5.2.4.10. Curvas estacionárias de θ_{MO}^s/E , calculadas a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), para diferentes $i_{d,MO,0}$ (1 mA/cm^2 (a), 5 mA/cm^2 (b) e 10 mA/cm^2 (c)), $i_p = \text{mA/cm}^2$ e $\beta = 4$. Os valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ nas curvas (a), (b) e (c)

são, respectivamente, 1, 5 e 10. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Quanto às três curvas de θ_M^s/E da FIGURA 5.2.4.11, apresentam uma mudança de forma, quando aumenta $i_{d,MO,0}$, como já assinalado para $\beta < 4$: as curvas de θ_M^s/E deixam de apresentar um pico e passam a ter a forma de uma onda polarográfica. Além disso, as curvas de θ_M^s/E da FIGURA 5.2.4.11 deslocam-se para cima, devido a θ_M^s assumir valores cada vez maiores, para um mesmo valor de E , quando aumenta $i_{d,MO,0}$. E um último aspecto da curva de θ_M^s/E da FIGURA 5.2.4.11 é a presença de um intervalo de valores de θ_M^s para os quais não há um valor de E .

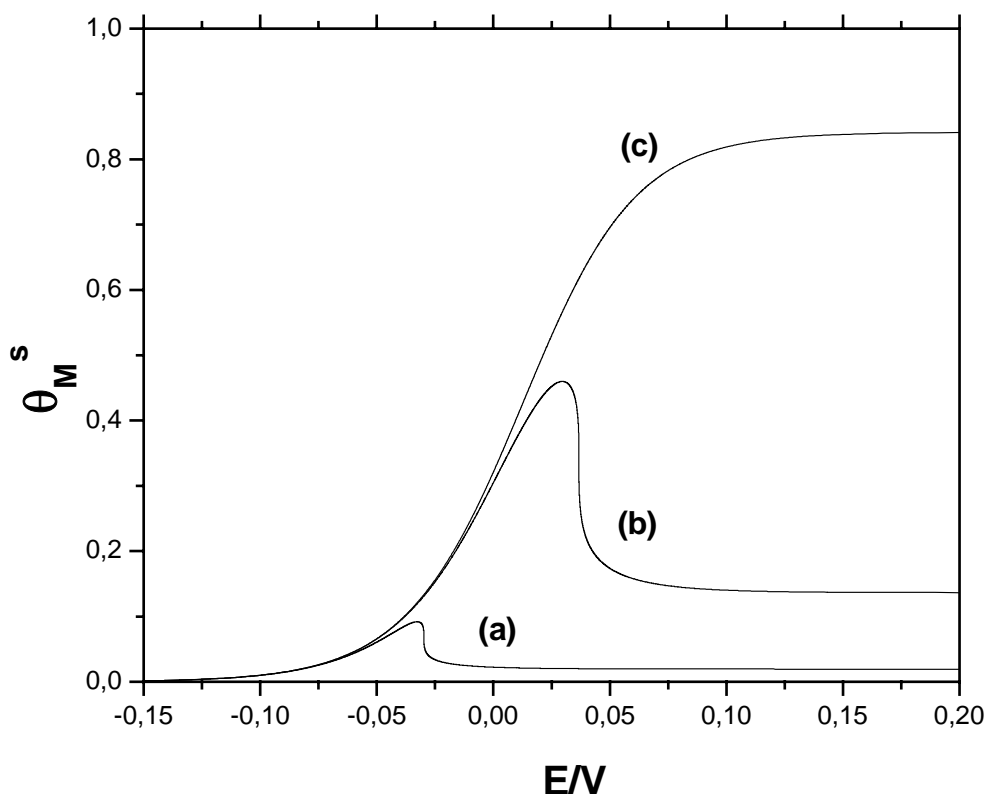


FIGURA 5.2.4.11. Curvas estacionárias de θ_M/E , calculadas a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), para diferentes $i_{d,MO,0}$ (1 mA/cm² (a), 5 mA/cm² (b) e 10 mA/cm² (c)), $i_p = 1$ mA/cm² e $\beta = 4$. Os valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ nas curvas (a), (b) e (c) são, respectivamente, 1, 5 e 10. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ$ K.

Todos estes comportamentos das curvas de θ_{MO^s}/E e θ_M^s/E quando $\beta = 4$, apresentados acima, ocorrem pelos mesmos motivos discutidos para $\beta < 4$, inclusive aqueles discutidos do ponto de vista em que o intervalo de valores de θ_{MO^s} para os quais não há um valor de E corresponde ao intervalo de valores de θ_{MO^s} para os quais não se pode calcular E. Inclusive a curva de $\theta_{MO^s}/\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ simulada para $\beta = 4$ (FIGURA 5.2.4.12) é similar à curva de $\theta_{MO^s}/\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ simulada para $\beta = 2$ (FIGURA 5.2.4.7), no sentido que apresenta um único valor de θ_{MO^s} para cada valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$.

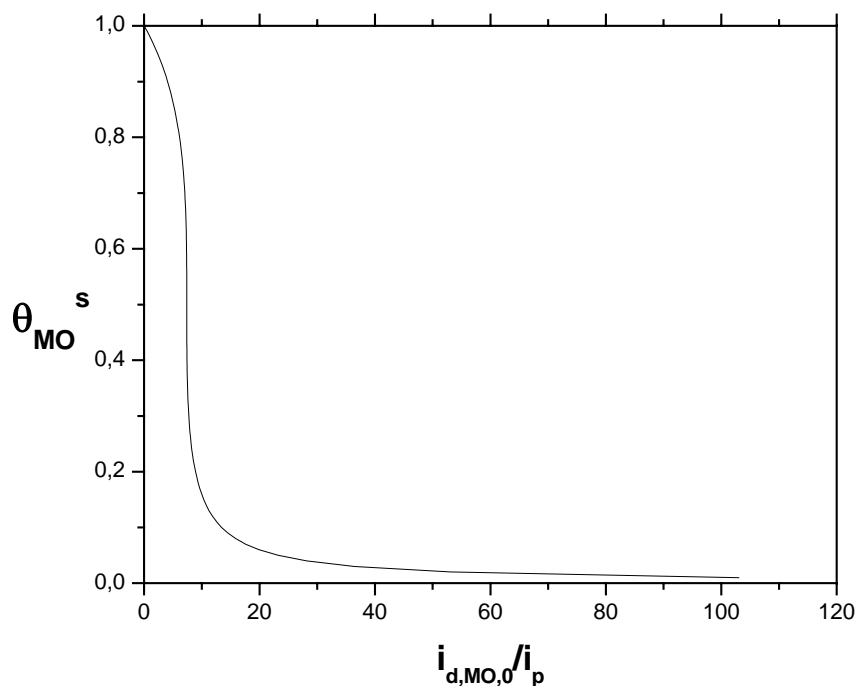


FIGURA 5.2.4.12. Curva de $\theta_{MO}^s / \frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ para $\beta = 4$, construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.8). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.

Partindo para a análise da condição em que $\beta > 4$, embora esta seja uma condição necessária para que apareçam um ponto de máximo e um de mínimo na curva de E/θ_{MO}^s , ela não é suficiente para que isto ocorra. O motivo disto é que há valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E na curva de θ_{MO}^s/E e isto significa que $\theta_{MO}^{s,\min}$ e $\theta_{MO}^{s,\max}$ poderão estar entre os valores de θ_{MO}^s para os quais não há E . Como estes valores de θ_{MO}^s para os quais não existe um valor de E dependem dos parâmetros i_p e $i_{d,MO,0}$ (melhor dizendo, da razão $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$), estes parâmetros também determinam se haverá ou não pontos de máximo e de mínimo na curva de E/θ_{MO}^s . Portanto, i_p e $i_{d,MO,0}$ determinarão se as curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E terão um único valor de θ_{MO}^s e θ_M^s para cada valor de E . E a condição para que, quando $\beta > 4$, haja um único valor de θ_{MO}^s e θ_M^s para cada valor de E nas curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E é que $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertença ao intervalo

$\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\max}$. Para poder esclarecer isto, será realizada a análise da

curva de $\theta_{MO}^s / \frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ da FIGURA 5.2.4.13, simulada para $\beta = 6$ (este valor também foi utilizado para a simulação das curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E a serem discutidas nesta seção).

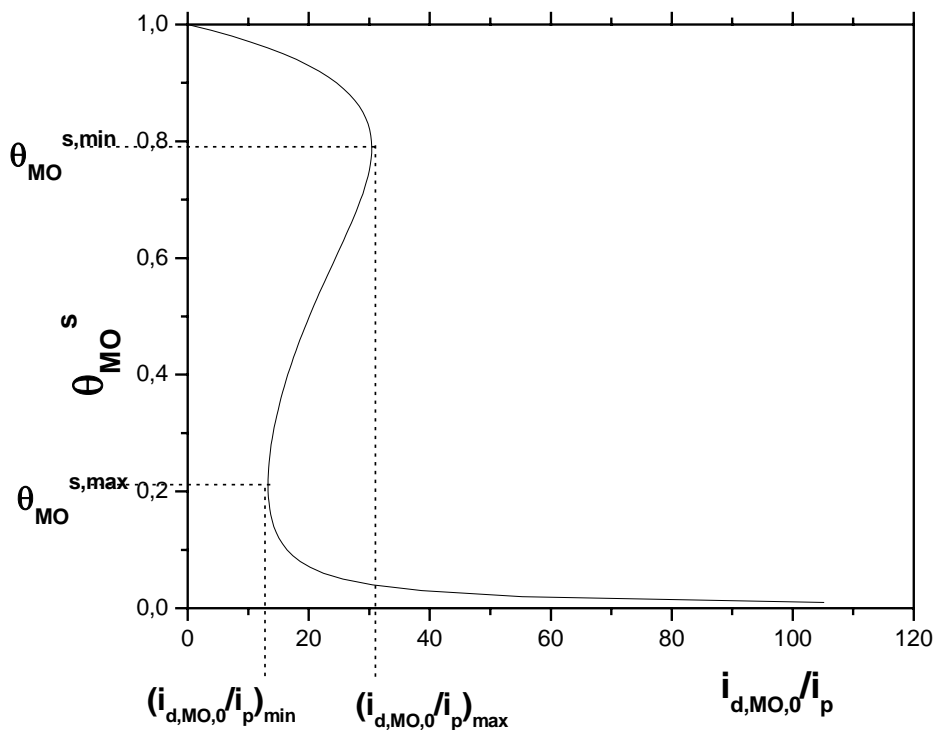


FIGURA 5.2.4.13. Curva de $\theta_{MO}^s / \frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ para $\beta = 6$, construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.8). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Inversamente ao que ocorre com a curva de E/θ_{MO}^s , $\theta_{MO}^{s,min}$ e $\theta_{MO}^{s,max}$ correspondem, respectivamente, aos pontos de máximo e mínimo da curva de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} / \theta_{MO}^s$ quando $\beta > 4$.

Na FIGURA 5.2.4.13, como pode ser facilmente verificado, a curva de $\theta_{MO}^s / \frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ está dividida nos três intervalos de valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ apresentados

anteriormente na análise do sinal da função $s(\theta_{MO}^s)$: $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{min}$,
 $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{max}$ e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{max}$, sendo que

$\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min} = 13,26$ e $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max} = 30,42$ (calculados a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.5), (5.2.4.6) e (5.2.4.8)).

Tendo em conta os resultados da análise do sinal da função $s(\theta_{MO}^s)$ quando $\beta > 4$, verifica-se o seguinte no intervalo $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$ da

FIGURA 5.2.4.13: como há um único valor de θ_{MO}^s para cada valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$,

haverá um único zero de função para $s(\theta_{MO}^s)$ para cada valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ neste

intervalo. Portanto, na curva de θ_{MO}^s/E com um valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencente ao

intervalo $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$, haverá um intervalo de valores θ_{MO}^s para os

quais não há um valor de E (onde $s(\theta_{MO}^s)$ é negativa) e um intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais há um valor de E (onde $s(\theta_{MO}^s)$ é positiva). Ao tomar um

valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ (o qual será denominado de $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ e corresponderá ao

valor utilizado na simulação das curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E , da mesma maneira que na análise da FIGURA 5.2.4.7), os valores de θ_{MO}^s associados a valores de

$\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencentes ao intervalo $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ corresponderão aos

valores de θ_{MO}^s para os quais não haverá valores de E na curva de θ_{MO}^s/E e os

valores de θ_{MO}^s associados a valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencentes ao intervalo

$\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ corresponderão aos valores de θ_{MO}^s para os quais haverá

valores de E na curva de θ_{MO}^s/E - o valor de θ_{MO}^s associado a $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} =$

$\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ corresponde ao valor de θ_{MO}^s ao qual tende a curva de θ_{MO}^s/E ,

quando E tende a $+\infty$. Desta forma, quando $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ pertencer ao intervalo

$\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > 30,42$, os valores de θ_{MO}^s associados a valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencentes

ao intervalo $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ corresponderão aos valores de θ_{MO}^s para

os quais não haverá valores de E na curva de θ_{MO}^s/E e os valores de θ_{MO}^s associados a valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencentes ao intervalo $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} >$

$\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ corresponderão aos valores de θ_{MO}^s para os quais haverá valores de

E na curva de θ_{MO}^s/E . Portanto, ao tomar um valor da razão $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencente

ao $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$, as raízes $\theta_{MO}^{s,\min}$ e $\theta_{MO}^{s,\max}$ estarão entre os valores de

θ_{MO}^s para os quais não há E. Isto significa que as curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E terão um único valor de θ_{MO}^s e θ_M^s para cada valor de E. Isto é confirmado pelas curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E representadas nas FIGURAS 5.2.4.14 e 5.2.4.15.

Na FIGURA 5.2.4.14, está representada uma curva de θ_{MO}^s/E simulada para $\beta = 6$ e valores de i_p e $i_{d,MO,0}$ iguais a $1,0 \text{ mA/cm}^2$ e 40 mA/cm^2 (portanto, $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 40$). Esta curva tem um único valor de θ_{MO}^s para cada valor de E e

possui a forma de uma onda polarográfica. Além disto, os valores assumidos por θ_{MO}^s na curva de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.2.4.14 são muito baixos – estão no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s < 0,02887$. Tudo isto ocorre porque o intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E assume valores que vão de um valor próximo de 0 até 1 ($0,02887 < \theta_{MO}^s \leq 1$), sendo que isto pode ser verificado tanto na curva de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.2.4.14 quanto na curva de $\theta_{MO}^s/\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$

da FIGURA 5.2.4.13 (na FIGURA 5.2.4.13, ainda pode ser verificado que as raízes $\theta_{MO}^{s,\max}$ e $\theta_{MO}^{s,\min}$, cujos valores são, respectivamente, 0,2113 e 0,7887, pertencem ao intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E

quando $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0 = 40$). Esta análise explicando o motivo pelo qual a curva de

θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.2.4.14 tem apenas um único valor de θ_{MO}^s para cada valor de E, tendo a forma de uma onda polarográfica e assumindo valores muito baixos, estende-se às curvas de θ_{MO}^s/E simuladas com $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertence a $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$.

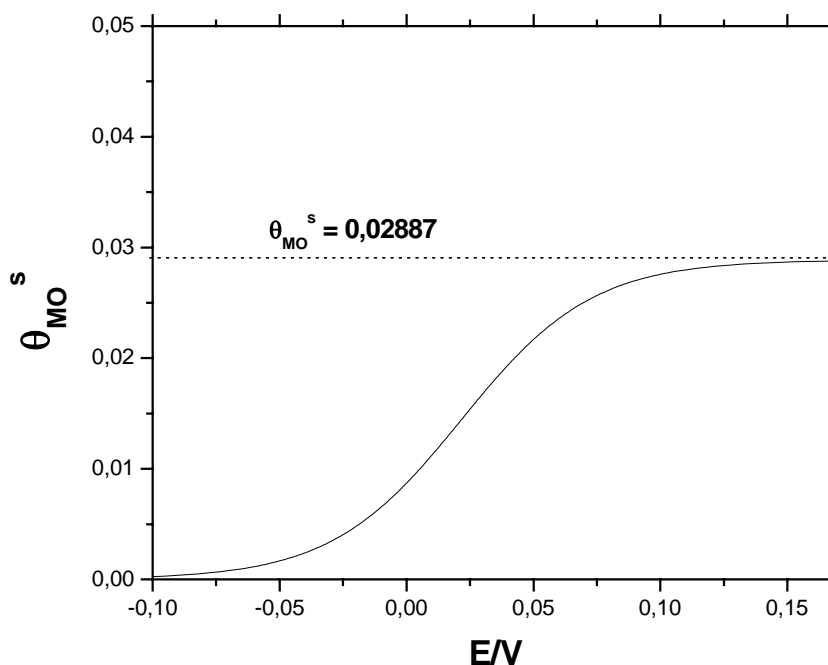


FIGURA 5.2.4.14. Curva estacionária de θ_{MO}^s/E , calculada a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), para $\beta = 6$, $i_{d,MO,0} = 40 \text{ mA/cm}^2$ e $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 40$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. Linha pontilhada representa o valor de θ_{MO}^s para o qual tende a curva θ_{MO}^s/E , conforme o valor de E aumenta.

Na FIGURA 5.2.4.15, está representada a curva de θ_M^s/E correspondente à curva de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.2.4.14. De forma análoga às curvas de θ_M^s/E quando $\beta \leq 4$ (com alto valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$), ela apresenta a forma de uma onda polarográfica (cuja ocorrência se deve aos motivos já discutidos na condição em que $\beta < 4$) e tem um único valor de θ_M^s para cada valor de E, assumindo θ_M^s valores altos (o motivo disto já foi discutido na condição em que $\beta < 4$). Estas características da curva de θ_M^s/E da FIGURA 5.2.4.15 correspondem às características gerais das curvas de θ_M^s/E correspondentes às curvas de θ_{MO}^s/E

simuladas com $\beta > 4$ e valores de $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que a razão $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertence ao

intervalo $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$.

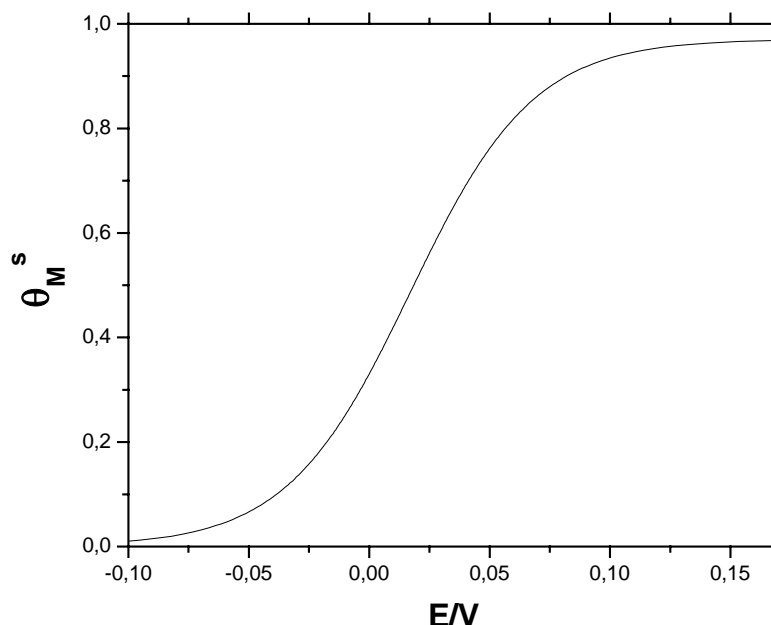


FIGURA 5.2.4.15. Curva estacionária de θ_M^s/E , calculada a partir da EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), para $\beta = 6$, $i_{d,MO,0} = 40 \text{ mA/cm}^2$ e $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 40$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

Para finalizar a análise das condições para que as curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E (no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento) tenham um único valor de θ_{MO}^s e θ_M^s para cada valor de E , as condições para que isto ocorra são: $\beta \leq 4$; e $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$.

Uma vez determinadas as condições para que as curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E tenham um único valor de θ_{MO}^s e θ_M^s para cada valor de E , deve determinar-se a estabilidade destes pontos fixos. O primeiro passo a ser dado nesta análise é a determinação da matriz jacobiana das equações diferenciais EQUAÇÕES (3.2.12) (3.3.2) no ponto fixo $(\theta_{MO}^s, \theta_M^s)$. A matriz jacobiana 2×2 \mathbf{J} é:

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} -\left(\frac{1}{q_f}\right) \left[i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E} + i_p + i_{d,M} \right] & -\left(\frac{1}{q_f}\right) i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E} \\ \left(\frac{1}{q_f}\right) i_p & -\left(\frac{1}{q_f}\right) i_{d,MO,0} e^{-\beta\theta_{MO}^s} \left(1 - \beta\theta_{MO}^s \right) \end{bmatrix}. \quad (5.2.4.9)$$

Da mesma forma que foi feito no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, serão estudados os sinais do traço ($\text{tr}\mathbf{J}$) e do determinante ($\text{det}\mathbf{J}$) da matriz jacobiana 2x2 \mathbf{J} (aqui dada pela EQUAÇÃO (5.2.4.9)) (TALBOT et al, 1985; SCOTT, 1994). O $\text{tr}\mathbf{J}$ e o $\text{det}\mathbf{J}$ da matriz dada pela EQUAÇÃO (5.2.4.9) são expressos por:

$$\text{tr}\mathbf{J} = -\left(\frac{1}{q_f}\right) \left[i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E} + i_p + i_{d,M} + i_{d,MO,0} e^{-\beta\theta_{MO}^s} \left(1 - \beta\theta_{MO}^s \right) \right] \quad (5.2.4.10)$$

e

$\text{det}\mathbf{J} =$

$$\left(\frac{1}{q_f}\right)^2 \left[\left(i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E} + i_p + i_{d,M} \right) i_{d,MO,0} e^{-\beta\theta_{MO}^s} \left(1 - \beta\theta_{MO}^s \right) + i_p i_{ox,0} e^{\alpha_{ox} f E} \right]. \quad (5.2.4.11)$$

$\text{tr}\mathbf{J}$ e $\text{det}\mathbf{J}$ não possuem expressões analíticas em função dos parâmetros do modelo que permitam estudar o sinal do autovalor da matriz \mathbf{J} , pois θ_{MO}^s não possui expressão analítica em função dos parâmetros do modelo. Uma forma de resolver este problema é obter uma expressão em função de θ_{MO}^s que permita estudar os sinais de $\text{tr}\mathbf{J}$ e $\text{det}\mathbf{J}$. Para isto, basta rearranjar a EQUAÇÃO (5.2.4.3) da seguinte forma:

$$i_{d,MO,0} = i_p \frac{\left[\frac{\left(\frac{i_{ox,0}}{i_p}\right) e^{\alpha f E}}{\left(\frac{i_{ox,0}}{i_p}\right) e^{\alpha f E_s} + \left(\frac{i_{d,M}}{i_p}\right) + 1} \right]}{\theta_{MO}^s e^{-\beta\theta_{MO}^s}}, \quad (5.2.4.12)$$

e substituir a equação resultante (EQUAÇÃO (5.2.4.12)) nas EQUAÇÕES (5.2.4.10) e (5.2.4.11). As novas expressões obtidas para $\text{tr}\mathbf{J}$ e $\text{det}\mathbf{J}$ são:

$$\text{tr}J = - \left(\frac{i_{ox,0} e^{\alpha f E} \beta}{q_f \left(1 + \left(\frac{i_{d,M}}{i_p} \right) + \left(\frac{i_{ox,0}}{i_p} \right) e^{\alpha f E} \right) \theta_{MO}^s} \right) \left[\theta_{MO}^s{}^2 - \left(1 - \frac{K_1}{\beta} \right) \theta_{MO}^s + \frac{1}{\beta} \right] \quad (5.2.4.13)$$

e

$$\det J = \left(\frac{i_p}{q_f^2} \right) \left(\frac{i_{ox,0} e^{\alpha f E} \beta}{\theta_{MO}^s} \right) \left[\theta_{MO}^s{}^2 - \theta_{MO}^s + \frac{1}{\beta} \right], \quad (5.2.4.14)$$

onde

$$K_1 = \frac{\left[\left(1 + \left(\frac{i_{d,M}}{i_p} \right) \right)^2 + \left(\frac{i_{ox,0}}{i_p} \right) e^{\alpha f E} \left(1 + 2 \left(\frac{i_{d,M}}{i_p} \right) + \left(\frac{i_{ox,0}}{i_p} \right) e^{\alpha f E} \right) \right]}{\left(\frac{i_{ox,0}}{i_p} \right) e^{\alpha f E}}. \quad (5.2.4.15)$$

Na EQUAÇÃO (5.2.4.15), $K_1 > 3$. Isto pode ser verificado ao calcular o ponto de mínimo da EQUAÇÃO (5.2.4.15), considerando como variável o termo $\left(\frac{i_{ox,0}}{i_p} \right) e^{\alpha f E}$ e supondo $i_{d,M} = 0$.

Para determinar o sinal de $\text{tr}J$ e $\det J$, basta estudar o sinal das funções quadráticas $g(\theta_{MO}^s)$ e $h(\theta_{MO}^s)$ dentro dos colchetes das EQUAÇÕES (5.2.4.13) e (5.2.4.14):

$$g(\theta_{MO}^s) = \theta_{MO}^s{}^2 - \left(1 - \frac{K_1}{\beta} \right) \theta_{MO}^s + \frac{1}{\beta} \quad (5.2.4.16)$$

e

$$h(\theta_{MO}^s) = \theta_{MO}^s{}^2 - \theta_{MO}^s + \frac{1}{\beta}, \quad (5.2.4.17)$$

pois o termo $\left(\frac{i_{ox,0} e^{\alpha f E} \beta}{q_f \left(1 + \left(\frac{i_{d,M}}{i_p} \right) + \left(\frac{i_{ox,0}}{i_p} \right) e^{\alpha f E} \right) \theta_{MO}^s} \right)$ da EQUAÇÃO (5.2.4.13) e os termos $\left(\frac{i_p}{q_f^2} \right)$ e $\left(\frac{i_{ox,0} e^{\alpha f E} \beta}{\theta_{MO}^s} \right)$ da EQUAÇÃO (5.2.4.14) são positivos (os

dois fatores da EQUAÇÃO (5.2.4.13) são multiplicados por -1 e, em função disto, o sinal de $\text{tr}\mathbf{J}$ será oposto ao sinal de $g(\theta_{MO}^s)$). Para estudar o sinal das funções $g(\theta_{MO}^s)$ e $h(\theta_{MO}^s)$, é preciso verificar o sinal do coeficiente que multiplica o termo $\theta_{MO}^{s^2}$ nas funções $g(\theta_{MO}^s)$ e $h(\theta_{MO}^s)$ e determinar seus zeros. O coeficiente que multiplica o termo $\theta_{MO}^{s^2}$ é positivo, 1, e, portanto, as parábolas associadas a $g(\theta_{MO}^s)$ e $h(\theta_{MO}^s)$ têm concavidade voltada para cima. Os zeros de $g(\theta_{MO}^s)$ são:

$$\theta_{MO}^{s,\min,g} = \frac{1}{2} \left(\left(1 - \frac{K_1}{\beta} \right) - \sqrt{\left(1 - \frac{K_1}{\beta} \right)^2 - \frac{4}{\beta}} \right) \quad (5.2.4.18)$$

e

$$\theta_{MO}^{s,\max,g} = \frac{1}{2} \left(\left(1 - \frac{K_1}{\beta} \right) + \sqrt{\left(1 - \frac{K_1}{\beta} \right)^2 - \frac{4}{\beta}} \right), \quad (5.2.4.19)$$

sendo que $\theta_{MO}^{s,\min,g}$ e $\theta_{MO}^{s,\max,g}$ não correspondem aos valores de máximo e mínimo da função $g(\theta_{MO}^s)$, mas ao menor valor e ao maior valor, respectivamente, dos zeros de $g(\theta_{MO}^s)$. Os zeros de $h(\theta_{MO}^s)$ correspondem às raízes $\theta_{MO}^{s,\max}$ e $\theta_{MO}^{s,\min}$, dadas pelas EQUAÇÕES (5.2.4.5) e (5.2.4.6).

Antes de partir para a análise do comportamento das funções $g(\theta_{MO}^s)$ e $h(\theta_{MO}^s)$, é preciso comentar o seguinte aspecto do estudo do sinal de $\text{tr}\mathbf{J}$ e $\det\mathbf{J}$: variar θ_{MO}^s , nas EQUAÇÕES (5.2.4.13) e (5.2.4.14), corresponde a variar o parâmetro $i_{d,MO,0}$ – o que, por sua vez, corresponde a variar a razão $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ (com

os demais parâmetros constantes). Assim, para as condições em que as curvas de θ_{MO}^s/E e de θ_{MO}^s/E tenham um único valor de θ_{MO}^s e θ_{MO}^s para cada valor de E ($\beta \leq 4$; e $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\max}$), fica garantida a

determinação da estabilidade dos pontos fixos sob estas condições (sendo estes pontos fixos aqueles para os quais existe um valor de E).

Iniciando a análise do sinal das funções por $g(\theta_{MO}^s)$, verifica-se (através do estudo do sinal do argumento da raiz quadrada presente nas EQUAÇÕES (5.2.4.18) e (5.2.4.19) para determinar quando $\theta_{MO}^{s,\min,g}$ e $\theta_{MO}^{s,\max,g}$ assumem valores reais, positivos e/ou negativos, e quando assumem valores imaginários) que $g(\theta_{MO}^s)$ não possui raízes reais e pertencentes ao intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s \leq 1$, quando $\beta \leq 4$. Portanto, tendo em conta isto e que a parábola associada a $g(\theta_{MO}^s)$ tem concavidade voltada para cima, $g(\theta_{MO}^s) > 0$ no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s \leq 1$, quando $\beta \leq 4$. Quanto à situação em que $\beta > 4$, verifica-se (também através do estudo do sinal do argumento da raiz quadrada presente nas EQUAÇÕES (5.2.4.18) e (5.2.4.19) para determinar quando $\theta_{MO}^{s,\min,g}$ e $\theta_{MO}^{s,\max,g}$ assumem valores reais, positivos e/ou negativos, e quando assumem valores imaginários) que $g(\theta_{MO}^s)$ só tem raízes reais (distintas) e pertencentes ao intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s < 1$, quando $\beta > 9$ e K_1 pertence ao intervalo $3 < K_1 < \beta - 2\sqrt{\beta}$. Desta forma, tendo em conta este resultado e o fato da parábola de $g(\theta_{MO}^s)$ ser voltada para cima, o comportamento do sinal da função de $g(\theta_{MO}^s)$, quando $\beta > 4$, é o seguinte: quando $\beta > 9$ e K_1 é pertencente ao intervalo $3 < K_1 < \beta - 2\sqrt{\beta}$, $g(\theta_{MO}^s) > 0$ nos intervalos $0 \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,g,\min}$ e $\theta_{MO}^{s,g,\max} < \theta_{MO}^s \leq 1$ e $g(\theta_{MO}^s) < 0$ no intervalo $\theta_{MO}^{s,g,\min} \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,g,\max}$; quando β e K_1 não são tais que $\beta > 9$ e K_1 é pertencente ao intervalo $3 < K_1 < \beta - 2\sqrt{\beta}$, $g(\theta_{MO}^s) > 0$ no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s < 1$ – com exceção da situação em que $K_1 = \beta - 2\sqrt{\beta}$, onde $g(\theta_{MO}^s) = 0$

para $\theta_{MO}^s = + \sqrt{\frac{1}{\beta}}$.

Quanto ao sinal da função $h(\theta_{MO}^s)$, como os zeros da função correspondem às EQUAÇÕES (5.2.4.5) e (5.2.4.6), verifica-se o seguinte em relação às raízes $\theta_{MO}^{s,\max}$ e $\theta_{MO}^{s,\min}$: elas são reais e distintas, quando $\beta > 4$; reais e iguais, quando $\beta = 4$; e imaginárias, quando $\beta < 4$. Desta forma, tendo em conta estes resultados e que a parábola associada a $h(\theta_{MO}^s)$ tem concavidade voltada para cima, pode afirmar-se o seguinte em relação ao comportamento do sinal da função $h(\theta_{MO}^s)$: quando $\beta < 4$, $h(\theta_{MO}^s) > 0$ no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s < 1$; quando $\beta = 4$, $h(\theta_{MO}^s) > 0$ no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s < 1$ – com exceção da situação em que $h(\theta_{MO}^s) = 0$ para $\theta_{MO}^s = 1/2$ -; quando $\beta > 4$, $h(\theta_{MO}^s) > 0$ nos intervalos $0 \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,\max}$ e $\theta_{MO}^{s,\min} < \theta_{MO}^s \leq 1$ e $h(\theta_{MO}^s) < 0$ no intervalo $\theta_{MO}^{s,\max} \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,\min}$.

Com as informações acima de $g(\theta_{MO}^s)$ e $h(\theta_{MO}^s)$, já se pode fazer a análise dos sinais de $\text{tr}\mathbf{J}$ e $\text{det}\mathbf{J}$ para as condições em que as curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E têm um único valor de θ_{MO}^s e θ_M^s para cada valor de E ($\beta \leq 4$; e $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p

tais que $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\max}$). Esta análise seguirá a seguinte ordem:

primeiramente, a condição em que $\beta < 4$; em seguida, a condição em que $\beta = 4$; e, finalmente, a condição em que $\beta > 4$.

Iniciando, então, a análise dos sinais de $\text{tr}\mathbf{J}$ e $\text{det}\mathbf{J}$ pela condição em que $\beta < 4$, sabe-se da análise do sinal de $g(\theta_{MO}^s)$ que $g(\theta_{MO}^s) > 0$ no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s \leq 1$, para $\beta < 4$. Como $\text{tr}\mathbf{J}$ tem sinal oposto ao de $g(\theta_{MO}^s)$, EQUAÇÃO (5.2.4.13), $\text{tr}\mathbf{J} < 0$ no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s \leq 1$, para $\beta < 4$. Quanto a $h(\theta_{MO}^s)$, quando $\beta < 4$, $h(\theta_{MO}^s) > 0$ no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s < 1$. Como $\text{det}\mathbf{J}$ tem o mesmo sinal de $h(\theta_{MO}^s)$, EQUAÇÃO (5.2.4.14), $\text{det}\mathbf{J} > 0$ no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s \leq 1$, para $\beta < 4$. Desta forma, tendo em conta estes dois resultados e que, para um ponto fixo num sistema bidimensional seja assintoticamente estável é necessário que $\text{tr}\mathbf{J} < 0$ e $\text{det}\mathbf{J} > 0$, conclui-se que os pontos fixos na condição em que $\beta < 4$ são assintoticamente estáveis. Isto é confirmado pelas curvas transientes (com longo tempo de medida) e estacionárias de θ_{MO}/E e θ_M/E representadas nas FIGURAS 5.2.4.16 e 5.2.4.17.

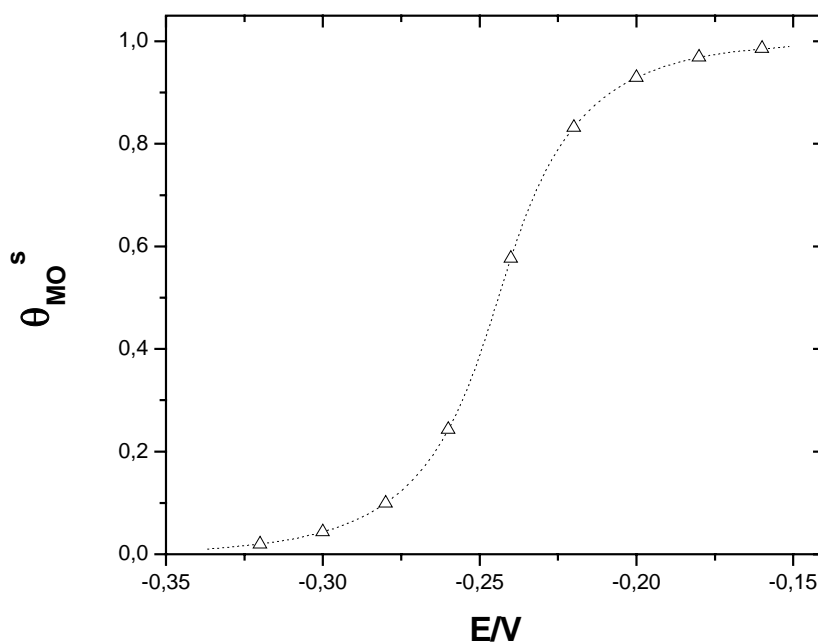


FIGURA 5.2.4.16. Gráficos de uma curva estacionária de θ_{MO}/E (linha pontilhada), construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), e de uma curva transiente (Δ) de θ_{MO}/E com tempo de medida $7 \cdot 10^4$ s. O gráfico da curva transiente de θ_{MO}/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Nesta simulação, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,3544$ V, com $\langle i \rangle_i = 9,90 \cdot 10^{-7}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,005$ e $\theta_{M,i} = 4,950 \cdot 10^{-7}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.

$\beta = 2$. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$.

Na FIGURA 5.2.4.16, está representada uma curva transiente (Δ) de θ_{MO}/E (com longo tempo de medida) e uma curva estacionária de θ_{MO}/E (linha pontilhada). Na FIGURA 5.2.4.17, estão representadas as curvas de θ_M/E correspondentes às curvas de θ_{MO}/E representadas na FIGURA 5.2.4.16. O tempo de medida das curvas transientes de θ_{MO}/E e θ_M/E foi $7 \cdot 10^4 \text{ s}$. Para as curvas das FIGURAS 5.2.4.16 e 5.2.4.17, $\beta = 2$, $i_p = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$. Como pode ser facilmente verificado, as curvas transientes de θ_{MO}/E e θ_M/E (com longo tempo de medida) sobrepõem as curvas estacionárias de θ_{MO}/E e θ_M/E , mostrando a estabilidade dos pontos fixos na condição em que $\beta < 4$.

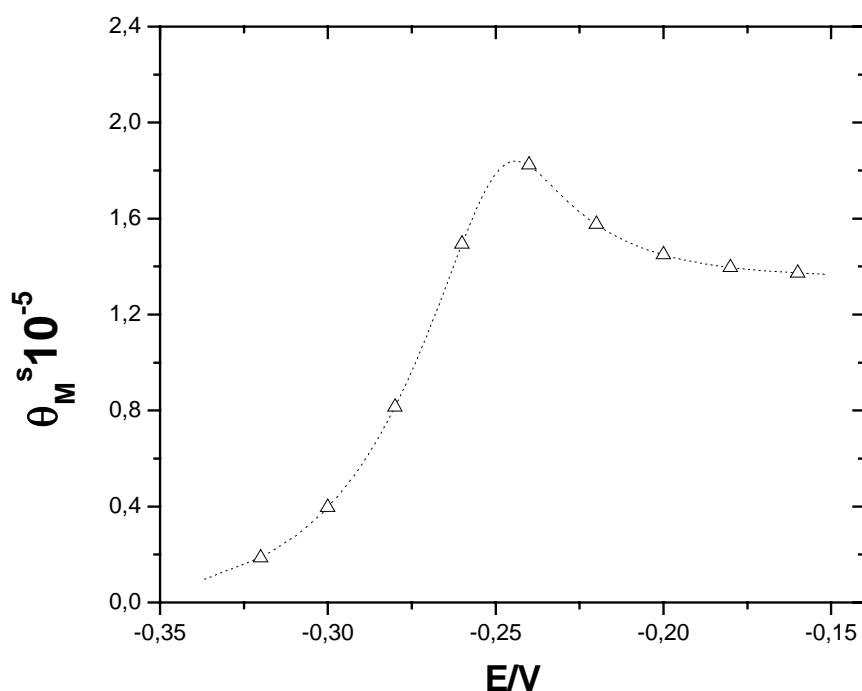


FIGURA 5.2.4.17. Gráficos de uma curva estacionária de θ_M/E (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e de uma curva transiente (Δ) de θ_M/E com tempo de medida $7 \cdot 10^4 \text{ s}$. O gráfico da curva transiente de θ_M/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de θ_M/E correspondem às curvas de θ_{MO}/E representadas na FIGURA 5.2.4.16.

Foram também realizadas simulações com um valor maior de $i_{d,MO,0}$ (portanto, um valor maior da razão $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$), sendo os demais parâmetros os mesmos utilizados nas simulações das curvas de θ_{MO}/E e θ_M/E das FIGURAS 5.2.4.16 e 5.2.4.17. Nestas simulações verificou-se que os pontos fixos, para a condição em que $\beta < 4$, são assintoticamente estáveis (já que depois de um certo tempo de medida as curvas transientes sobrepunham as curvas estacionárias de θ_{MO}/E e θ_M/E). Porém, o tempo para que as curvas transientes de θ_{MO}/E e θ_M/E sobrepunham as curvas estacionárias de θ_{MO}/E e θ_M/E é muito menor que o das curvas apresentadas nas FIGURAS 5.2.4.16 e 5.2.4.17. Isto pode ser verificado nas curvas de θ_{MO}/E e θ_M/E das FIGURAS 5.2.4.18 e 5.2.4.19.

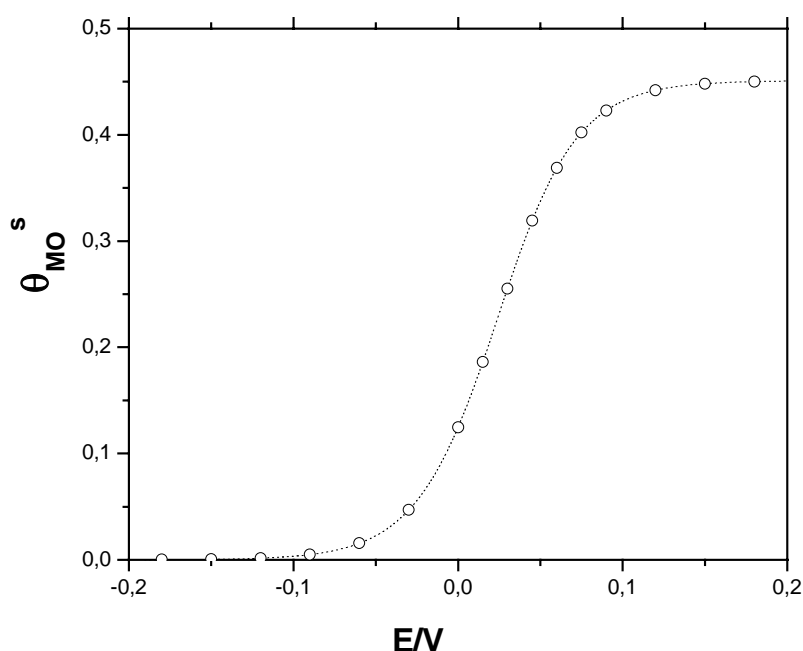


FIGURA 5.2.4.18. Gráficos de uma curva estacionária de θ_{MO}/E (linha pontilhada), construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), e de uma curva transiente (O) de θ_{MO}/E com tempo de medida 10s. O gráfico da curva transiente de θ_{MO}/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Nesta simulação, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,2493$ V, com $\langle i \rangle_i = 6,0 \cdot 10^{-6}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,00001$ e $\theta_{M,i} = 2,999 \cdot 10^{-5}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 2$ e $i_{d,MO,0} = 3$ mA/cm². Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 3$.

Na FIGURA 5.2.4.18 está representada uma curva estacionária de θ_{MO}/E (linha pontilhada) e uma curva transiente (O) de θ_{MO}/E , sendo que, na simulação

destas curvas, $\beta = 2$ e $i_{d,MO,0} = 3 \text{ mA/cm}^2$ ($\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 3$). Na FIGURA 5.2.4.19,

estão representadas as curvas de θ_M/E correspondentes. O tempo de medida é da curva transientes é 10s. Este tempo, como já foi colocado, é muito menor que aqueles das curvas das FIGURAS 5.2.4.16 e 5.2.4.17. Este tempo menor deve-se a que, com um maior valor de $i_{d,M,O,0}$, há uma maior velocidade de formação de $M^{2+}_{(ads)}$ (maior $\langle i \rangle$) – e também maior quantidade formada de $M^{2+}_{(ads)}$. Por sua vez, esta maior velocidade de formação de $M^{2+}_{(ads)}$ e a maior quantidade formada de $M^{2+}_{(ads)}$ devem-se a que, com o valor maior de $i_{d,MO,0}$, há uma maior dissolução de $MO_{(ads)}$, e, com isto, uma maior área não recoberta ($1-\theta_{MO}-\theta_M$), para um mesmo potencial E.

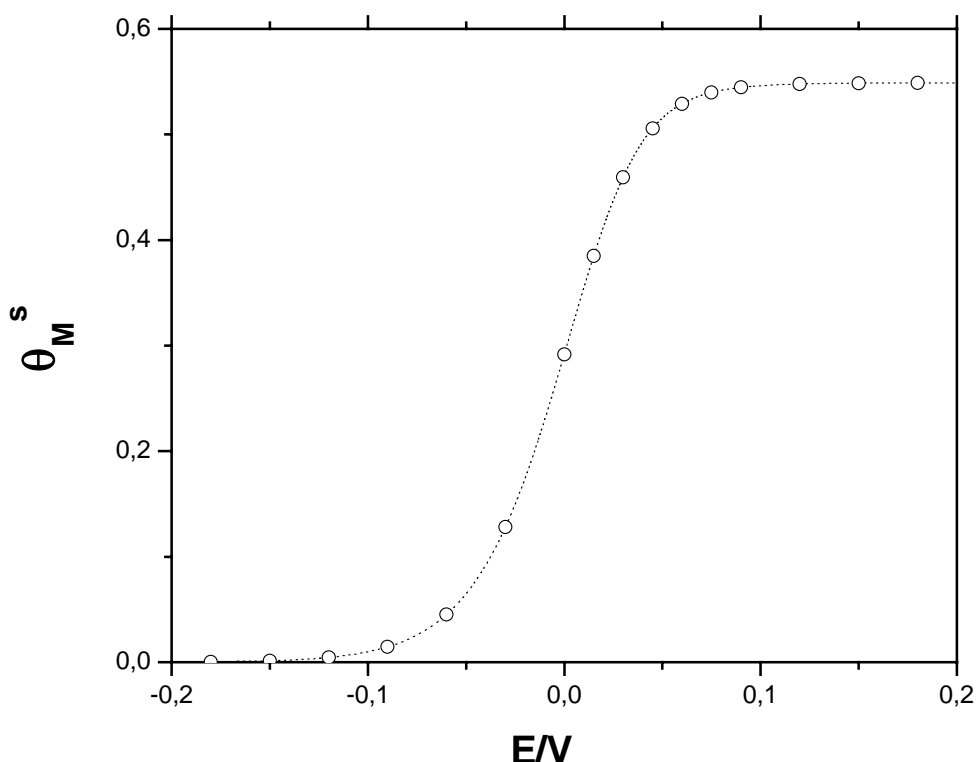


FIGURA 5.2.4.19. Gráficos de uma curva estacionária de θ_M/E (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e de uma curva transiente (O) de θ_M/E com tempo de medida 10s. O gráfico da curva transiente de θ_M/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de θ_M/E correspondem às curvas de θ_{MO}/E representadas na FIGURA 5.2.4.18.

Em relação às curvas de $\langle i \rangle/E$ simuladas para a condição em que $\beta < 4$, elas têm o seguinte comportamento: as curvas estacionárias de $\langle i \rangle/E$ ($\langle i \rangle_s/E$) possuem apenas um valor de $\langle i \rangle$ para cada valor de E e as curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ para um longo tempo de medida se sobrepõe às curvas estacionárias de $\langle i \rangle/E$; as curvas de $\langle i \rangle_s/E$ podem ter a forma de uma onda polarográfica ou

podem apresentar um pico, como no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. É o que mostram as curvas estacionárias e transientes de $\langle i \rangle / E$ (com longo tempo de medida) representadas nas FIGURAS 5.2.4.20 e 5.2.4.21.

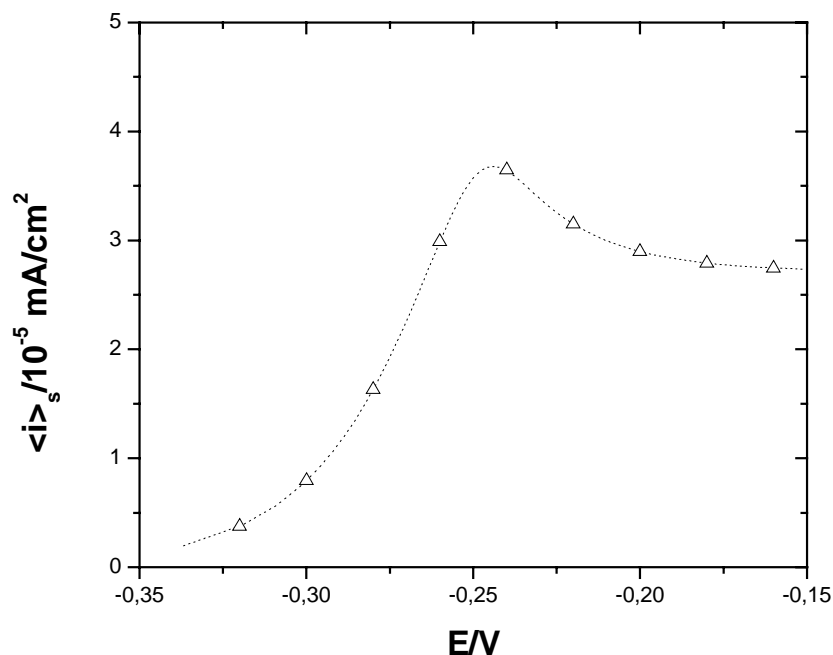


FIGURA 5.2.4.20. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.2.5), (3.2.6), (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e uma curva transiente (Δ) de $\langle i \rangle / E$ com tempo de medida $7 \cdot 10^4$ s. O gráfico da curva transiente de $\langle i \rangle / E$ foi construído a partir das EQUAÇÕES (3.2.5) e (3.2.6) e dos resultados da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de $\langle i \rangle / E$ correspondem às curvas de θ_{MO}/E e θ_M/E representadas nas FIGURAS 5.2.4.16 e 5.2.4.17.

Na FIGURA 5.2.4.20, está representada uma curva transiente (Δ) de $\langle i \rangle / E$ com longo tempo de medida e uma curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ ($\langle i \rangle_s / E$). Ambas as curvas correspondem às curvas de θ_{MO}/E e θ_M/E representadas nas FIGURAS 5.2.4.16 e 5.2.4.17, sendo então o tempo de medida da curva transiente de $\langle i \rangle / E$ igual $7 \cdot 10^4$ s, $\beta = 2$, $i_p = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$. Na FIGURA 5.2.4.21, está representada uma curva transiente de $\langle i \rangle / E$ (\blacksquare) e uma curva de $\langle i \rangle_s / E$ (linha pontilhada). Ambas as curvas foram simuladas para $\beta = 0$, sendo os demais parâmetros iguais aos utilizados nas simulações para construir as curvas das FIGURAS 5.2.4.16 e 5.2.4.17. O tempo de medida da curva transiente de $\langle i \rangle / E$ da FIGURA 5.2.4.21 foi 10^4 s. O que se verifica é que, nas FIGURAS 5.2.4.20 e 5.2.4.21, as curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ com longo tempo de medida sobrepõem as curvas estacionárias. Na FIGURA 5.2.4.20, a curva de $\langle i \rangle_s / E$ apresentam um pico – como ocorre no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de

recobrimento. O motivo da ocorrência deste pico na curva de $\langle i \rangle_s/E$ na FIGURA 5.2.4.20 é distinta daquela dada para a curva de $\langle i \rangle_s/E$ no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento: a ocorrência do pico se deve ao fato de que $\langle i \rangle$ na condição estacionária é igual a $\langle i_{d,M} \rangle + \langle i_{d,MO} \rangle$ e estas densidades de corrente na condição estacionária passam por um ponto de máximo, como mostra a FIGURA 5.2.4.22, onde estão representadas as curvas de $\langle i \rangle_s/E$, $\langle i_{d,M} \rangle_s/E$ e $\langle i_{d,MO} \rangle_s/E$ (sendo que estas duas últimas estão sobrepostas), simuladas nas mesmas condições que as curvas da FIGURA 5.2.4.20.

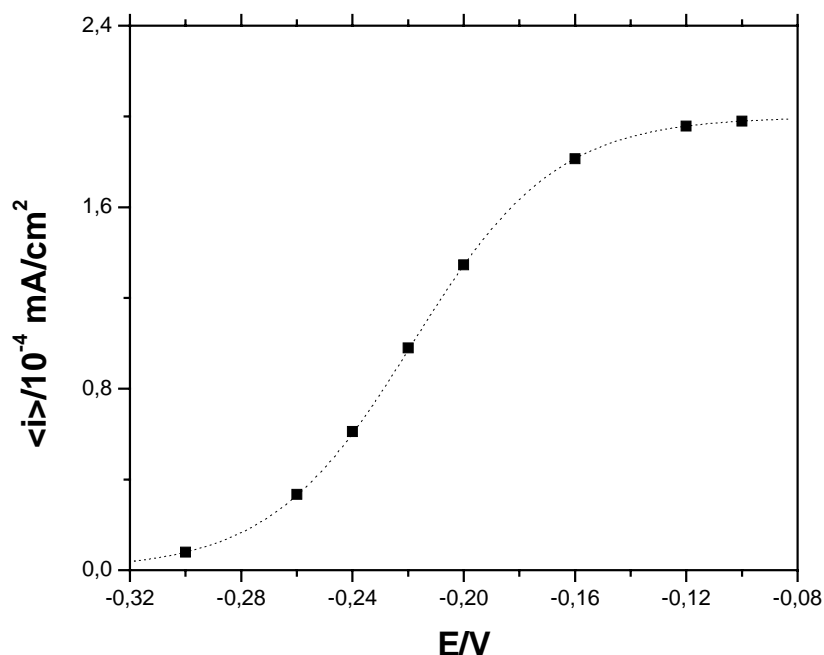


FIGURA 5.2.4.21. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.2.5), (3.2.6), (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e uma curva transiente (■) de $\langle i \rangle/E$ com tempo de medida 10^4 s. O gráfico da curva transiente de $\langle i \rangle/E$ foi construído a partir das EQUAÇÕES (3.2.5) e (3.2.6) e dos resultados da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Na simulação da curva transiente, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,3541$ V, com $\langle i \rangle_i = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,005$ e $\theta_{M,i} = 5,0 \cdot 10^{-7}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 0$. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $i_{d,MO,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$.

Já na FIGURA 5.2.4.21, a curva de $\langle i \rangle_s/E$ tem a forma de uma onda polarográfica. O que era de se esperar já que a curva de $\langle i \rangle_s/E$ na FIGURA 5.2.4.21 corresponde ao caso em que o modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento ($\beta = 0$) reduz-se ao modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, cuja curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ já foi analisada.

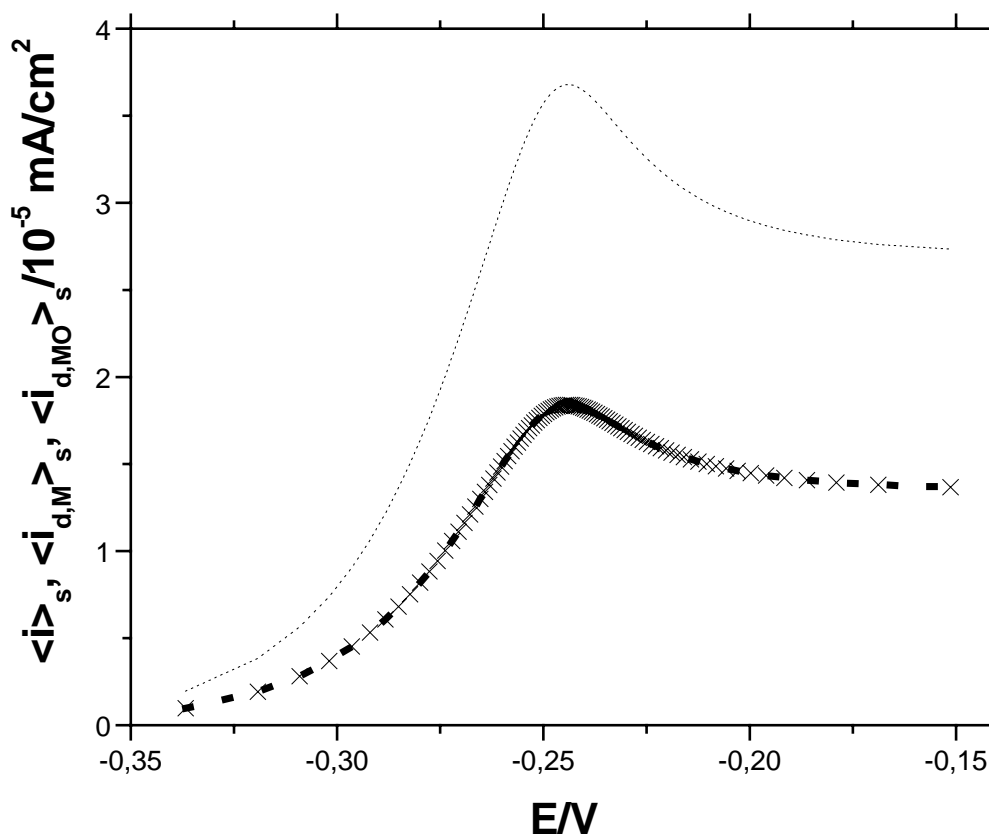


FIGURA 5.2.4.22. Gráficos da curva de $\langle i \rangle_s/E$ (pontilhada) – a mesma representada na FIGURA 5.2.4.20 (e das curvas de $\langle i_{d,M} \rangle_s/E$ e $\langle i_{d,MO} \rangle_s/E$ (sobrepostas)) simuladas a partir das EQUAÇÕES (3.2.8), (3.2.9) e (3.4.1). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 2$. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M}$ de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$. Estas três curvas foram simuladas nas mesmas condições que as curvas da FIGURA 5.2.4.20.

Na FIGURA 5.2.4.23, está representada uma curva transiente de $\langle i \rangle/E$ e uma curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ ($\langle i \rangle_s/E$), ambas correspondentes às curvas de θ_{MO}/E e θ_M/E representadas nas FIGURAS 5.2.4.18 e 5.2.4.19. Portanto, elas foram simuladas com um valor de $i_{d,MO,0}$ maior que aquele utilizado nas simulações das curvas de $\langle i \rangle/E$ das FIGURAS 5.2.4.20 e 5.2.4.21. Como as curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ das FIGURAS 5.2.4.20 e 5.2.4.21, a curva transiente de $\langle i \rangle/E$ da FIGURA 5.2.4.23 sobrepõe-se à curva de $\langle i \rangle_s/E$, porém com um tempo de medida muito menor (10 s) – a explicação disto já foi feita na análise das FIGURAS 5.2.4.18 e 5.2.4.19.

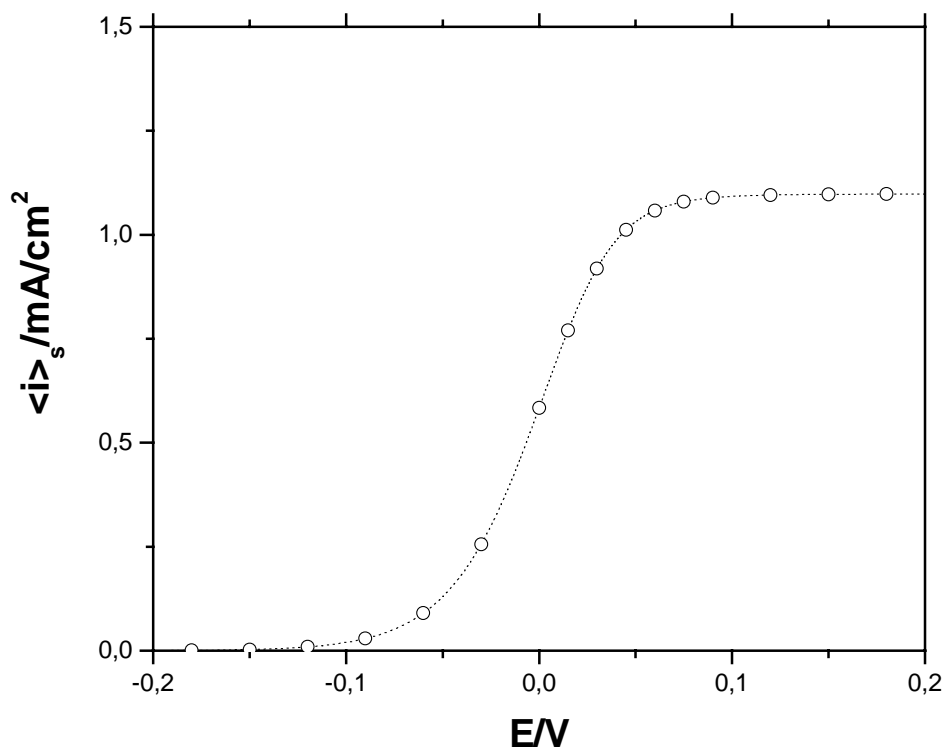


FIGURA 5.2.4.23. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.2.5), (3.2.6), (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e uma curva transiente (O) de $\langle i \rangle / E$ com tempo de medida 10s. O gráfico da curva transiente de $\langle i \rangle / E$ foi construído a partir das EQUAÇÕES (3.2.5) e (3.2.6) e dos resultados da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Nas simulações da curva transiente, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,2493$ V, com $\langle i \rangle_i = 6, 0 \cdot 10^{-6}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,00001$ e $\theta_{M,i} = 2,999 \cdot 10^{-5}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 2$ e $i_{d,MO,0} = 3$ mA/cm². Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 3$.

Ainda sobre a FIGURA 5.2.4.23, a curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ tem a forma de uma onda polarográfica, distintamente da curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ da FIGURA 5.2.4.20, embora tenha valor de β igual a 2. O motivo disto é o seguinte: na condição estacionária, $\langle i \rangle$ é igual a $\langle i_{d,M} \rangle + \langle i_{d,MO} \rangle$ e estas densidades de corrente na condição estacionária têm a forma de uma onda polarográfica, não passando por um ponto de máximo – como mostra a FIGURA 5.2.4.24, onde estão representadas as curvas de $\langle i \rangle_s / E$, $\langle i_{d,M} \rangle_s / E$ e $\langle i_{d,MO} \rangle_s / E$ (sendo que estas duas últimas estão sobrepostas), simuladas nas mesmas condições que as curvas das FIGURAS 5.2.4.18 e 5.2.4.19.

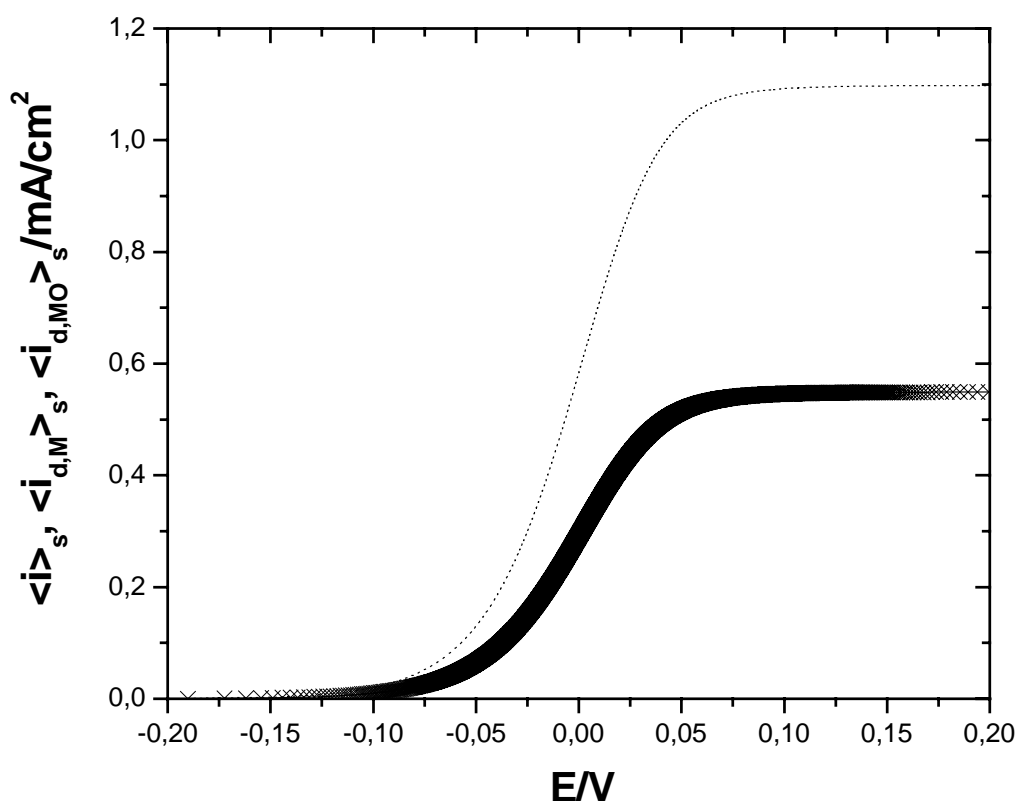


FIGURA 5.2.4.24. Gráficos da curva de $\langle i \rangle_s/E$ (pontilhada) – a mesma representada na FIGURA 5.2.4.23 - e das curvas de $\langle i_{d,M} \rangle_s/E$ e $\langle i_{d,MO} \rangle_s/E$ (sobrepostas) - simuladas a partir das EQUAÇÕES (3.2.8), (3.2.9) e (3.4.1). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 2$ e $i_{d,MO,0} = 3 \text{ mA/cm}^2$. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 3$. Estas três curvas foram simuladas nas mesmas condições das curvas da FIGURA 5.2.4.23.

Partindo para a análise da estabilidade dos pontos fixos deste modelo quando $\beta = 4$, sabe-se da análise do sinal de $g(\theta_{MO}^s)$ que $g(\theta_{MO}^s) > 0$ no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s \leq 1$, quando $\beta = 4$. Como $\text{tr}\mathbf{J}$ tem sinal oposto ao de $g(\theta_{MO}^s)$, EQUAÇÃO (5.2.4.13), $\text{tr}\mathbf{J} < 0$ no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s \leq 1$, para $\beta = 4$. Quanto à função $h(\theta_{MO}^s)$, quando $\beta = 4$, $h(\theta_{MO}^s) > 0$ no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s < 1$ – com exceção da situação em que $h(\theta_{MO}^s) = 0$ para $\theta_{MO}^s = 1/2$. Como $\text{det}\mathbf{J}$ tem o mesmo sinal de $h(\theta_{MO}^s)$, EQUAÇÃO (5.2.4.14), $\text{det}\mathbf{J} > 0$ no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s \leq 1$ - exceto em $\theta_{MO}^s = 1/2$ onde $\text{det}\mathbf{J} = 0$. Desta forma, tendo em conta estes dois resultados e que, para um ponto fixo num sistema bidimensional seja assintoticamente estável é necessário que $\text{tr}\mathbf{J} < 0$ e $\text{det}\mathbf{J} \geq 0$, conclui-se que os pontos fixos, na condição em que $\beta = 4$, são assintoticamente estáveis.

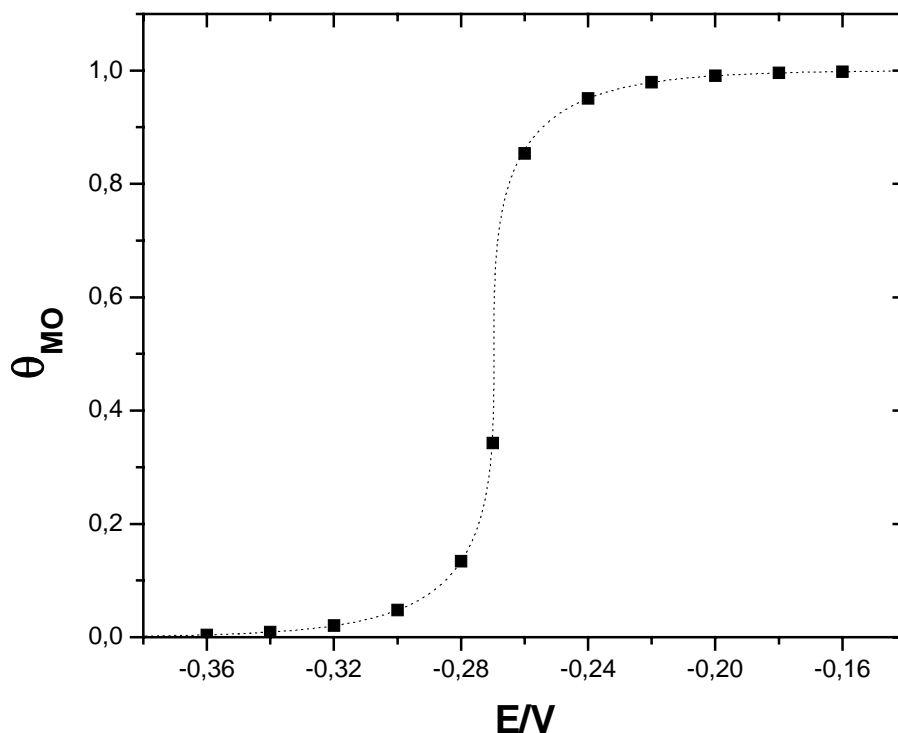


FIGURA 5.2.4.25. Gráficos de uma curva estacionária de θ_{MO}/E (linha pontilhada), construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), e de uma curva transiente (■) de θ_{MO}/E com tempo de medida $2 \cdot 10^5$ s. O gráfico da curva transiente de θ_{MO}/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Nesta simulação, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,3956$ V, com $\langle i \rangle_i = 1,991 \cdot 10^{-7}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,001$ e $\theta_{M,i} = 9,960 \cdot 10^{-8}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 4$. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $i_{d,MO,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$.

Nas FIGURAS 5.2.4.25 e 5.2.4.26, estão representadas curvas de θ_{MO}/E simuladas para $\beta = 4$ e que confirmam o resultado da análise da estabilidade dos pontos fixos quando $\beta = 4$. Na FIGURA 5.2.4.25, está representada a curva transiente (■) de θ_{MO}/E (com um longo tempo de medida) e uma curva estacionária de θ_{MO}/E (linha pontilhada). Na FIGURA 5.2.4.26, estão representadas as curvas de θ_M/E correspondentes às curvas de θ_{MO}/E representadas na FIGURA 5.2.4.25. Na simulação das curvas destas figuras, $i_p = 1,0$ mA/cm², $i_{d,MO,0} = 10^{-4}$ mA/cm² (portanto, $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$). O tempo de medida das curvas transientes das FIGURAS 5.2.4.25 e 5.2.4.26 foi $2 \cdot 10^5$ s. Em ambas as figuras as curvas transientes (com longo tempo de medida) sobrepõem as curvas estacionárias, mostrando que os pontos fixos na condição em que $\beta =$

4 são assintoticamente estáveis. Em relação à forma das curvas estacionárias de θ_{MO}/E e θ_M/E (θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E) das FIGURAS 5.2.4.25 e 5.2.4.26, elas se comportam da mesma maneira que as curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E das FIGURAS 5.2.4.16 e 5.2.4.17: a curva de θ_{MO}^s/E tem a forma de uma onda polarográfica; e a curva de θ_M^s/E , ela apresenta um pico. As explicações para esses comportamentos são as mesmas dadas para as curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E representadas nas FIGURAS 5.2.4.16 e 5.2.4.17.

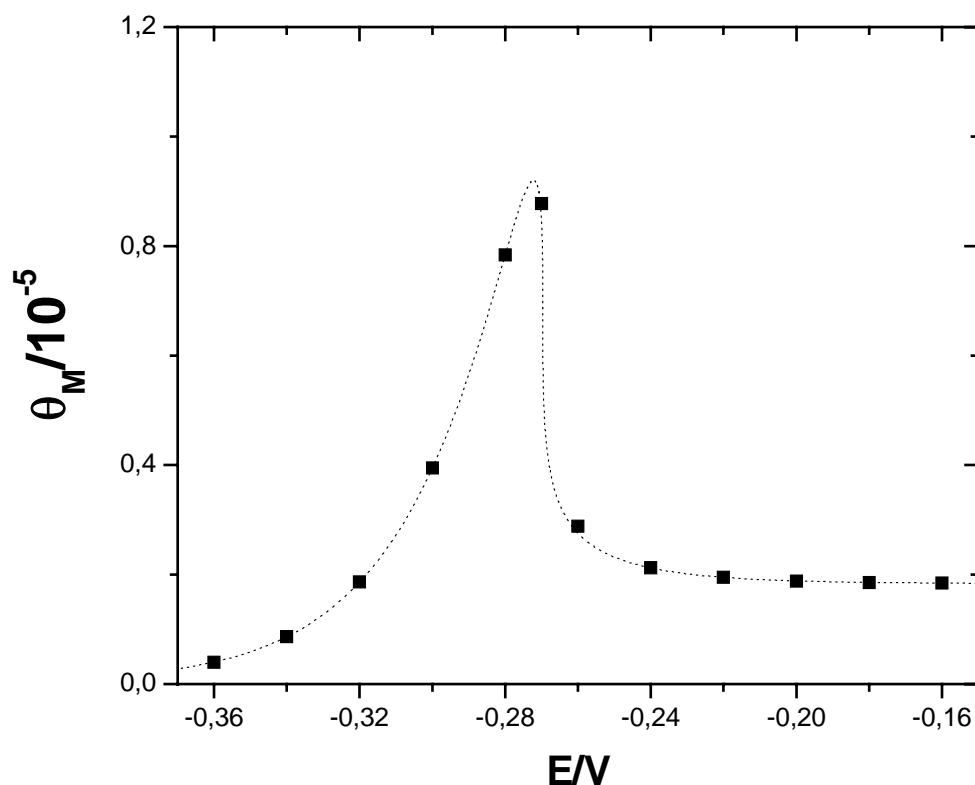


FIGURA 5.2.4.26. Gráficos de uma curva estacionária de θ_M/E (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e de uma curva transiente (■) de θ_M/E com tempo de medida $2 \cdot 10^5$ s. O gráfico da curva transiente de θ_M/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de θ_M/E correspondem às curvas de θ_{MO}/E representadas na FIGURA 5.2.4.25.

Foram também realizadas simulações com um valor maior de $i_{d,MO,0}$ (e, portanto, um valor maior de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$), tendo os demais parâmetros os mesmos valores utilizados nas simulações das curvas das FIGURAS 5.2.4.25 e 5.2.4.26. Nestas simulações, aparecem comportamentos parecidos com aqueles ocorridos nas curvas transientes de θ_{MO}/E e θ_M/E das FIGURAS 5.2.4.18 e 5.2.4.19. É o que mostram as curvas de θ_{MO}/E e θ_M/E das FIGURAS 5.2.4.27 e 5.2.4.28.

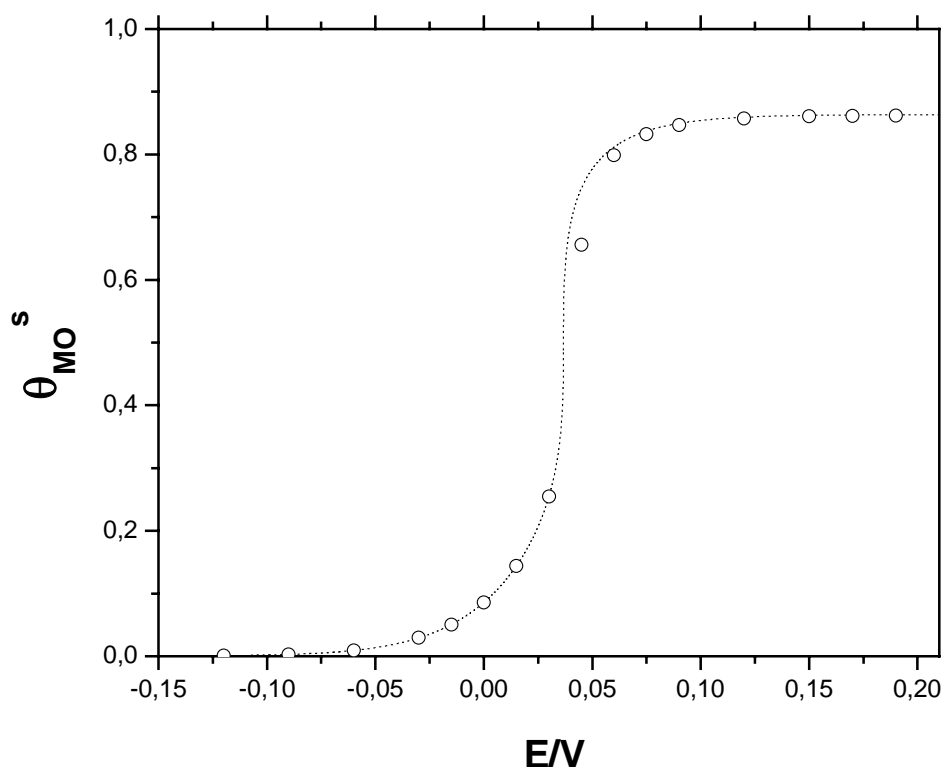


FIGURA 5.2.4.27. Gráficos de uma curva estacionária de θ_{MO}/E (linha pontilhada), construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), e de uma curva transiente (O) de θ_{MO}/E com tempo de medida 5 s. O gráfico da curva transiente de θ_{MO}/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Nesta simulação, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,1771$ V, com $\langle i \rangle_i = 9,996 \cdot 10^{-4}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,0001$ e $\theta_{M,i} = 4,998 \cdot 10^{-4}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 4$ e $i_{d,MO,0} = 5$ mA/cm². Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 5$.

Na FIGURA 5.2.4.27, está representada a curva transiente (O) de θ_{MO}/E e a curva estacionária de θ_{MO}/E (θ_{MO}^s/E). Na FIGURA 5.2.4.28, estão as curvas de θ_M/E correspondentes às curvas de θ_{MO}/E da FIGURA 5.2.4.27. A simulação das curvas destas duas figuras foi feita com $\beta = 4$, $i_{d,MO,0} = 5$ mA/cm² e $i_p = 1,0$ mA/cm² (portanto, $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 5$). O tempo de medida das curvas transientes foi 5

s. Em ambas as figuras, verifica-se que as curvas transientes de θ_{MO}/E e θ_M/E sobrepõem suas respectivas curvas estacionárias (mostrando que os pontos fixos na condição em que $\beta = 4$ são assintoticamente estáveis), mesmo com um tempo de medida tão baixo (muito menor que aqueles utilizados nas simulações das

curvas transientes das FIGURAS 5.2.4.25 e 5.2.4.26). A explicação para este menor tempo é a mesma dada para as curvas transientes das FIGURAS 5.2.4.18 e 5.2.4.19.

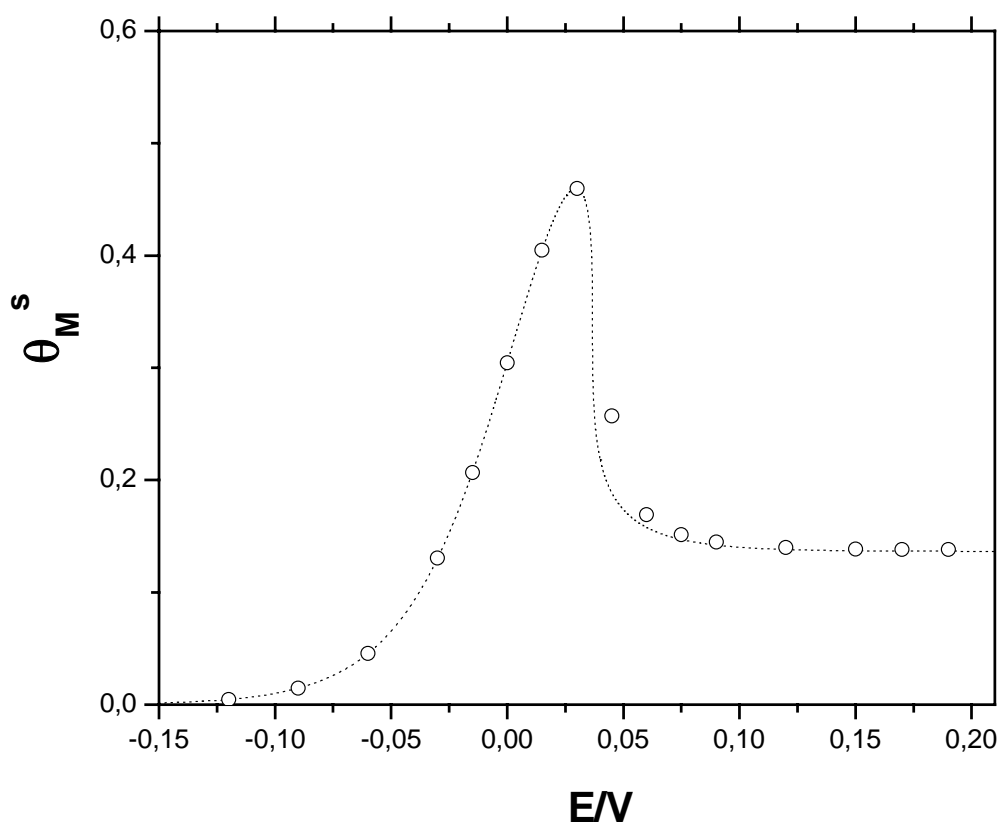


FIGURA 5.2.4.28. Gráficos de uma curva estacionária de θ_M/E (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e de uma curva transiente (O) de θ_M/E com tempo de medida 5 s. O gráfico da curva transiente de θ_M/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de θ_M/E correspondem às curvas de θ_{MO}/E representadas na FIGURA 5.2.4.27.

Quanto às curvas de $\langle i \rangle/E$ simuladas para $\beta = 4$, elas têm o mesmo comportamento apresentado pelas curvas de $\langle i \rangle/E$ simuladas para $\beta < 4$: as curvas estacionárias de $\langle i \rangle/E$ possuem apenas um valor de $\langle i \rangle$ para cada valor de E e as curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ com um longo tempo de transiente sobrepõem as respectivas curvas estacionárias; as curvas estacionárias de $\langle i \rangle/E$ têm a forma de uma onda polarográfica ou apresentam um pico. É o que mostram as curvas de $\langle i \rangle/E$ representadas na FIGURA 5.2.4.29.

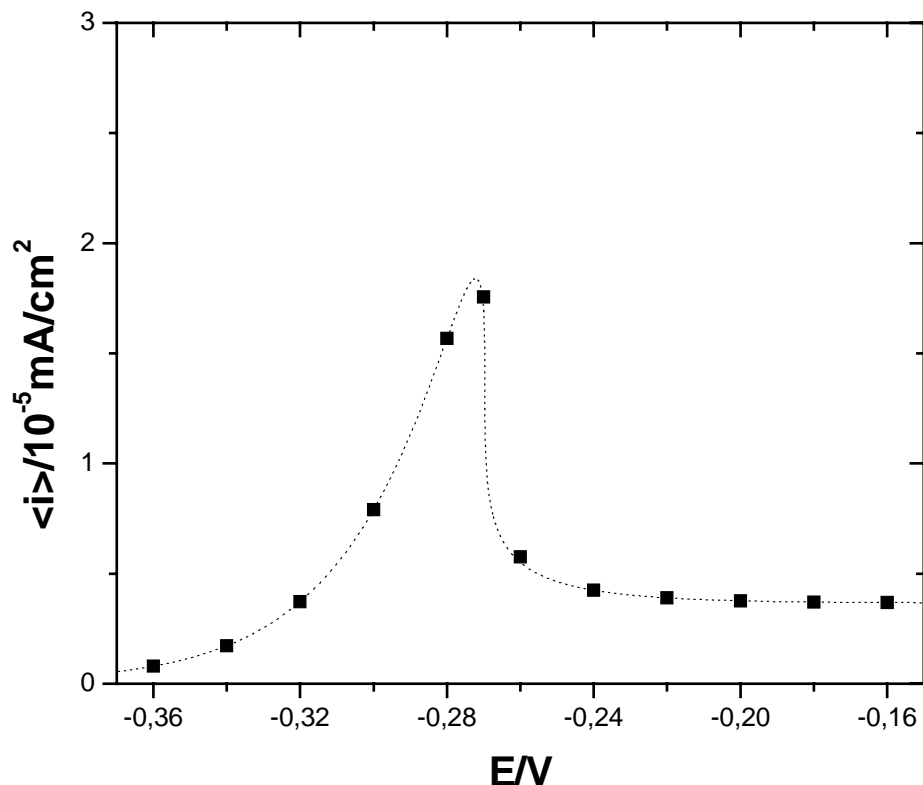


FIGURA 5.2.4.29. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.2.5), (3.2.6), (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e uma curva transiente (■) de $\langle i \rangle/E$ com tempo de medida $2 \cdot 10^5$ s). O gráfico da curva transiente de $\langle i \rangle/E$ foi construído a partir das EQUAÇÕES (3.2.5) e (3.2.6) e dos resultados da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de $\langle i \rangle/E$ correspondem às curvas de θ_{MO}/E e θ_M/E representadas nas FIGURAS 5.2.4.25 e 5.2.4.26.

Na FIGURA 5.2.4.29, está representada uma curva transiente (■) de $\langle i \rangle/E$ (com um longo tempo de medida) e a curva estacionária correspondente. Estas duas curvas de $\langle i \rangle/E$ correspondem às curvas de θ_{MO}/E e θ_M/E representadas nas FIGURAS 5.2.4.25 e 5.2.4.26, e foram, portanto, simuladas nas mesmas condições que estas curvas. O tempo de medida para a curva transiente foi $2 \cdot 10^5$ s. O que se verifica, na FIGURA 5.2.4.29, é que a curva transiente de $\langle i \rangle/E$ (para um longo tempo de medida) sobrepõe a curva estacionária, como era de se esperar já que os pontos fixos para $\beta = 4$ são assintoticamente estáveis. Além disto, a curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ apresenta um pico. O motivo é o mesmo explicado para o pico na curva de $\langle i \rangle_s/E$ da FIGURA 5.2.4.20: a ocorrência do pico se deve ao fato de que $\langle i \rangle$ na condição estacionária é igual a $\langle i_{d,M} \rangle + \langle i_{d,MO} \rangle$ e estas densidades de corrente na condição estacionária passam por um ponto de máximo, como mostra a FIGURA 5.2.4.30, onde estão representadas as curvas de $\langle i \rangle_s/E$, $\langle i_{d,M} \rangle_s/E$ e $\langle i_{d,MO} \rangle_s/E$ (sendo que estas duas últimas estão sobrepostas), simuladas nas mesmas condições que as curvas das FIGURAS 5.2.4.29.

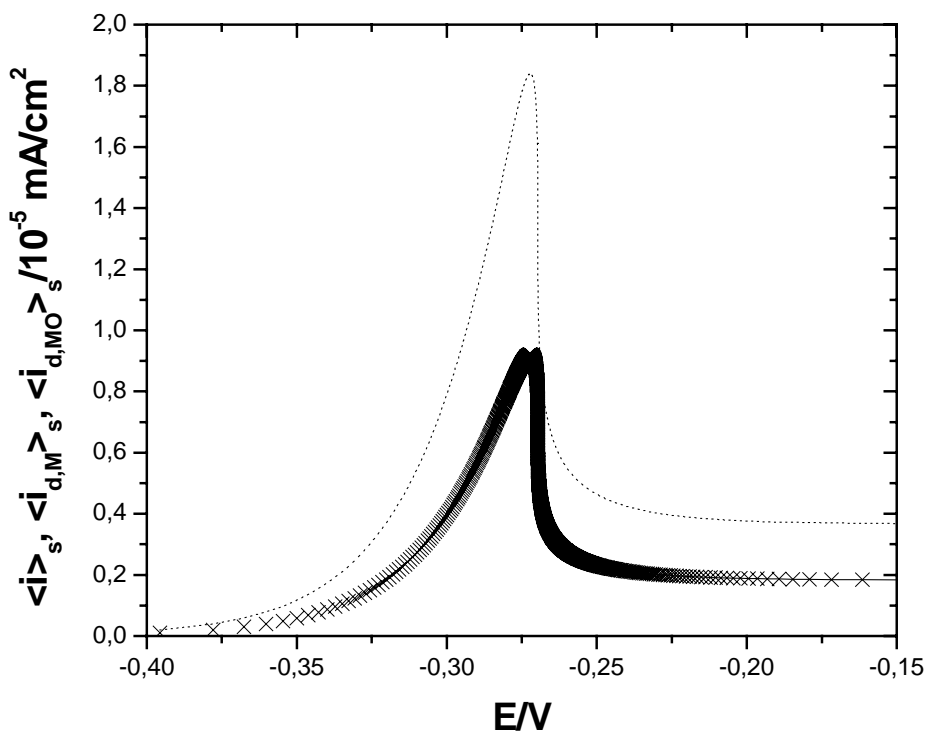


FIGURA 5.2.4.30. Gráficos da curva de $\langle i \rangle_s / E$ (pontilhada) – a mesma representada na FIGURA 5.2.4.20 – e das curvas de $\langle i_{d,M} \rangle_s / E$ e $\langle i_{d,MO} \rangle_s / E$ (sobrepostas) – simuladas a partir das EQUAÇÕES (3.2.8), (3.2.9) e (3.4.1). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 4$. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$. Estas três curvas foram simuladas nas mesmas condições das curvas da FIGURA 3.6.4.29.

Foram também realizadas simulações de curvas de $\langle i \rangle / E$ para um valor de $i_{d,MO,0}$ maior que aquele utilizado nas simulações das curvas de $\langle i \rangle / E$ da FIGURA 5.2.4.29. Na FIGURA 5.2.4.31, está representada uma curva transiente (O) de $\langle i \rangle / E$ e a curva estacionária correspondente (linha pontilhada). Estas curvas de $\langle i \rangle / E$ correspondem às curvas de θ_{MO} / E e θ_M / E das FIGURAS 5.2.4.27 e 5.2.4.28 e, portanto, nas simulações, $\beta = 4$, $i_{d,MO,0} = 5 \text{ mA/cm}^2$ e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 5$. O tempo de medida da curva transiente de $\langle i \rangle / E$ foi 5 s. A curva transiente de $\langle i \rangle / E$ na FIGURA 5.2.4.31 sobrepõe num tempo muito baixo a curva estacionária correspondente. A explicação para isto é a mesma dada para as curvas transientes de $\text{Com}\theta_{MO} / E$ e θ_M / E das FIGURAS 5.2.4.27 e 5.2.4.28.

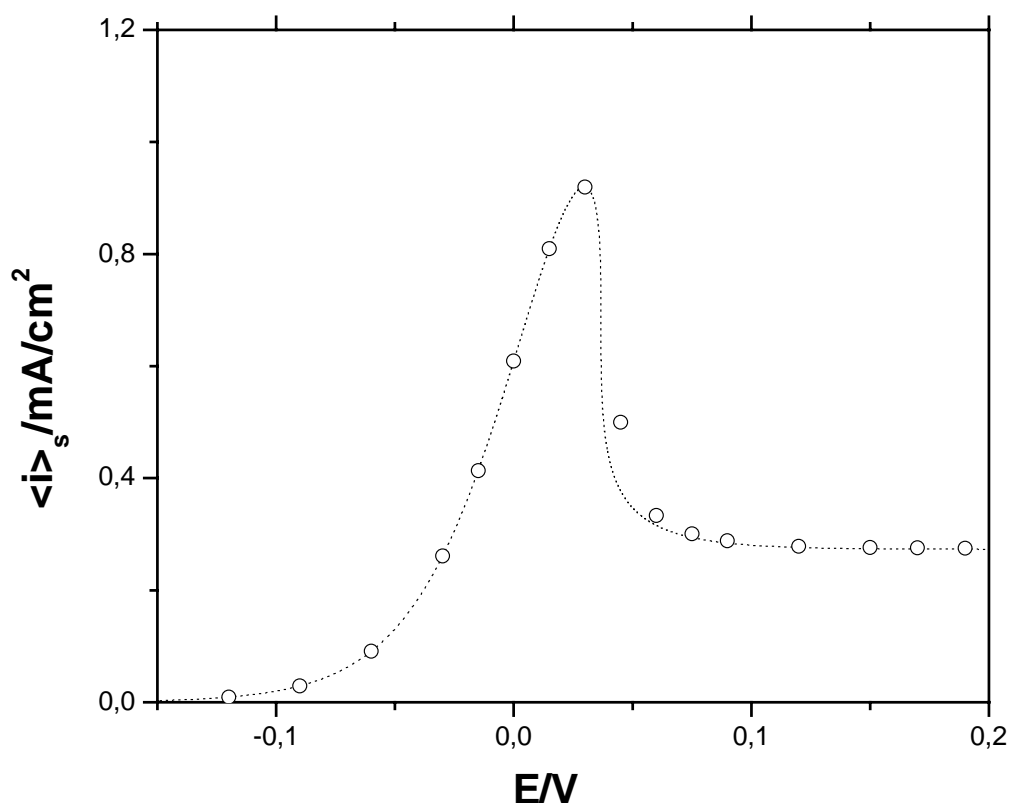


FIGURA 5.2.4.31. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.2.5), (3.2.6), (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e uma curva transiente (O) de $\langle i \rangle / E$ com tempo de medida 5 s. O gráfico da curva transiente de $\langle i \rangle / E$ foi construído a partir das EQUAÇÕES (3.2.5) e (3.2.6) e dos resultados da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de $\langle i \rangle / E$ correspondem às curvas de θ_{MO}/E e θ_M/E representadas nas FIGURAS 5.2.4.27 e 5.2.4.28.

Ainda em relação à FIGURA 5.2.4.31, a curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ apresenta um pico. O motivo da ocorrência do pico é o mesmo explicado para o pico na curva de $\langle i \rangle_s / E$ da FIGURA 5.2.4.29: a ocorrência do pico se deve ao fato de que $\langle i \rangle$ na condição estacionária é igual a $\langle i_{d,M} \rangle + \langle i_{d,MO} \rangle$ e estas densidades de corrente na condição estacionária passam por um ponto de máximo, como mostra a FIGURA 5.2.4.32, onde estão representadas as curvas de $\langle i \rangle_s / E$, $\langle i_{d,M} \rangle_s / E$ e $\langle i_{d,MO} \rangle_s / E$ (sendo que estas duas últimas estão sobrepostas), simuladas nas mesmas condições que as curvas das FIGURAS 5.2.4.31 – as curvas de $\langle i_{d,M} \rangle_s / E$ e $\langle i_{d,MO} \rangle_s / E$.

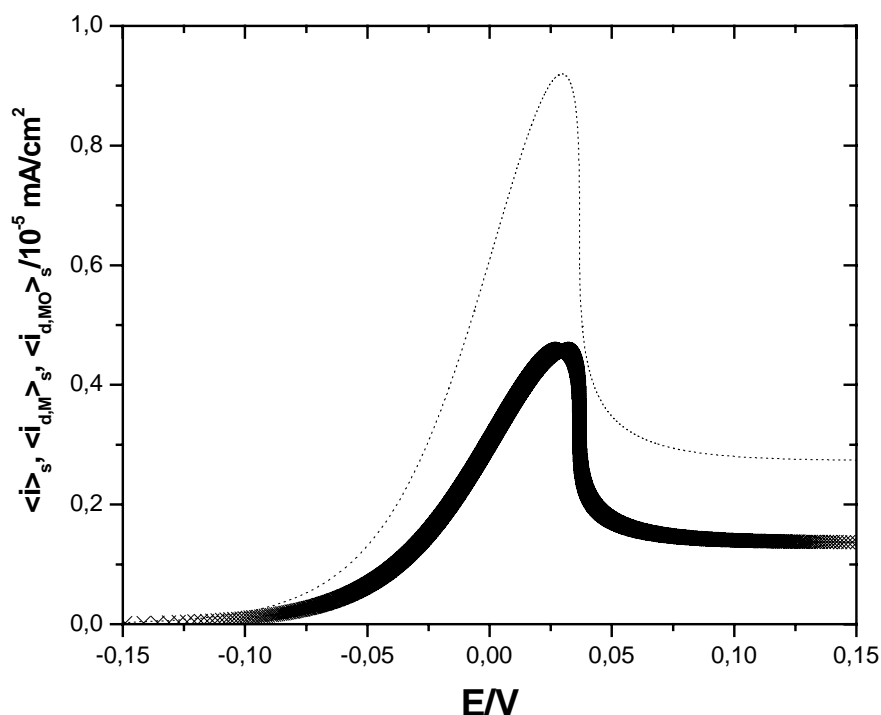


FIGURA 5.2.4.32. Gráficos da curva de $\langle i \rangle_s / E$ (pontilhada) – a mesma representada na FIGURA 5.2.4.20 – e das curvas de $\langle i_{d,M} \rangle_s / E$ e $\langle i_{d,MO} \rangle_s / E$ (sobrepostas) – simuladas a partir das EQUAÇÕES (3.2.8), (3.2.9) e (3.4.1). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 4$ e $i_{d,MO,0} = 5 \text{ mA/cm}^2$. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 5$. Estas três curvas foram simuladas nas mesmas condições das curvas da FIGURA 5.2.4.31.

Partindo, finalmente, para a determinação da estabilidade dos pontos fixos na condição em que $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\max}$, sabe-se da análise realizada acima a respeito do sinal da função $g(\theta_{MO}^s)$ que quando β e K_1 não são tais que $\beta > 9$ e K_1 é pertencente ao intervalo $3 < K_1 < \beta - 2\sqrt{\beta}$, $g(\theta_{MO}^s) > 0$ no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s < 1$ – com exceção da situação em que $K_1 = \beta - 2\sqrt{\beta}$, onde $g(\theta_{MO}^s) = 0$ para $\theta_{MO}^s = +\sqrt{\frac{1}{\beta}}$. Como trJ tem sinal oposto ao de $g(\theta_{MO}^s)$, EQUAÇÃO (5.2.4.13), $g(\theta_{MO}^s) < 0$ no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s < 1$ (com exceção da situação em que $K_1 = \beta - 2\sqrt{\beta}$, onde $\text{trJ} = 0$ para $\theta_{MO}^s =$

+ $\sqrt{\frac{1}{\beta}}$) quando β e K_1 não são tais que $\beta > 9$ e K_1 é pertencente ao intervalo $3 < K_1 < \beta - 2\sqrt{\beta}$ (tendo em conta que $\beta > 4$). Quanto à função $h(\theta_{MO}^s)$, quando $\beta > 4$, $h(\theta_{MO}^s) > 0$ nos intervalos $0 \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,max}$ e $\theta_{MO}^{s,min} < \theta_{MO}^s \leq 1$. Como $\det \mathbf{J}$ tem o mesmo sinal de $h(\theta_{MO}^s)$, EQUAÇÃO (5.2.4.14), $\det \mathbf{J} > 0$ nos intervalos $0 \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,max}$ e $\theta_{MO}^{s,min} < \theta_{MO}^s \leq 1$.

Para determinar o comportamento de $\det \mathbf{J}$ no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s < 1$ (com exceção da situação em que $K_1 = \beta - 2\sqrt{\beta}$, onde $\text{tr} \mathbf{J} = 0$ para $\theta_{MO}^s = +\sqrt{\frac{1}{\beta}}$), quando β e K_1 não são tais que $\beta > 9$ e K_1 é pertencente ao intervalo $3 < K_1 < \beta - 2\sqrt{\beta}$ (tendo em conta que $\beta > 4$), deve-se ter em mente o seguinte: os valores de θ_{MO}^s para os quais existe um valor de E , quando $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$, pertencem ao intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,max}$. Como $\det \mathbf{J}$ é positivo no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,max}$ e um ponto fixo num sistema bidimensional é assintoticamente estável quando $\text{tr} \mathbf{J} < 0$ e $\det \mathbf{J} \geq 0$, conclui-se que os pontos fixos na condição $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$ são assintoticamente estáveis.

Foram realizadas simulações para estudar a estabilidade dos pontos fixos na condição em que $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$. As simulações confirmam que estes pontos fixos são assintoticamente estáveis, como mostram as curvas de θ_{MO}/E e θ_M/E representadas nas FIGURAS 5.2.4.33 e 5.2.4.34. Na FIGURA 5.2.4.33, está representada uma curva transiente (O) de θ_{MO}/E e a curva estacionária de θ_{MO}/E correspondente (linha pontilhada). A curva estacionária da FIGURA 5.2.4.33 é a mesma curva representada na FIGURA 5.2.4.14. Na FIGURA 5.2.4.34, estão representadas as curvas de θ_M/E correspondentes às curvas de θ_{MO}/E da FIGURA 5.2.4.33. A curva estacionária da FIGURA 5.2.4.34 é a mesma representada na FIGURA 5.2.4.15. Desta forma, os valores dos parâmetros utilizados na simulação das curvas das FIGURAS 5.2.4.33 e 5.2.4.34 são os mesmos utilizados nas simulações das curvas estacionárias de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E representadas nas FIGURAS 5.2.4.14 e 5.2.4.15: $i_p = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0} = 40 \text{ mA/cm}^2$ e $\beta = 6$. Portanto, $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 40$.

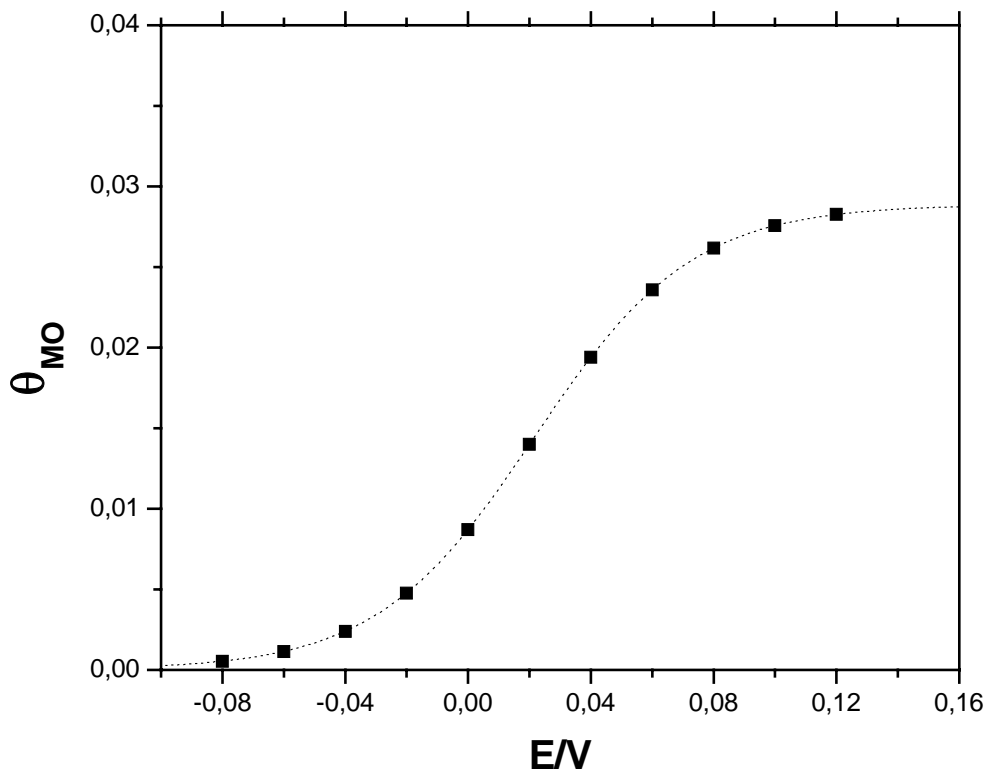


FIGURA 5.2.4.33. Gráficos de uma curva estacionária de θ_{MO}/E (linha pontilhada), construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), e de uma curva transiente (■) de θ_{MO}/E com tempo de medida 1 s. O gráfico da curva transiente de θ_{MO}/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Nestas simulações, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,1237$ V, com $\langle i \rangle_i = 7,99510^{-3}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,0001$ e $\theta_{M,i} = 3,998 \cdot 10^{-3}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$ e $i_{d,MO,0} = 40$ mA/cm². Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 40$.

As curvas transientes de θ_{MO}/E e θ_M/E representadas nas FIGURAS 5.2.4.33 e 5.2.4.34, como pode ser verificado, comportam-se da mesma forma, sobrepondo-se às respectivas curvas estacionárias, mostrando que os pontos fixos, na condição $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\max}$, são assintoticamente estáveis. Em ambas as FIGURAS 5.2.4.33 e 5.2.4.34, as curvas estacionárias têm forma de onda polarográfica.

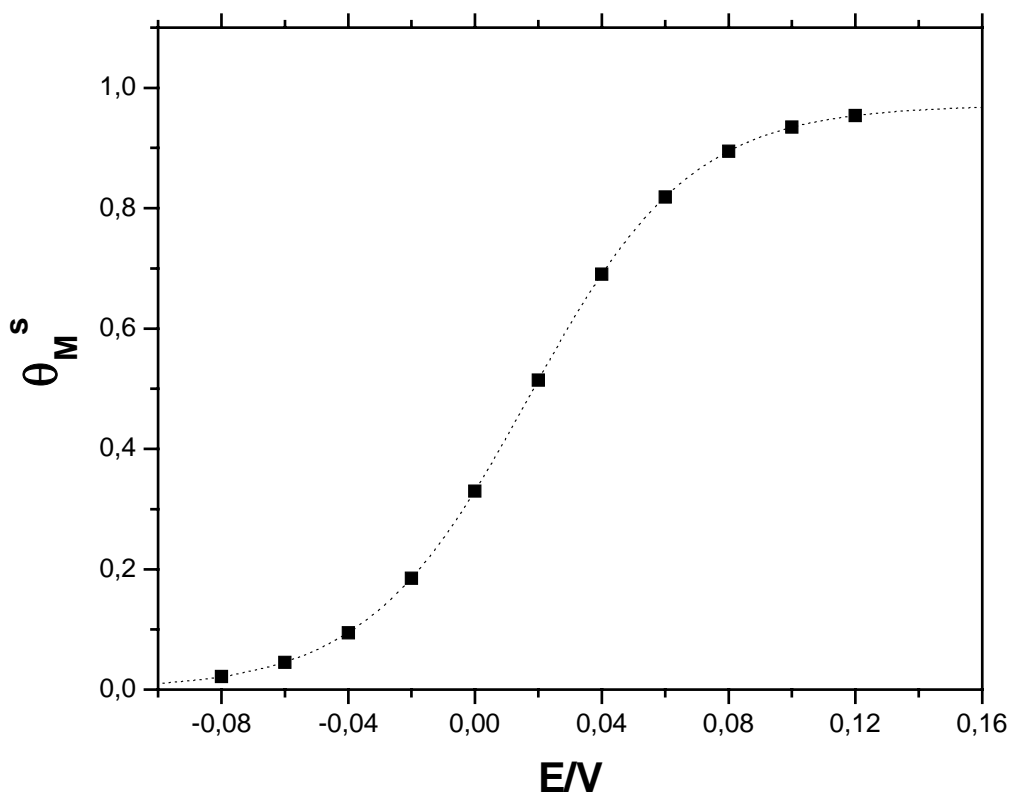


FIGURA 5.2.4.34. Gráficos de uma curva estacionária de θ_M/E (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e de uma curva transiente (■) de θ_M/E com tempo de medida 1 s (○). O gráfico da curva transiente de θ_M/E foi construído a partir da simulação de saltos potencioestáticos anódicos envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de θ_M/E correspondem às curvas de θ_{MO}/E representadas na FIGURA 5.2.4.33.

A forma de onda polarográfica da curva de θ_M/E pode ser explicada da seguinte forma: devido ao valor relativamente alto de $i_{d,MO,0}$, há uma alta dissolução de $MO_{(ads)}$, fazendo com que θ_{MO} assumam baixos valores por todo o transiente, num potencial fixo, e – tendo em conta que os valores iniciais de θ_{MO} e θ_M são muito baixos – isto permite que haja uma grande área não recoberta ($1 - \theta_M - \theta_{MO}$) no transiente, a qual permite, conforme aumenta o valor do potencial, que aumente cada vez mais a formação de $M^{2+}_{(ads)}$ e, portanto, que aumente cada vez mais o valor de θ_M – pois há uma maior velocidade de formação de $M^{2+}_{(ads)}$ (maior $\langle i \rangle$) e é isto que explica os baixos valores dos tempos de medida utilizados para construir as curvas transientes θ_{MO}/E e θ_M/E – até que, a altos potenciais, os valores de θ_M aproximem-se de 1.

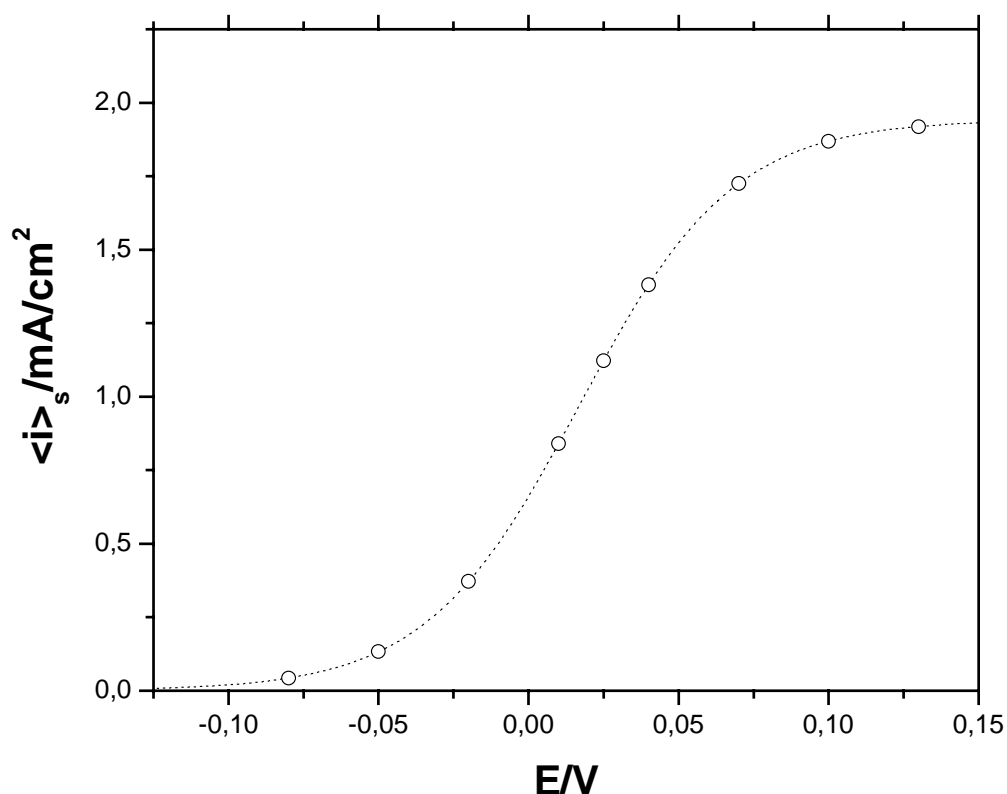


FIGURA 5.2.3.35. Gráficos de uma curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha pontilhada), construída a partir das EQUAÇÕES (3.2.5), (3.2.6), (5.2.4.2) e (5.2.4.3), e uma curva transiente (O) de $\langle i \rangle / E$ com tempo de medida $2 \cdot 10^5$ s. O gráfico da curva transiente de $\langle i \rangle / E$ foi construído a partir das EQUAÇÕES (3.2.5) e (3.2.6) e dos resultados da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Estas duas curvas de $\langle i \rangle / E$ correspondem às curvas de θ_{MO}/E e θ_M/E representadas nas FIGURAS 5.2.4.33 e 5.2.4.34.

Foram também realizadas simulações de curvas de $\langle i \rangle / E$ correspondentes às curvas de θ_{MO}/E e θ_M/E das FIGURAS 5.2.4.33 e 5.2.4.34, cujos resultados estão representados na FIGURA 5.2.4.35. Como pode ser observado nesta figura, a curva transiente (O) de $\langle i \rangle / E$ (para o tempo de medida 1 s), como era de se esperar (devido ao fato de os pontos fixos, na condição $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\max}$, serem assintoticamente estáveis). A curva

estacionária de $\langle i \rangle / E$ na FIGURA 5.2.4.35 tem a forma de uma onda polarográfica. O motivo disto é o seguinte: na condição estacionária, $\langle i \rangle$ é igual a $\langle i_{d,M} \rangle + \langle i_{d,MO} \rangle$ e estas densidades de corrente na condição estacionária têm a forma de uma onda polarográfica, não passando por um ponto de máximo – como mostra a FIGURA 5.2.4.36, onde estão representadas as curvas de $\langle i \rangle_s / E$, $\langle i_{d,M} \rangle_s / E$ e $\langle i_{d,MO} \rangle_s / E$ (sendo que estas duas últimas estão sobrepostas),

simuladas nas mesmas condições que as curvas das FIGURAS 5.2.4.33 e 5.2.4.34.

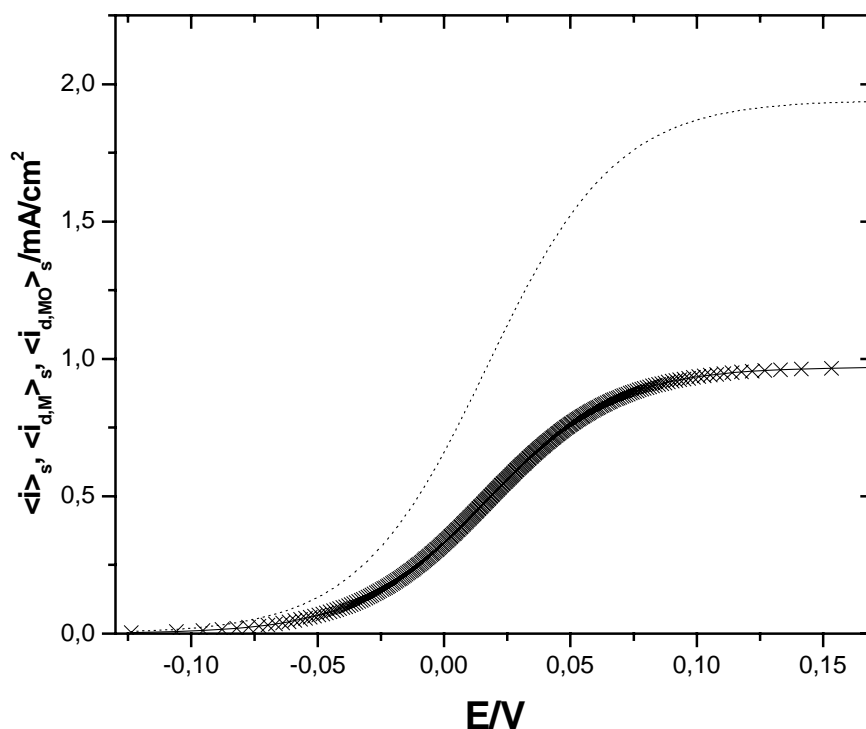


FIGURA 5.2.4.36. Gráficos da curva de $\langle i \rangle_s / E$ (pontilhada) – a mesma representada na FIGURA 5.2.4.20 – e das curvas de $\langle i_{d,M} \rangle_s / E$ e $\langle i_{d,MO} \rangle_s / E$ (sobrepostas) – simuladas a partir das EQUAÇÕES (3.2.8), (3.2.9) e (3.4.1). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$ e $i_{d,MO,0} = 40 \text{ mA/cm}^2$. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_p = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 40$. Estas três curvas foram simuladas nas mesmas condições das curvas da FIGURA 5.2.4.35.

Toda esta discussão a respeito das zonas de monoestabilidade do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento é mais complexo que o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, embora pudesse pensar-se que deveriam ter comportamentos semelhantes por terem ambos os modelos como termo não linear uma exponencial do grau de recobrimento. Embora haja situações em que as curvas de $\langle i \rangle_s / E$ apresentam picos – tanto na condição transiente quanto na estacionária – como ocorre no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, há, por exemplo, uma situação como aquela em que a curva estacionária de $\langle i \rangle_s / E$, simulada na condição em que $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} >$

$\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$, apresenta a forma de uma onda polarográfica, estando associada a

uma zona de monoestabilidade do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, mesmo sendo $\beta > 4$ – totalmente distinto do que ocorre no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, como será visto na discussão a respeito das curvas de $\langle i \rangle / E$ na seção 5.3.1.

Antes de finalizar a análise sobre este modelo, é necessário tratar do problema da possibilidade de ocorrência de bifurcação de Hopf nas zonas de monoestabilidade do espaço dos parâmetros. Nesta zona do espaço dos parâmetros considerado no modelo, não há bifurcação de Hopf e isto ocorre porque $\text{tr}\mathbf{J} < 0$ (exceto quando $\beta > 4$ e $K_1 = \beta - 2\sqrt{\beta}$, $\text{tr}\mathbf{J} = 0$ para $\theta_{MO}^s = +\sqrt{\frac{1}{\beta}}$) e $\text{det}\mathbf{J} > 0$ (exceto quando $\beta = 4$, $\text{det}\mathbf{J} = 0$ para $\theta_{MO}^s = 1/2$) no intervalo 0

$\leq \theta_{MO}^s < 1$. A condição para que ocorra uma bifurcação de Hopf num sistema bidimensional é que $\text{det}\mathbf{J} > 0$ e que $\text{tr}\mathbf{J}$ mude de sinal com a variação do parâmetro de bifurcação, havendo a perda ou o ganho de estabilidade do ponto fixo (a bifurcação de Hopf corresponde à situação em que $\text{tr}\mathbf{J} = 0$) (SCOTT, 1994). Desta forma, na zona de monoestabilidade do espaço dos parâmetros deste modelo, não há perda nem ganho de estabilidade nos pontos fixos e, portanto, não há surgimento de ciclo limite.

Com os resultados acima, conclui-se que, num sistema físico que siga este modelo, caso fosse possível realizar medidas em tempos suficientemente longos que poderiam assemelhar-se a condições estacionárias, suas curvas experimentais de $\langle i \rangle / E$ teriam a forma de uma onda polarográfica ou apresentariam um pico, tendo as mesmas formas que pode apresentar a curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (a qual não pode ser alcançada experimentalmente). Além disso, estes comportamentos indicariam que o sistema físico está numa condição em que apresenta apenas monoestabilidade.

5.3. ZONAS DE BIESTABILIDADE NOS MODELOS ESTUDADOS.

Nesta seção, serão determinadas as zonas de biestabilidade de dois dos modelos estudados: o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento e o modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Isto significa determinar as regiões dos espaços dos parâmetros de cada um destes modelos em que as curvas estacionárias de grau de recobrimento/potencial (curvas simuladas na condição estacionária) tenham um intervalo de potencial onde, para cada valor do potencial, há três valores de grau de recobrimento, sendo dois assintoticamente estáveis e um instável. Serão também apresentados e discutidos os resultados das simulações das curvas estacionárias de grau de recobrimento/potencial e densidade de corrente/potencial. Além disto, serão apresentados e discutidos resultados relativos à simulação de curvas transientes de grau de recobrimento/potencial e densidade de corrente/potencial para longos tempos de medida que poderiam assemelhar-se a condições estacionárias nos casos possíveis, significando isto o uso de tempos de medida maiores que os tempos de relaxação do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento e do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau recobrimento.

5.3.1. ZONAS DE BIESTABILIDADE NO MODELO DE UMA ESPÉCIE ADSORVIDA E DISSOLUÇÃO DO ÓXIDO DEPENDENTE DO GRAU DE RECOBRIMENTO.

O modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento não apresenta apenas uma zona de monoestabilidade em seu espaço de parâmetros i_0 , $i_{d,0}$ e β . Possui também uma zona de biestabilidade, ou seja, um conjunto de valores do espaço dos parâmetros i_0 , $i_{d,0}$ e β onde a curva estacionária de θ/E (θ_s/E) tem um intervalo de valores do potencial em que, para cada valor de E , há três valores de θ_s (sendo dois deles assintoticamente estáveis e um terceiro instável).

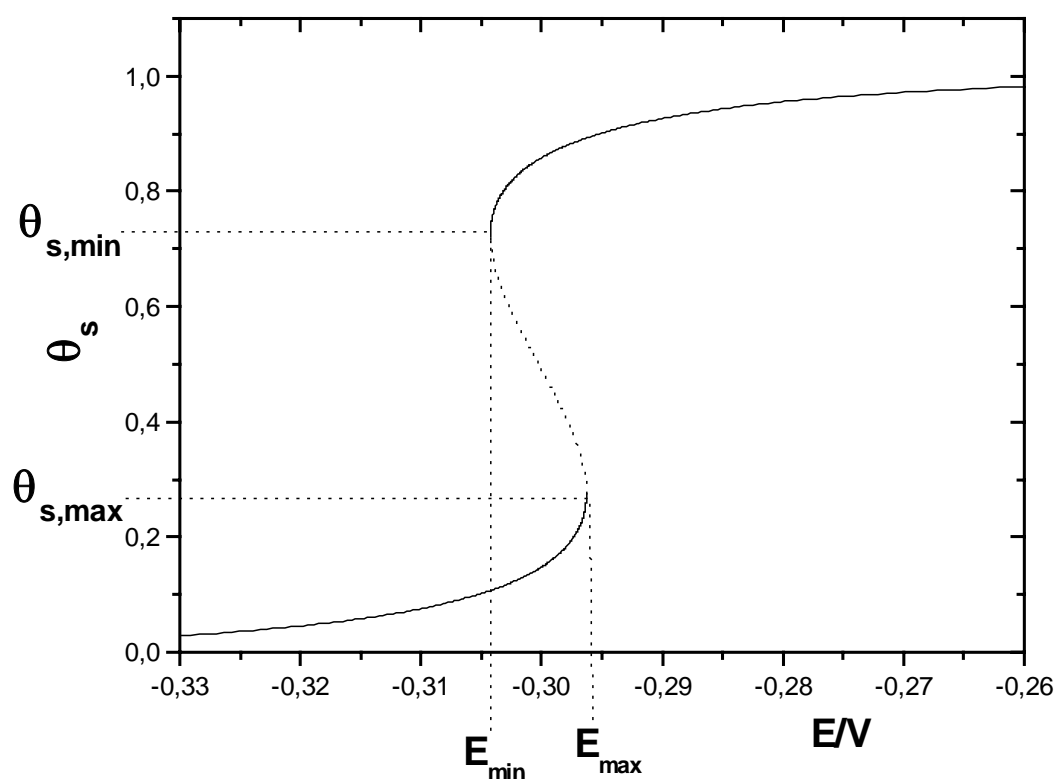


FIGURA 5.3.1.1. Curva estacionária de θ/E , calculada a partir da EQUAÇÃO (5.2.3.1). para $\beta = 5$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos parâmetros: i_0 de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,0}$ de 10^{-4} mA/cm^2 , α de $1,0$ e T de 298° K . Linha cheia representa os pontos fixos assintoticamente estáveis. Linha pontilhada representa os pontos fixos instáveis. $\theta_{s,\min}$ e $\theta_{s,\max}$ são, respectivamente, valores de θ_s nos pontos de mínimo e de máximo da curva de E/θ_s . E_{\min} e E_{\max} são, respectivamente, os valores de E nos pontos de mínimo e de máximo na curva E/θ_s correspondente à curva θ_s/E desta figura.

Para determinar a zona de biestabilidade deste modelo, é necessário voltar ao problema da condição para que ocorram pontos de máximo e de mínimo na

curva de E/θ_s associada à EQUAÇÃO (5.2.3.1). Na seção 5.2.3, verificou-se que a condição para que não ocorressem pontos de máximo e de mínimo na EQUAÇÃO (5.2.3.1) é que as raízes $\theta_{s,\min}$ e $\theta_{s,\max}$ fossem reais e iguais ou imaginárias, sendo que isto ocorria quando $\beta \leq 4$. Ao contrário disso, para que as curvas de θ_s/E tenham um intervalo do potencial em que haja três valores de θ_s para cada valor de E (para haver biestabilidade, deve haver três pontos fixos para um mesmo valor de um parâmetro), é necessário que a EQUAÇÃO (5.2.3.1) tenha um ponto de máximo e um de mínimo. E isto é alcançado apenas quando as raízes $\theta_{s,\min}$ e $\theta_{s,\max}$ são reais e distintas. Por sua vez, isto ocorre apenas quando $\beta > 4$.

Desta forma, a curva de θ_s/E apresenta um intervalo de potencial onde há três pontos fixos para cada valor de E (ou seja, três valores de θ_s para um mesmo valor de E) quando $\beta > 4$. Este resultado é confirmado pelas simulações de curvas de θ_s/E para $\beta > 4$, como mostra a FIGURA 5.3.1.1. Nesta figura, está uma curva de θ_s/E simulada para $\beta = 5$. Esta curva apresenta uma histerese e tem um intervalo de potencial, $E_{\min} \leq E \leq E_{\max}$ (E_{\min} e E_{\max} são os valores de E associados, respectivamente, a $\theta_{s,\min}$ e $\theta_{s,\max}$) no qual há três pontos fixos para cada valor de E (três valores de θ_s para cada valor de E).

Em relação à determinação da estabilidade dos pontos fixos na condição em que $\beta > 4$, é necessário retomar o seguinte resultado do estudo do sinal da função $f(\theta_s)$ (EQUAÇÃO (5.2.3.7)): quando $\beta > 4$, $f(\theta_s) < 0$ nos intervalos $0 \leq \theta_s < \theta_{s,\max}$ e $\theta_{s,\min} < \theta_s \leq 1$ e $f(\theta_s) > 0$ no intervalo $\theta_{s,\max} < \theta_s < \theta_{s,\min}$. Isto significa que o elemento da matriz 1×1 \mathbf{J} (dada pela EQUAÇÃO (5.2.3.6)) é positivo no intervalo $\theta_{s,\max} < \theta_s < \theta_{s,\min}$ e negativo nos intervalos $0 \leq \theta_s < \theta_{s,\max}$ e $\theta_{s,\min} < \theta_s \leq 1$. Como o elemento da matriz 1×1 \mathbf{J} corresponde ao auto-valor da matriz \mathbf{J} , pode afirmar-se que os pontos fixos pertencentes ao intervalo $\theta_{s,\max} < \theta_s < \theta_{s,\min}$, quando $\beta > 4$, são instáveis e os pontos fixos pertencentes aos intervalos $0 \leq \theta_s < \theta_{s,\max}$ e $\theta_{s,\min} < \theta_s \leq 1$ são assintoticamente estáveis.

Portanto, no intervalo de potencial $E_{\min} < E < E_{\max}$, haverá, para cada valor de potencial dois pontos fixos assintoticamente estáveis (um pertencente ao intervalo $0 \leq \theta_s < \theta_{s,\max}$ e o outro ao intervalo $\theta_{s,\min} < \theta_s \leq 1$) e um ponto fixo instável (pertencente ao intervalo $\theta_{s,\max} < \theta_s < \theta_{s,\min}$). E os pontos fixos associados a um potencial não pertencente ao intervalo do $E_{\min} < E < E_{\max}$ serão assintoticamente estáveis. Na FIGURA 5.3.1.1, os pontos fixos assintoticamente estáveis foram representados por uma linha cheia enquanto os pontos fixos instáveis foram representados por uma linha pontilhada.

Foram realizadas simulações para estudar a estabilidade dos pontos fixos quando $\beta > 4$ e os resultados confirmaram a análise apresentada acima, como mostram as curvas de θ/t representadas nas FIGURAS 5.3.1.2 e 5.3.1.3.

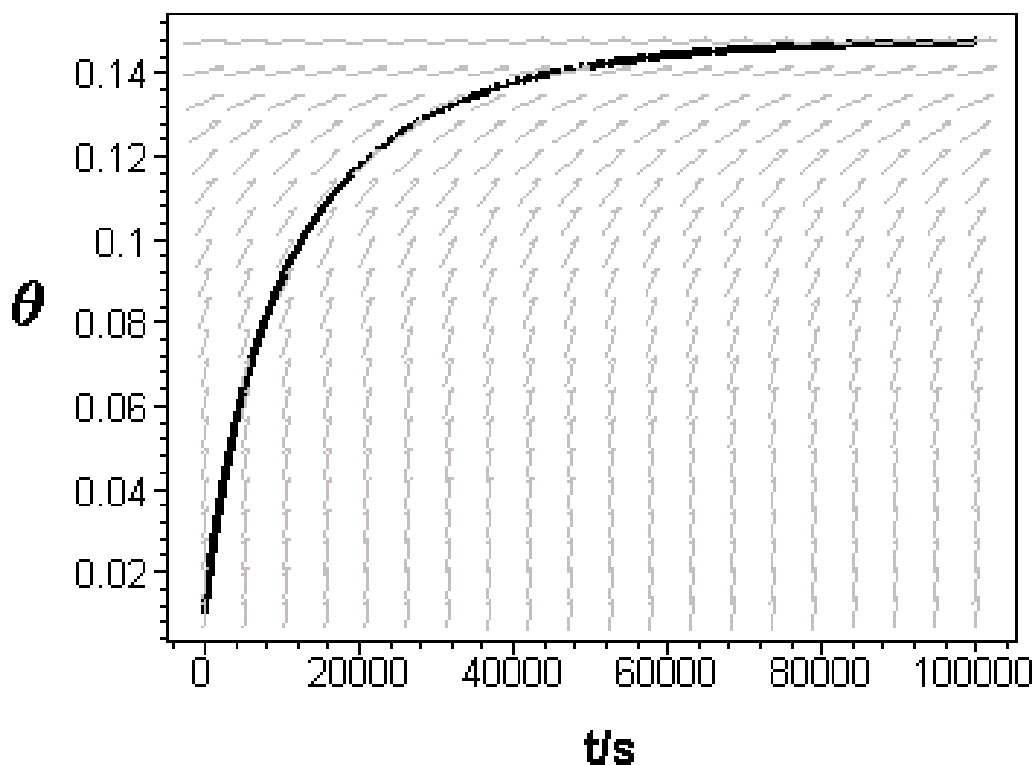


FIGURA 5.3.1.2. Curva de θ/t e o campo de direção associado a ela, construídos a partir da resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2). Gráfico de um salto potencioestático anódico ao potencial $-0,30$ V, desde um potencial inicial E_i de $-0,3553$ V, com $\langle i \rangle_i = 9,512 \cdot 10^{-7}$ mA/cm² e $\theta_i = 0,01$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos parâmetros: $i_0 = 1,0$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², α de 1,0, $q_f = 0,44$ mC/cm², $\beta = 5$ e $T = 298^\circ$ K.

Nas FIGURAS 5.3.1.2 e 5.3.1.3, estão representadas curvas de θ/t , resultante da simulação de um salto potencioestático a um mesmo potencial pertencente ao intervalo $E_{\min} < E < E_{\max}$ da FIGURA 5.3.1.1 ($E = -0,30$ V), porém com condições iniciais distintas: na FIGURA 5.3.1.2, salta-se desde um potencial inicial $E_i -0,3553$ V, com $\theta_i = 0,01$; e na FIGURA 5.3.1.3, salta-se desde um potencial inicial $E_i -0,1871$, com $\theta_i = 0,999$. Nestas figuras também estão representados os campos de direção aos quais estão associadas as curvas de θ/t . Os valores dos parâmetros usados na simulação foram os mesmos da FIGURA 5.3.1.1. Como pode ser verificado nas FIGURAS 5.3.1.2 e 5.3.1.3, as curvas de θ/t tendem aos dois pontos fixos assintoticamente estáveis associados ao potencial $E = -0,30$ V ($\theta_s = 0,1482$, pertencente ao intervalo $0 \leq \theta_s < \theta_{s,\max}$, e $\theta_s = 0,8585$, pertencente ao intervalo $\theta_{s,\min} < \theta_s \leq 1$) e se afastam do ponto fixo instável $\theta_s = 0,4896$ (pertencente ao intervalo $\theta_{s,\max} < \theta_s < \theta_{s,\min}$).

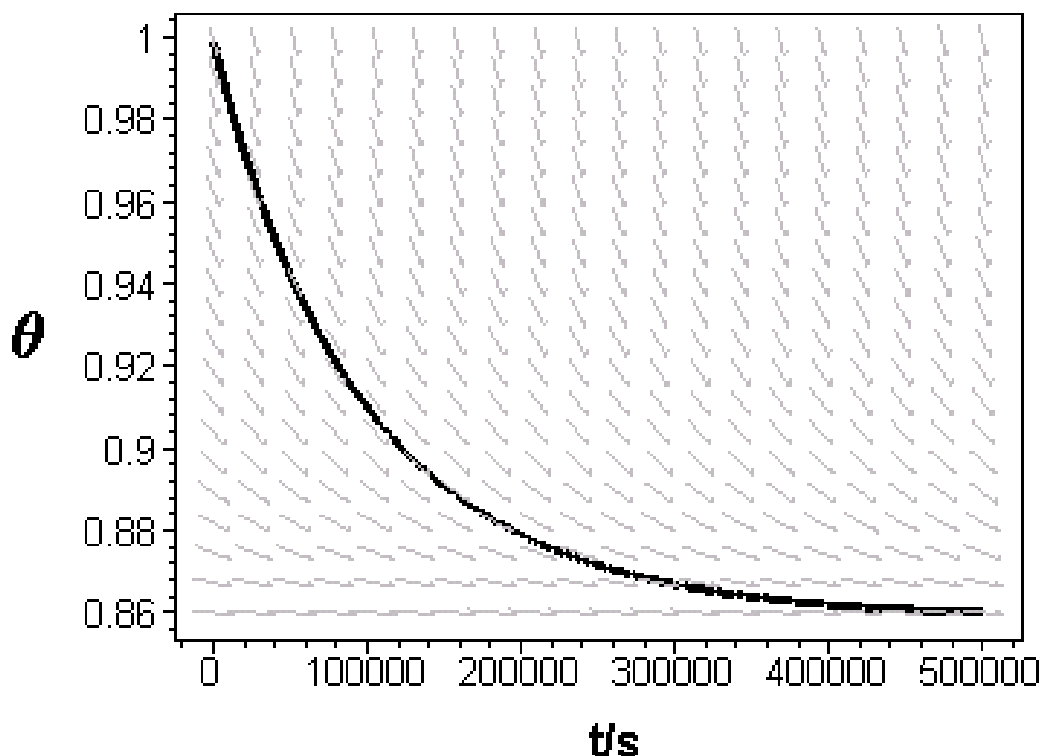


FIGURA 5.3.1.3. Curva transiente de θ/t e o campo de direção associado a ela, construídos a partir da resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2). Gráfico de um salto potencioestático catódico ao potencial $-0,30$ V, desde um potencial inicial E_i de $E_i - 0,1871$, com $\langle i \rangle_i = 6,765 \cdot 10^{-7}$ mA/cm² e $\theta_i = 0,999$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos parâmetros: $i_0 = 1,0$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm², $\beta = 5$ e $T = 298^\circ$ K.

Um outro aspecto importante do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento relacionado à ocorrência dos múltiplos pontos fixos é a presença de pontos de bifurcação estática, que surgem quando $\beta = 4$ e $\beta > 4$. O valor $\beta = 4$ é um ponto de bifurcação estática onde, ao aumentar β ($\beta > 4$), passa-se de uma zona de monoestabilidade para a zona de biestabilidade. Quando $\beta > 4$, $\theta_{s,\min}$ e $\theta_{s,\max}$ são os valores de θ_s em pontos de bifurcação de retorno (um tipo de ponto de bifurcação estática), pois, ao variar o potencial, saindo do intervalo $E_{\min} < E$ ou do intervalo $E < E_{\max}$ e entrando no intervalo $E_{\min} < E < E_{\max}$, o modelo passa de uma situação onde há um único ponto fixo para cada valor de E na curva de θ_s/E para uma situação onde há três pontos fixos para cada valor de E na curva de θ_s/E (como pode ser verificado na FIGURA 5.3.3.1).

Foram realizadas simulações para estudar o comportamento das curvas de θ/E e de $\langle i \rangle/E$ quando $\beta > 4$. Porém, nesta condição, serão apresentados resultados de simulações de saltos potencioestáticos anódicos e de saltos potencioestáticos catódicos porque, para longos transientes, as curvas de θ/E e de $\langle i \rangle/E$ resultantes destas simulações apresentam comportamentos distintos. Foram realizadas simulações de saltos potencioestáticos catódicos para a zona de monoestabilidade, porém, não foram apresentados os resultados na seção 5.2.3 porque não apareceram nas curvas transientes de θ/E e de $\langle i \rangle/E$, para tempos longos de medida, comportamentos distintos daqueles apresentados nas simulações de saltos potencioestáticos anódicos (os resultados destas simulações estão no ANEXO X).

Na FIGURA 5.3.1.4, está representada uma curva transiente (com longo tempo de medida) de θ/E resultante de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (\blacktriangle) e uma curva transiente de θ/E resultante de simulações de saltos potencioestáticos catódicos (X), ambas simuladas para $\beta = 5$. Nestas curvas da FIGURA 5.3.1.4, não foram utilizados os mesmos tempos de medida para todos os pontos das curvas – para os pontos resultantes de simulações com valores de potencial próximos dos valores de E_{\min} e E_{\max} foram utilizados valores de tempo de medida muito maiores que para os demais pontos – devido às limitações dos computadores utilizados nas simulações, porém tais curvas são equivalentes àquelas que seriam obtidas para tempos de medidas iguais para todos os seus pontos (com o valor de tempo de medida igual àquele do ponto com valor de potencial próximo de E_{\max} ou de E_{\min}). Também está representada na FIGURA 5.3.1.4 a curva estacionária (linha pontilhada) correspondente às curvas transientes. Como se pode verificar na FIGURA 5.3.1.4, as duas curvas transientes apresentam descontinuidades e elas ocorrem em pontos distintos. Na curva transiente de θ/E obtida a partir de saltos potencioestáticos anódicos (\blacktriangle), a descontinuidade aparece em E_{\max} , havendo um aumento abrupto do valor de θ , quando se aumenta o valor de E nesta região (como indicam as setas deslocando-se para a direita na FIGURA 5.3.1.4). E na curva de θ/E obtida a partir de saltos potencioestáticos catódicos (X) a descontinuidade aparece em E_{\min} , havendo uma queda abrupta do valor de θ , quando se diminui o valor de E nesta região (como indicam as setas deslocando-se para a esquerda na FIGURA 5.3.1.4). Isto significa que, no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, quando ocorre biestabilidade, levando a curva estacionária de θ/E a apresentar uma histerese, as curvas transientes de θ/E obtidas através de longos transientes, através de saltos potencioestáticos anódicos ou catódicos, apresentam descontinuidades (e em pontos distintos).

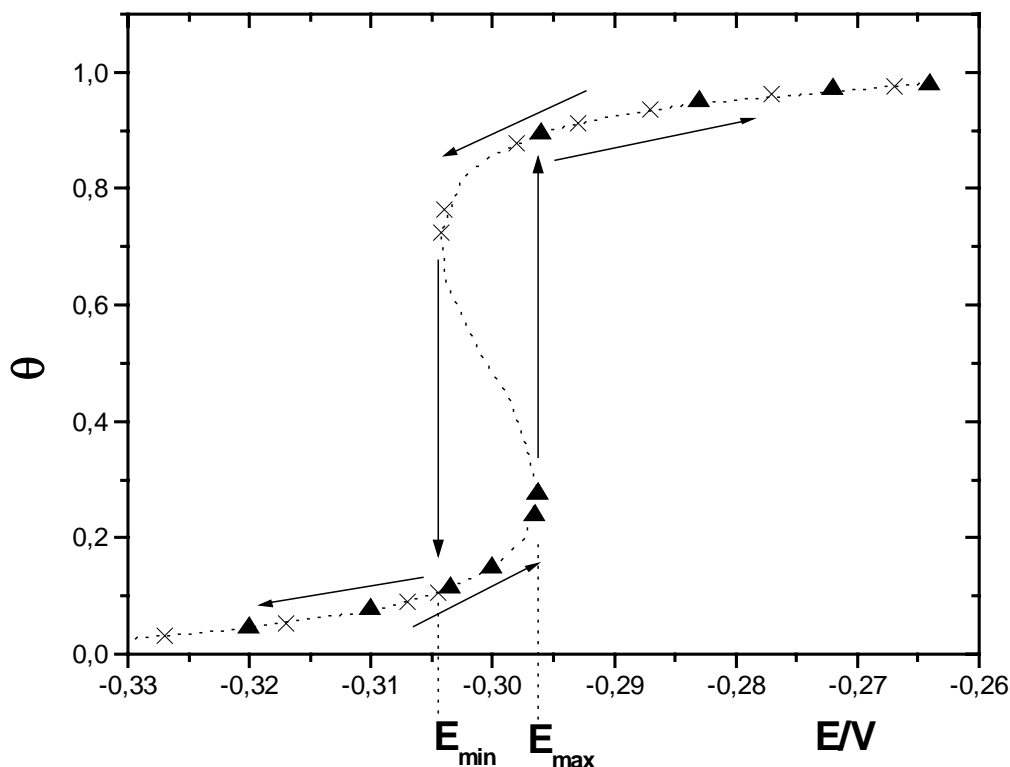


FIGURA 5.3.1.4. Curvas transientes (com longos tempos de medida) de θ/E resultantes da simulação de saltos potencioestáticos anódicos (\blacktriangle) e de saltos potencioestáticos catódicos (X), envolvendo a resolução numérica da EQUAÇÃO (3.3.2), e curva estacionária de θ/E (linha pontilhada), construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.3.1). Não foram utilizados os mesmos tempos de medida para todos os pontos das curvas, tomando-se valores de θ próximos do valor estacionário. Na simulação da curva transiente de θ/E resultante de saltos potencioestáticos anódicos (\blacktriangle), o valor do potencial inicial E_i foi $-0,3313$ V, com $\langle i \rangle_i$ de $2,379 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² e θ_i de 0,02727. Na simulação da curva transiente de θ/E resultante de saltos potencioestáticos catódicos (X), o valor do potencial inicial E_i foi $-0,1871$ V, com $\langle i \rangle_i$ de $6,765 \cdot 10^{-7}$ mA/cm² e θ_i de 0,999. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: $i_0 = 1,0$ mA/cm², $i_{d,0} = 10^{-4}$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44$ mC/cm², $\beta = 5$ e $T = 298^\circ$ K.

Em função dos resultados apresentados acima, as curvas de $\langle i \rangle/E$ se comportam da seguinte forma: as curvas estacionárias de $\langle i \rangle/E$ apresentam uma histerese; as curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ obtidas a partir de saltos potencioestáticos anódicos e catódicos descontinuidades em pontos distintos. É o que mostra a FIGURA 5.3.1.5.

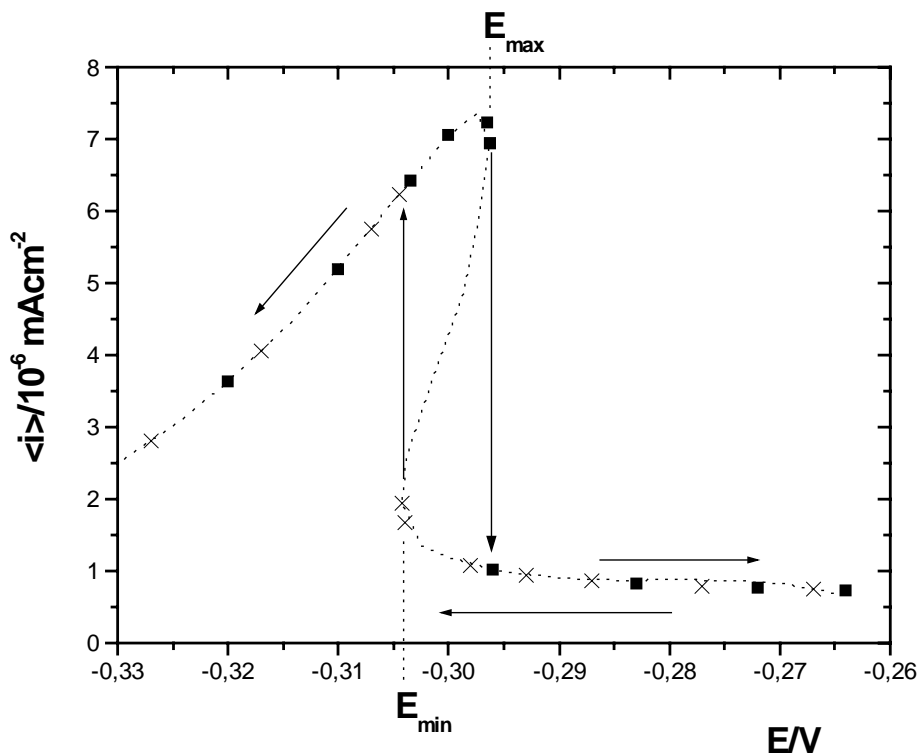


FIGURA 5.3.1.5. Curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (▲) e de saltos potencioestáticos catódicos (X) e curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha pontilhada) correspondentes às curvas transientes de θ / E resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos e de saltos potencioestáticos catódicos de θ / E e à curva estacionária de θ / E representadas na FIGURA 5.3.1.4. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.

Na FIGURA 5.3.1.5, está representada em linha pontilhada a curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (curva esta correspondente à curva estacionária de θ / E representada em linha pontilhada na FIGURA 5.3.1.4) e uma curva transiente de $\langle i \rangle / E$ resultante de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (▲) (correspondente à curva de θ / E obtida a partir de saltos potencioestáticos anódicos da FIGURA 5.3.1.4) e uma curva transiente de $\langle i \rangle / E$ resultante de simulações de saltos potencioestáticos catódicos (X) (correspondente à curva de θ / E obtida a partir de saltos potencioestáticos catódicos da FIGURA 5.3.1.4). A curva transiente de $\langle i \rangle / E$ resultante de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (▲) apresenta uma descontinuidade – sendo que esta ocorre em E_{max} ,

havendo uma queda abrupta do valor de $\langle i \rangle$ (o qual estava crescendo com o aumento do potencial), quando se aumenta o valor de E nesta região (como indicam as setas deslocando-se para a direita na FIGURA 5.3.1.5). A curva transiente de $\langle i \rangle/E$ resultante de simulações de saltos potencioestáticos catódicos (X) apresenta uma descontinuidade - sendo que esta ocorre em E_{\min} , havendo um aumento abrupto do valor de $\langle i \rangle$ (o qual estava crescendo com o aumento do potencial), quando se diminui o valor de E nesta região (como indicam as setas deslocando-se para a direita na FIGURA 5.3.1.5). Desta forma, a ocorrência de biestabilidade no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, leva as curvas de $\langle i \rangle/E$ obtidas a partir de tempos de medidas longos (maiores que os tempos de relaxação do modelo) a apresentar descontinuidades.

Com os resultados acima, conclui-se que, num sistema físico que siga este modelo, caso fosse possível realizar medidas em tempos suficientemente longos (tempos maiores que o tempo de relaxação deste modelo) que poderiam assemelhar-se a condições estacionárias, suas curvas experimentais de $\langle i \rangle/E$ poderiam ter descontinuidades, não apresentando uma histerese como as curvas estacionárias de $\langle i \rangle/E$ calculadas para o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento - este comportamento só seria possível de se observar nas curvas experimentais de $\langle i \rangle/E$ se o sistema físico fosse forçado a estar próximo dos estados estacionários instáveis na região de potencial onde há dois estados estacionários estáveis para um mesmo valor do potencial. Além disso, a presença destas descontinuidades nas curvas de $\langle i \rangle/E$ indicariam que o sistema físico está numa condição em que apresenta biestabilidade. Os resultados apresentados acima também mostram que certas curvas experimentais de $\langle i \rangle/E$, apresentando descontinuidades e atribuídas ao fenômeno da transição ativa/passiva, podem ser o resultado de outros fenômenos. Também se verifica que não é a presença de um intermediário que leva à ocorrência de descontinuidades nas curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ mas a ocorrência de pontos de bifurcação de do tipo ponto de retorno.

5.3.2. ZONAS DE BIESTABILIDADE NO MODELO DE DUAS ESPÉCIES ADSORVIDAS E DISSOLUÇÃO DO ÓXIDO DEPENDENTE DO GRAU DE RECOBRIMENTO.

O modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, como o modelo discutido na seção anterior, apresenta também uma zona de biestabilidade em seu espaço dos parâmetros, ou seja, um conjunto de valores do espaço dos parâmetros $i_{ox,0}$, i_p , $i_{d,M}$ e $i_{d,MO,0}$ onde as curva estacionária de θ_{MO}/E e θ_M/E (θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E) tem um intervalo de valores do potencial em que, para cada valor de E , há três valores de grau de recobrimento (sendo dois deles assintoticamente estáveis e um terceiro instável, em cada uma das curvas).

Para determinar a zona de biestabilidade deste modelo, é preciso voltar ao problema da condição para que ocorram pontos de máximo e de mínimo na curva de E/θ_{MO}^s associada à EQUAÇÃO (5.2.4.1). Como já colocada na seção 5.2.4, uma condição necessária para que $\theta_{MO}^{s,min}$ e $\theta_{MO}^{s,max}$ sejam pontos de mínimo e de máximo é $\beta > 4$ (nesta condição, $\theta_{MO}^{s,min}$ e $\theta_{MO}^{s,max}$ são raízes reais e distintas). Porém, ela não é condição suficiente. É necessário também que os valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ sejam tais que $\theta_{MO}^{s,min}$ e $\theta_{MO}^{s,max}$ não estejam entre os valores

de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E . Isto ocorre quando $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertence

ao intervalo $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{min}$. Para verificar que esta é a condição para

que ocorra biestabilidade no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, é necessário voltar à FIGURA 5.2.4.13.

Na FIGURA 5.2.4.13, a curva de $\theta_{MO}^s/\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ (simulada para $\beta = 6$) está

dividida em três intervalos de valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$: $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{min}$,

$\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{max}$ e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{max}$, sendo que

$\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{min} = 13,26$ e $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{max} = 30,42$. Foi feita a análise para o intervalo

$\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{max}$ na seção 5.2.4, restando a análise dos outros dois

intervalos, a qual vem a seguir.

Da análise do sinal de $s(\theta_{MO}^s)$ (seção 5.2.4) verifica-se o seguinte no intervalo $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min}$ da FIGURA 5.2.4.13: na curva de θ_{MO}^s/E com um valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencente ao intervalo $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min}$, haverá um intervalo de valores θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E (onde $s(\theta_{MO}^s)$ é negativa) e um intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais há um valor de E_s (onde $s(\theta_{MO}^s)$ é positiva). Ao tomar um valor $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ pertencente ao intervalo $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min}$, os valores de θ_{MO}^s associados a valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencentes ao intervalo $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ corresponderão aos valores de θ_{MO}^s para os quais não haverá valores de E na curva de θ_{MO}^s/E e os valores de θ_{MO}^s associados a valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencentes ao intervalo $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ corresponderão aos valores de θ_{MO}^s para os quais haverá valores de E na curva de θ_{MO}^s/E . O valor de θ_{MO}^s associado a $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ corresponde ao valor de θ_{MO}^s ao qual tende a curva de θ_{MO}^s/E , quando E tende a $+\infty$. Portanto, quando $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ pertencer ao intervalo $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min}$, os valores de θ_{MO}^s associados a valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencentes ao intervalo $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ corresponderão aos valores de θ_{MO}^s para os quais não haverá valores de E na curva de θ_{MO}^s/E e os valores de θ_{MO}^s associados a valores de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencentes ao intervalo $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$

$\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ corresponderão aos valores de θ_{MO}^s para os quais haverá valores de

E na curva de θ_{MO}^s/E . Portanto, ao tomar um valor da razão $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencente

a $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min}$, as raízes $\theta_{MO}^{s,\min}$ e $\theta_{MO}^{s,\max}$ não estarão entre os

valores de θ_{MO}^s para os quais não há E. Isto significa que a EQUAÇÃO (5.2.4.1) terá um ponto de máximo e um ponto de mínimo e, portanto, as curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E terão um intervalo de potencial onde haverá três valores θ_{MO}^s e θ_M^s para cada valor de E. O que é confirmado pelas curvas de grau de recobrimento/potencial representadas nas FIGURAS 5.3.2.1 e 5.3.2.2.

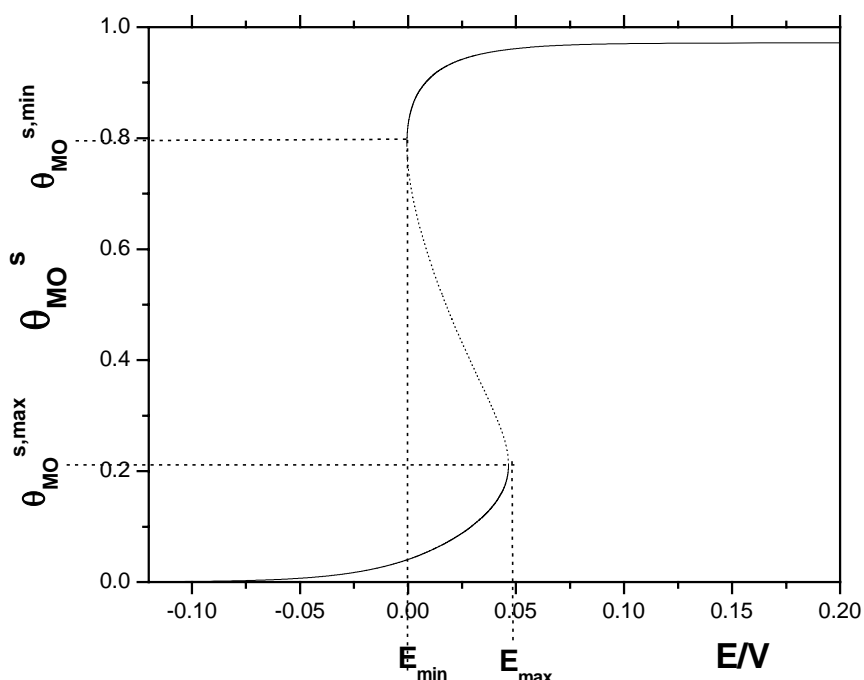


FIGURA 5.3.2.1. Curva estacionária de θ_{MO}^s/E , θ_{MO}^s/E , calculada a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), para $\beta = 6$, $i_{d,MO,0} = 10 \text{ mA/cm}^2$ e $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10$.

10. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Demais parâmetros: $i_{ox,0} = i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. Linha cheia representa os pontos fixos assintoticamente estáveis. Linha pontilhada representa os pontos fixos instáveis. E_{\min} e E_{\max} são, respectivamente, os valores de E_s nos pontos de mínimo e de máximo da curva E/θ_{MO}^s correspondente à curva θ_{MO}^s/E desta figura. $\theta_{MO}^{s,\max}$ e $\theta_{MO}^{s,\min}$ são, respectivamente, os valores de θ_{MO}^s nos pontos de máximo e de mínimo da curva E/θ_{MO}^s correspondente à curva θ_{MO}^s/E desta figura.

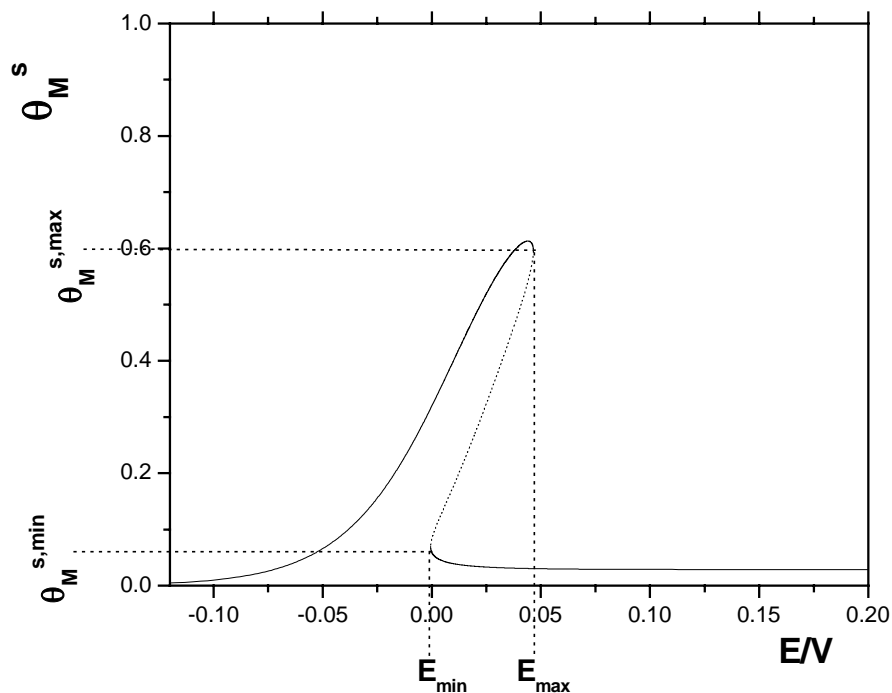


FIGURA 5.3.2.2. Curva estacionária de θ_M^s/E , θ_M^s/E_s , calculada a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), para $\beta = 6$, $i_{d,MO,0} = 10 \text{ mA/cm}^2$ e $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do

óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. Linha cheia representa os pontos fixos assintoticamente estáveis. Linha pontilhada representa os pontos fixos instáveis. E_{\min} e E_{\max} são, respectivamente, os valores do potencial em $\theta_M^{s,\min}$ e $\theta_M^{s,\max}$ ($\theta_M^{s,\min}$ e $\theta_M^{s,\max}$, correspondem aos valores de θ_M^s associados a $\theta_{MO}^{s,\min}$ e $\theta_{MO}^{s,\max}$; $\theta_M^{s,\min}$ e $\theta_M^{s,\max}$ também correspondem aos pontos de mínimo e máximo na curva de E/θ_M^s).

Na FIGURA 5.3.2.1, está representada uma curva de θ_{MO}^s/E simulada para $\beta = 6$ e valores de i_p e $i_{d,MO,0}$ iguais a $1,0 \text{ mA/cm}^2$ e 10 mA/cm^2 ($\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10$, pertencente ao intervalo $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min}$, $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min} = 13,26$). Na FIGURA 5.3.2.2, está representada a curva de θ_M^s/E correspondente à curva de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.3.2.1. A curva de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.3.2.1 apresenta histerese e tem um intervalo de valores de E ($E_{\min} \leq E \leq E_{\max}$, onde E_{\min} e E_{\max} são, respectivamente, os valores do potencial em $\theta_{MO}^{s,\min}$ e $\theta_{MO}^{s,\max}$) com três valores de θ_{MO}^s para cada valor de E , comportando-se como a curva de θ_s/E , quando $\beta > 4$, no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. O intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E ($0,9714 < \theta_{MO}^s \leq 1$) assume valores próximos de 1

(isto pode ser verificado tanto na curva de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.3.2.1 quanto na curva de θ_{MO}^s/i_p da FIGURA 5.2.4.13) e, desta forma, os valores de θ_{MO}^s no intervalo $E_{\min} \leq E \leq E_{\max}$ (inclusive as raízes $\theta_{MO}^{s,\max}$ e $\theta_{MO}^{s,\min}$, cujos valores são, respectivamente, 0,2113 e 0,7887) não pertencem ao intervalo de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E.

Em relação à curva de θ_M^s/E da FIGURA 5.3.2.2, ela também apresenta histerese e tem um intervalo de potencial com três valores de θ_M^s para cada valor de E - o mesmo intervalo que aparece na FIGURA 5.3.2.1, $E_{\min} \leq E \leq E_{\max}$, sendo E_{\min} e E_{\max} , respectivamente, os valores do potencial em $\theta_M^{s,\min}$ e $\theta_M^{s,\max}$ ($\theta_M^{s,\min}$ e $\theta_M^{s,\max}$, correspondem aos valores de θ_M^s associados a $\theta_{MO}^{s,\min}$ e $\theta_{MO}^{s,\max}$; $\theta_M^{s,\min}$ e $\theta_M^{s,\max}$ também correspondem aos pontos de mínimo e máximo na curva de E/θ_M^s). Além disso, esta curva, como nas situações em que $\beta < 4$ e $\beta = 4$, tem um pico (cuja ocorrência se deve aos motivos já discutidos na seção 5.2.4).

O comportamento das curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E das FIGURAS 5.3.2.1 e 5.3.2.2 correspondem ao comportamento geral destas curvas quando $\beta > 4$ e i_p e $i_{dMO,0}$ são tais que $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min}$.

Partindo para a análise do intervalo $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$ da FIGURA 5.2.4.13, há o seguinte em relação ao sinal de $s(\theta_{MO}^s)$: na curva de θ_{MO}^s/E com um valor de $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$ pertencente ao intervalo $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$, haverá dois intervalos de valores θ_{MO}^s para os quais não há um

valor de E (onde $s(\theta_{MO}^s)$ é negativa) e dois intervalos de valores de θ_{MO}^s para os quais há um valor de E (onde $s(\theta_{MO}^s)$ é positiva), sendo que estes intervalos aparecem alternadamente, de forma que o intervalo de valores de θ_{MO}^s que inclui $\theta_{MO}^s = 0$ é um dos intervalos de valores θ_{MO}^s para os quais existe um valor de E.

Isto significa que se é escolhido um valor de $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_0$ pertencente ao intervalo $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$ da FIGURA 5.2.4.13, entre os

valores de θ_{MO}^s para os quais não haverá valores de E na curva de θ_{MO}^s/E estará a raiz $\theta_{MO}^{s,\max}$ enquanto a raiz $\theta_{MO}^{s,\min}$ estará entre os valores de θ_{MO}^s para os quais haverá E. Ou seja, a curva da EQUAÇÃO (5.2.4.1) terá apenas ponto de

mínimo. Isto levará a um comportamento distinto das curvas de θ_{MO^s}/E e θ_M^s/E em relação à condição em que $\beta > 4$ e i_p e $i_{dMO,0}$ tais que $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} <$

$\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min}$: ambas as curvas terão um intervalo do potencial E com três valores de grau de recobrimento, porém, a curva de θ_{MO^s}/E não apresentará uma histerese e a curva de θ_M^s/E não apresentará histerese nem um pico. Isto é confirmado pelas curvas de θ_{MO^s}/E não apresentará histerese e a curva de θ_M^s/E das FIGURAS 5.3.2.3 e 5.3.2.42.

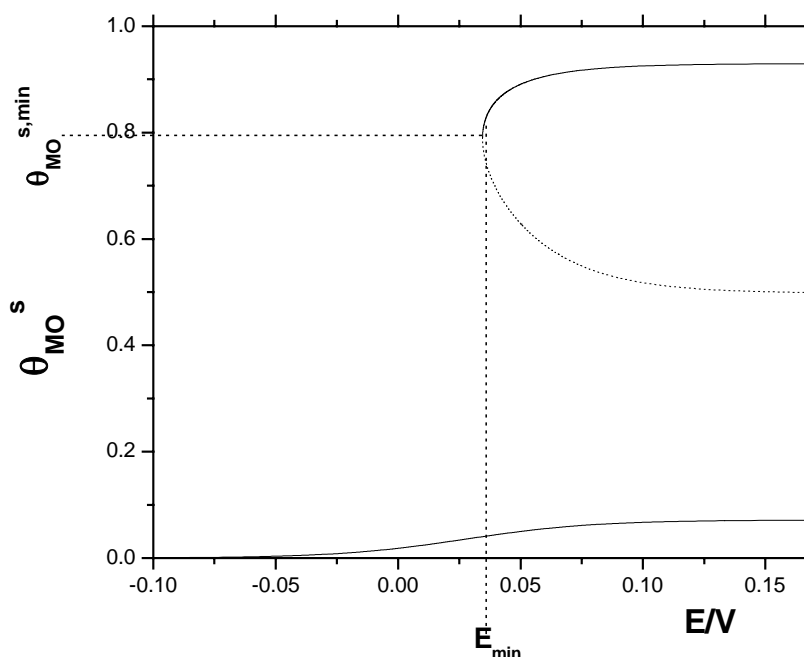


FIGURA 5.3.2.3. Curva estacionária de θ_{MO^s}/E , calculada a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3), para $\beta = 6$, $i_{d,MO,0} = 20 \text{ mA/cm}^2$ e $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 20$. Modelo

de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. Linha cheia representa os pontos fixos assintoticamente estáveis. Linha pontilhada representa os pontos fixos instáveis. E_{\min} é o valor de E no ponto de mínimo da curva E/θ_{MO^s} correspondente à curva θ_{MO^s}/E desta figura. $\theta_{MO^s}^{\text{s,max}}$ é o valor de θ_{MO^s} no ponto de mínimo da curva E_s/θ_{MO^s} correspondente à curva θ_{MO^s}/E desta figura.

Na FIGURA 5.3.2.3, está uma curva de θ_{MO^s}/E simulada para $\beta = 6$ e valores de $i_p = 1,0 \text{ mA/cm}^2$ e $i_{d,MO,0} = 20 \text{ mA/cm}^2$ ($\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 20$ e, portanto,

pertence ao intervalo $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$ da FIGURA

5.2.4.13). A curva de θ_{MO^s}/E da FIGURA 5.3.2.3 não apresenta histerese e tem um intervalo de potencial onde há três valores de θ_{MO^s} para cada valor de E , $E > E_{\min}$. Além disso, verifica-se que a curva de θ_{MO^s}/E , olhando-a como a curva de E/θ_{MO^s} , só apresenta o ponto de mínimo ($\theta_{MO^s, \min}$). Também se verifica a presença na curva de θ_{MO^s}/E de dois intervalos de valores de θ_{MO^s} para os quais não há valores de E ($0,07118 < \theta_{MO^s} < 0,4979$ e $0,9297 < \theta_{MO^s} \leq 1$), sendo que no intervalo $0,07118 < \theta_{MO^s} < 0,4979$ estão incluídos valores de θ_{MO^s} da curva de θ_{MO^s}/E da FIGURA 5.3.2.1 associados ao intervalo $E_{\min} \leq E \leq E_{\max}$, entre eles $\theta_{MO^s, \max}$ (por isto, na curva de θ_{MO^s}/E , aparece apenas $\theta_{MO^s, \min}$).

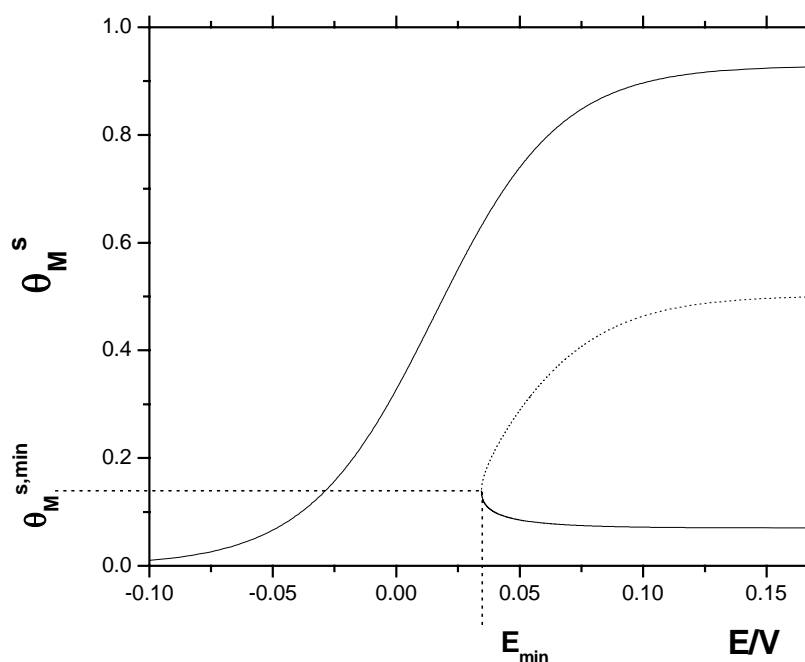


FIGURA 5.3.2.4. Curva estacionária de θ_M^s/E , calculada a partir das EQUAÇÕES (5.2.4.2) e (5.2.4.3), para $\beta = 6$, $i_{d,MO,0} = 20 \text{ mA/cm}^2$ e $i_p = 1 \text{ mA/cm}^2$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 20$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. Linha cheia representa os pontos fixos assintoticamente estáveis. Linha pontilhada representa os pontos fixos instáveis. E_{\min} é o valor de E no ponto de mínimo (θ_M^s, \min) da curva E/θ_M^s correspondente à curva θ_M^s/E desta figura.

Na FIGURA 5.3.2.4, está a curva de θ_M^s/E correspondente à curva de θ_{MO^s}/E da FIGURA 5.3.2.3. O que se verifica nas duas figuras é que as curvas de θ_{MO^s}/E e θ_M^s/E apresentam comportamentos distintos dos apresentados nas

curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E nas FIGURAS 5.3.2.1 e 5.3.2.2 (simuladas para $\beta > 4$ e i_p e $i_{dMO,0}$ tais que $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\min}$). A curva de θ_M^s/E representada na

FIGURA 5.3.2.4, diferente da curva de θ_M^s/E da FIGURA 5.3.2.2, ela não apresenta histerese nem pico. Também diferente da curva de θ_M^s/E da FIGURA 5.3.2.2, a curva de θ_M^s/E da FIGURA 5.3.2.2 tem um intervalo de potencial onde há três valores de θ_M^s para cada valor de E (o mesmo intervalo que aparece na FIGURA 5.3.2.3, $E > E_{\min}$). Embora, de forma semelhante à curva de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.3.2.3, a curva de θ_M^s/E da FIGURA 5.3.2.4 não seja contínua (sendo constituída por duas curvas), ela apresenta apenas um intervalo de valores de θ_M^s para os quais não há valores de E . Isto ocorre porque os valores de θ_M^s da curva de θ_M^s/E da FIGURA 5.3.2.4 associados aos valores de θ_{MO}^s no intervalo $0 < \theta_{MO}^s < 0,07027$ da curva de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.3.2.3 pertencem ao intervalo $0 < \theta_M^s < 0,9288$, enquanto os valores de θ_M^s associados aos valores de θ_{MO}^s no intervalo $0,4979 < \theta_{MO}^s < 0,9297$ pertencem ao intervalo $0,07027 < \theta_M^s < 0,5021$, e, em função disto, o único intervalo de valores de θ_M^s para os quais não há valores de E é $0,9297 < \theta_M^s < 1$.

O comportamento das curvas de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E das FIGURAS 5.3.2.3 e 5.3.2.4 correspondem ao comportamento geral destas curvas quando $\beta > 4$ e i_p e $i_{dMO,0}$ são tais que $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\max}$.

Para determinar a estabilidade dos pontos fixos associados às duas condições apontadas acima em que se dá a biestabilidade, é necessário retomar os seguintes resultados do estudo do sinal das funções $g(\theta_{MO}^s)$ e $h(\theta_{MO}^s)$ (EQUAÇÕES (5.2.4.16) e (5.2.4.17)), quando $\beta > 4$: quando $\beta > 9$ e K_1 é pertencente ao intervalo $3 < K_1 < \beta - 2\sqrt{\beta}$, $g(\theta_{MO}^s) > 0$ nos intervalos $0 \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,g,\min}$ e $\theta_{MO}^{s,g,\max} < \theta_{MO}^s \leq 1$ e valores negativos no intervalo $\theta_{MO}^{s,g,\min} \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,g,\max}$. Quanto à função $h(\theta_{MO}^s)$, quando $\beta > 4$, $h(\theta_{MO}^s) > 0$ nos intervalos $0 \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,\max}$ e $\theta_{MO}^{s,\min} < \theta_{MO}^s \leq 1$ e $h(\theta_{MO}^s) < 0$ no intervalo $\theta_{MO}^{s,\max} \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,\min}$. Como $\text{tr}\mathbf{J}$ tem sinal oposto ao de $g(\theta_{MO}^s)$, EQUAÇÃO (3.6.4.13), $\text{tr}\mathbf{J} < 0$ nos intervalos $0 \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,g,\min}$ e $\theta_{MO}^{s,g,\max} < \theta_{MO}^s \leq 1$ e $\text{tr}\mathbf{J} > 0$ no intervalo $\theta_{MO}^{s,g,\min} < \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,g,\max}$, quando $\beta > 9$ e K_1 é pertencente ao intervalo $3 < K_1 < \beta - 2\sqrt{\beta}$. Já $\text{det}\mathbf{J}$ tem o mesmo sinal de $h(\theta_{MO}^s)$, EQUAÇÃO (5.2.4.19), e por isso $\text{det}\mathbf{J} > 0$ nos intervalos $0 \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,\max}$ e $\theta_{MO}^{s,\min} < \theta_{MO}^s \leq 1$ e $\text{det}\mathbf{J} < 0$ no intervalo $\theta_{MO}^{s,\max} \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,\min}$.

Tendo em conta a análise acima, o fato de que $\theta_{MO}^{s,g,\min} < \theta_{MO}^{s,\max}$ e $\theta_{MO}^{s,g,\max} > \theta_{MO}^{s,\min}$ e o fato de que um ponto fixo num sistema bidimensional é assintoticamente estável se $\text{tr}\mathbf{J} < 0$ e $\text{det}\mathbf{J} \geq 0$ (lembrando que basta estudar a estabilidade de uma das coordenadas do ponto fixo, no caso, θ_{MO}^s), conclui-se

que (quando $\beta > 4$ e i_p e $i_{dMO,0}$ tais que $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min}$ e quando $\beta >$

4 e i_p e $i_{dMO,0}$ são tais que $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$) os pontos fixos

associados aos valores de θ_{MO}^s pertencentes ao intervalos $0 \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,\max}$ e $\theta_{MO}^{s,\min} < \theta_{MO}^s \leq 1$, são assintoticamente estáveis enquanto que os pontos fixos associados aos valores de θ_{MO}^s pertencentes ao intervalo $\theta_{MO}^{s,\max} < \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,\min}$ serão instáveis. No intervalo $\theta_{MO}^{s,\max} < \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,\min}$, $\text{tr}\mathbf{J} > 0$ e $\text{det}\mathbf{J} < 0$, de forma que os pontos fixos associados a este intervalo são pontos de sela; este resultado também mostra que não há bifurcação de Hopf no intervalo de valores do espaço dos parâmetros onde há múltiplos pontos fixos, pois, quando há mudança de sinal não é de $\text{tr}\mathbf{J} < 0$ e $\text{det}\mathbf{J} > 0$ para $\text{tr}\mathbf{J} > 0$ e $\text{det}\mathbf{J} > 0$).

Desta forma, retomando a curva de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.3.2.1, os valores de θ_{MO}^s associados com pontos fixos assintoticamente estáveis (representados por uma linha cheia) correspondem aos intervalos $0 \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,\max}$ e $\theta_{MO}^{s,\min} < \theta_{MO}^s \leq 1$, enquanto os valores de θ_{MO}^s associados aos pontos fixos instáveis (representados por uma linha pontilhada) correspondem ao intervalo $\theta_{MO}^{s,\max} < \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,\min}$. Esta descrição da estabilidade dos pontos fixos se estende ao gráfico de θ_M^s/E da FIGURA 5.3.2.2.

Quanto à curva de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.3.2.3, os valores de θ_{MO}^s associados com os pontos fixos assintoticamente estáveis (representados por uma linha cheia) correspondem aos intervalos $0 \leq \theta_{MO}^s < 0,07118$ (contido no intervalo $0 \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,\max}$) e $\theta_{MO}^{s,\min} < \theta_{MO}^s < 0,9297$ (contido no intervalo $\theta_{MO}^{s,\min} < \theta_{MO}^s \leq 1$), enquanto os valores de θ_{MO}^s associados aos pontos fixos instáveis (representados por uma linha pontilhada) correspondem ao intervalo (contido no intervalo $\theta_{MO}^{s,\max} < \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,\min}$). Como pode ser verificado, apesar de na curva de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.3.2.3 haver intervalos de valores de θ_{MO}^s para os quais não há um valor de E pertencentes aos intervalos $\theta_{MO}^{s,\min} < \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,\max}$ (inclusive $\theta_{MO}^{s,\max}$) e $\theta_{MO}^{s,\min} < \theta_{MO}^s \leq 1$, isto não invalida a análise da estabilidade dos pontos fixos realizada acima. A descrição da estabilidade dos pontos fixos que acaba de ser dada à curva de θ_{MO}^s/E da FIGURA 5.3.2.3 se estende ao gráfico de θ_M^s/E da FIGURA 5.3.2.4.

Foram realizadas simulações para estudar a estabilidade dos pontos fixos quando $\beta > 4$ e i_p e $i_{dMO,0}$ tais que $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min}$ e quando $\beta > 4$ e i_p

e $i_{dMO,0}$ são tais que $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$). E os resultados

confirmaram a análise apresentada acima, como mostram as trajetórias no

espaço das fases θ_{MO}/θ_M representadas nas FIGURAS 5.3.2.5, 5.3.2.6, 5.3.2.7 e 5.3.2.8.

Nas FIGURAS 5.3.2.5 e 5.3.2.6, estão representadas trajetórias no espaço das fases θ_{MO}/θ_M resultantes da simulação de um salto potencioestático a um mesmo potencial pertencente ao intervalo $E_{\min} < E < E_{\max}$ da FIGURA 5.3.2.1 ($E = 0,025$ V), porém com condições iniciais distintas: na FIGURA 5.3.2.5, salta-se desde um potencial inicial $E_i -0,1180$ V, com $\theta_{MO,i} = 5 \cdot 10^{-4}$ e $\theta_{M,i} = 4,985 \cdot 10^{-3}$; e na FIGURA 5.3.2.6, salta-se desde um potencial inicial $E_i 0,2822$ V, com $\theta_{MO,i} = 0,9714$ e $\theta_{M,i} = 0,02859$. Nestas figuras também estão representados os campos de direção aos quais estão associadas as trajetórias do espaço das fases θ_{MO}/θ_M . Os valores dos parâmetros usados na simulação foram os mesmos da FIGURA 5.3.2.1.

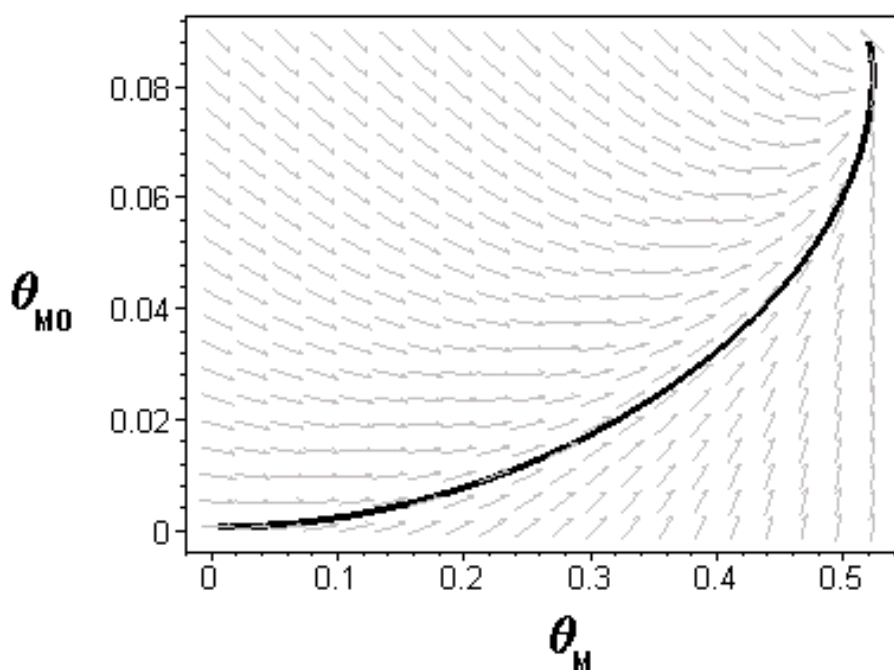


FIGURA 5.3.2.5. Trajetória no espaço das fases θ_{MO}/θ_M e seu respectivo campo de direção, construídos a partir da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Gráfico de um salto potencioestático anódico ao potencial 0,025 V, desde um potencial inicial $E_i -0,1180$ V, com $\langle i \rangle_i = 9,970 \cdot 10^{-3}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 5 \cdot 10^{-4}$ e $\theta_{M,i} = 4,985 \cdot 10^{-3}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$ e $i_{d,MO,0} = 10$ mA/cm². Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0$ mA/cm², $i_p = 1,0$ mA/cm², $i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, q_f de 0,44 mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10$. A trajetória no espaço

das fases θ_{MO}/θ_M representada nesta figura foi calculada desde um tempo inicial igual a 0 s até o tempo de medida 10 s.

Como pode ser verificado nas FIGURAS 5.3.2.5 e 5.3.2.6, as trajetórias do espaço das fases θ_{MO}/θ_M tendem aos dois pontos fixos assintoticamente

estáveis associados ao potencial $E = 0,025$ ($(\theta_{MO}^s; \theta_M^s) = (0,08825; 0,5197)$), sendo o valor de θ_{MO}^s pertencente a $0 \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,max}$, e $(\theta_{MO}^s; \theta_M^s) = (0,9420; 0,03307)$, sendo o valor de θ_{MO}^s pertencente a $\theta_{MO}^{s,min} < \theta_{MO}^s \leq 1$ e se afastam do ponto fixo instável $(\theta_{MO}^s, \theta_M^s) = (0,4315, 0,3240)$ (sendo o valor de θ_{MO}^s pertencente a $\theta_{MO}^{s,max} < \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,min}$).

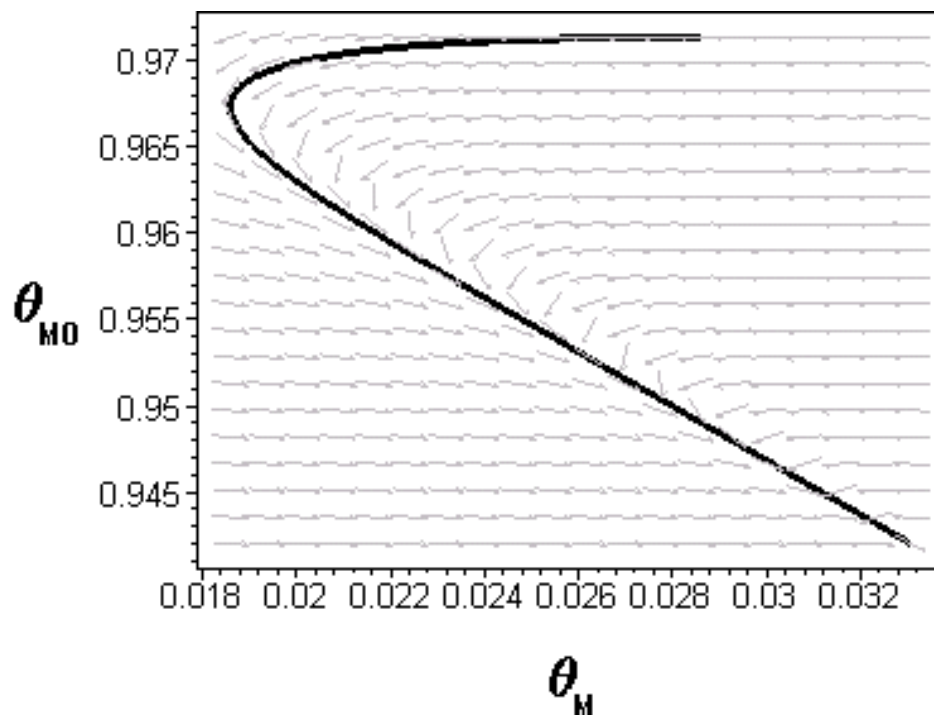


FIGURA 5.3.2.6. Trajetória no espaço das fases θ_{MO}/θ_M e seu respectivo campo de direção, construídos a partir da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Gráfico de um salto potencioestático catódico ao potencial 0,025 V, desde um potencial inicial E_i 0,2822 V, com $\langle i \rangle_i = 5,717 \cdot 10^{-2}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,9714$ e $\theta_{M,i} = 0,02859$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$ e $i_{d,MO,0} = 10$ mA/cm². Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0$ mA/cm², $i_p = 1,0$ mA/cm², $i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10$. A trajetória no espaço das

fases θ_{MO}/θ_M representada nesta figura foi calculada desde um tempo inicial igual a 0 s até o tempo de medida 10 s.

Nas FIGURAS 5.3.2.7 e 5.3.2.8, estão representadas trajetórias no espaço das fases θ_{MO}/θ_M resultantes da simulação de um salto potencioestático a um mesmo potencial pertencente ao intervalo $E_{min} < E < E_{max}$ da FIGURA 5.3.2.3 ($E = 0,10$ V), porém com condições iniciais distintas: na FIGURA 5.3.2.7, salta-se desde um potencial inicial $E_i -0,1415$ V, com $\theta_{MO,i} = 1 \cdot 10^{-4}$ e $\theta_{M,i} = 1,999 \cdot 10^{-3}$; e na FIGURA 5.3.2.8, salta-se desde um potencial inicial $E_i 0,2199$ V, com $\theta_{MO,i} = 0,9297$ e $\theta_{M,i} = 0,07027$. Nestas figuras também estão representados os

campos de direção aos quais estão associadas as trajetórias do espaço das fases θ_{MO}/θ_M . Os valores dos parâmetros usados na simulação foram os mesmos da FIGURA 5.3.2.3.

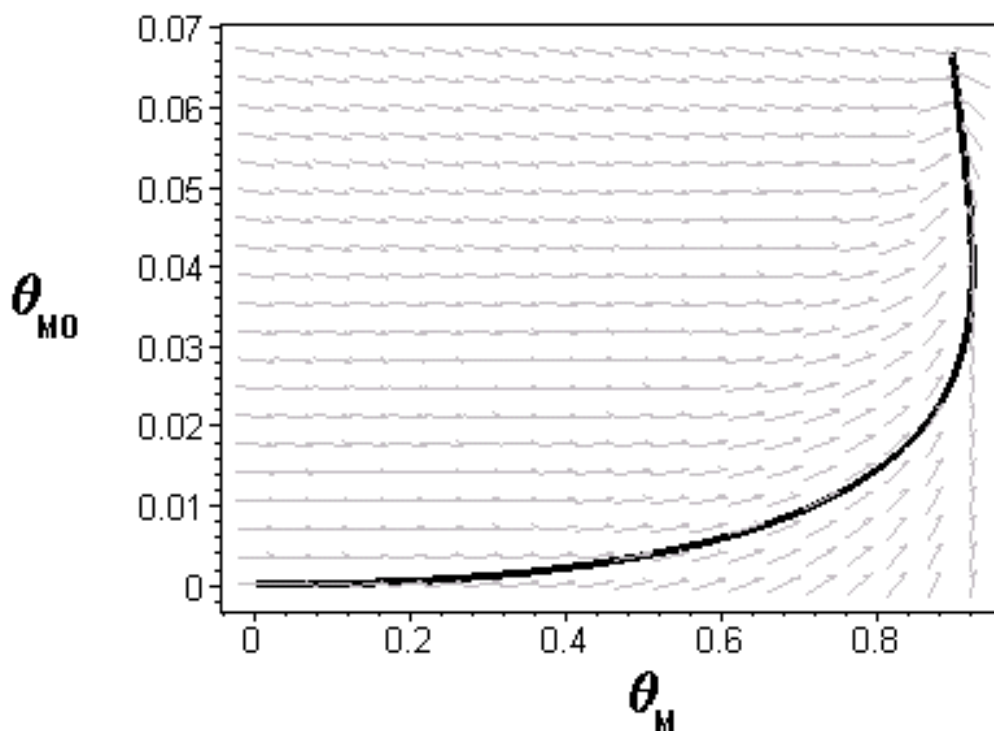


FIGURA 5.3.2.7. Trajetória no espaço das fases θ_{MO}/θ_M e seu respectivo campo de direção, construídos a partir da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2). Gráfico de um salto potencioestático anódico ao potencial 0,10 V, desde um potencial inicial $-0,1415$ V, com $\langle i \rangle_i = 3,998 \cdot 10^{-3}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 1 \cdot 10^{-4}$ e $\theta_{M,i} = 1,999 \cdot 10^{-3}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$ e $i_{d,MO,0} = 20$ mA/cm². Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0$ mA/cm², $i_p = 1,0$ mA/cm², $i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 20$. A trajetória no espaço das

fases θ_{MO}/θ_M representada nesta figura foi calculada desde um tempo inicial igual a 0 s até o tempo de medida 1 s.

Como pode ser verificado nas FIGURAS 5.3.2.5 e 5.3.2.6, as trajetórias do espaço das fases θ_{MO}/θ_M tendem aos dois pontos fixos assintoticamente estáveis associados ao potencial $E = 0,10$ V ($(\theta_{MO}^s; \theta_M^s) = (0,06703; 0,8967)$), sendo o valor de θ_{MO}^s pertencente a $0 \leq \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,max}$, e $(\theta_{MO}^s; \theta_M^s) = (0,9253; 0,07182)$, sendo o valor de θ_{MO}^s pertencente a $\theta_{MO}^{s,min} < \theta_{MO}^s \leq 1$) e se afastam do ponto fixo instável $(\theta_{MO}^s; \theta_M^s) = (0,5177, 0,4635)$ (sendo o valor de θ_{MO}^s pertencente a $\theta_{MO}^{s,max} < \theta_{MO}^s < \theta_{MO}^{s,min}$).

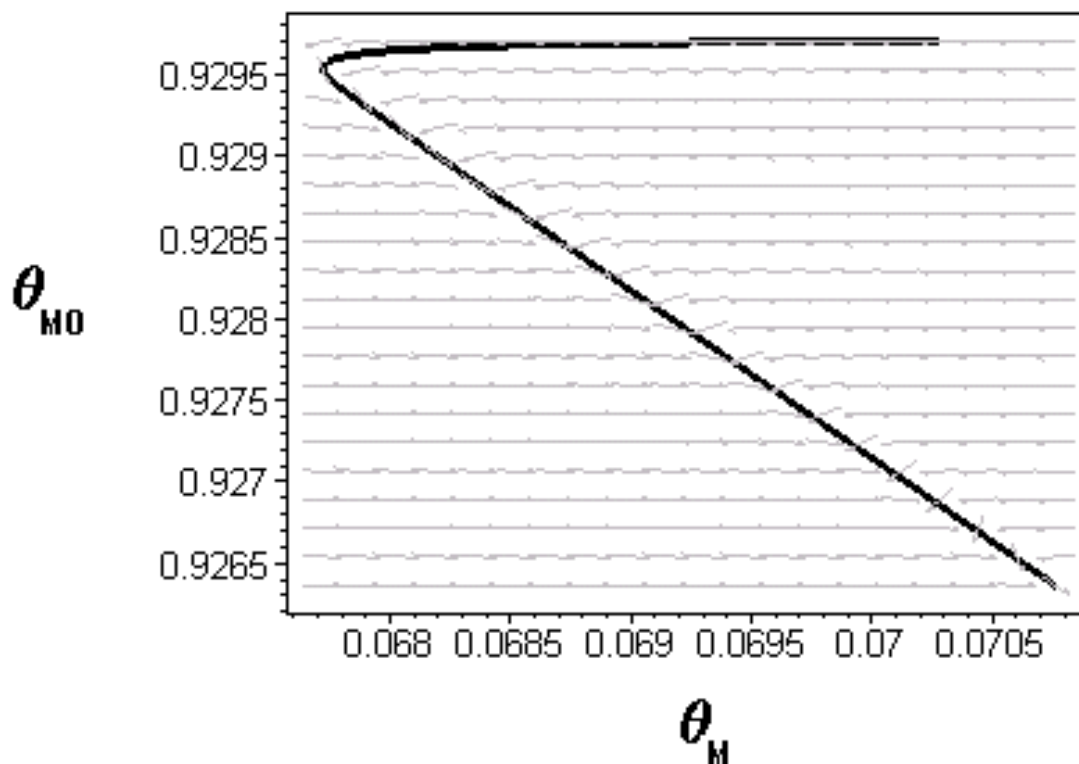


FIGURA 5.3.2.8. Trajetória no espaço das fases θ_{MO}/θ_M e seu respectivo campo de direção, construídos a partir da resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.12). Gráfico de um salto potencioestático catódico ao potencial 0,10 V, desde um potencial inicial E_i 0,2199 V, com $\langle i \rangle_i = 0,1405 \text{ mA/cm}^2$, $\theta_{MO,i} = 0,9297$ e $\theta_{M,i} = 0,07027$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$ e $i_{d,MO,0} = 20 \text{ mA/cm}^2$. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_p = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 20$. A trajetória no espaço das

fases θ_{MO}/θ_M representada nesta figura foi calculada desde um tempo inicial igual a 0 s até o tempo de medida 1 s.

Foram realizadas simulações para estudar o comportamento das curvas transientes e estacionárias de θ_{MO}/E , θ_M/E e de $\langle i \rangle/E$ quando ocorre o aparecimento de biestabilidade – tendo sido obtidos resultados de simulações de saltos potencioestáticos anódicos e de saltos potencioestáticos catódicos. Porém, nesta seção serão apresentadas apenas algumas curvas de θ_{MO}/E e de $\langle i \rangle/E$, para verificar tais comportamentos – as curvas de θ_M/E , as estacionárias e as transientes apresentam comportamento semelhantes ao das curvas de θ_{MO}/E correspondentes (os resultados das simulações envolvendo curvas de θ_M/E estão

no ANEXO XI). As curvas transientes que serão apresentadas são para tempos de medida tais que θ_{MO} e θ_M estão próximos dos valores estacionários.

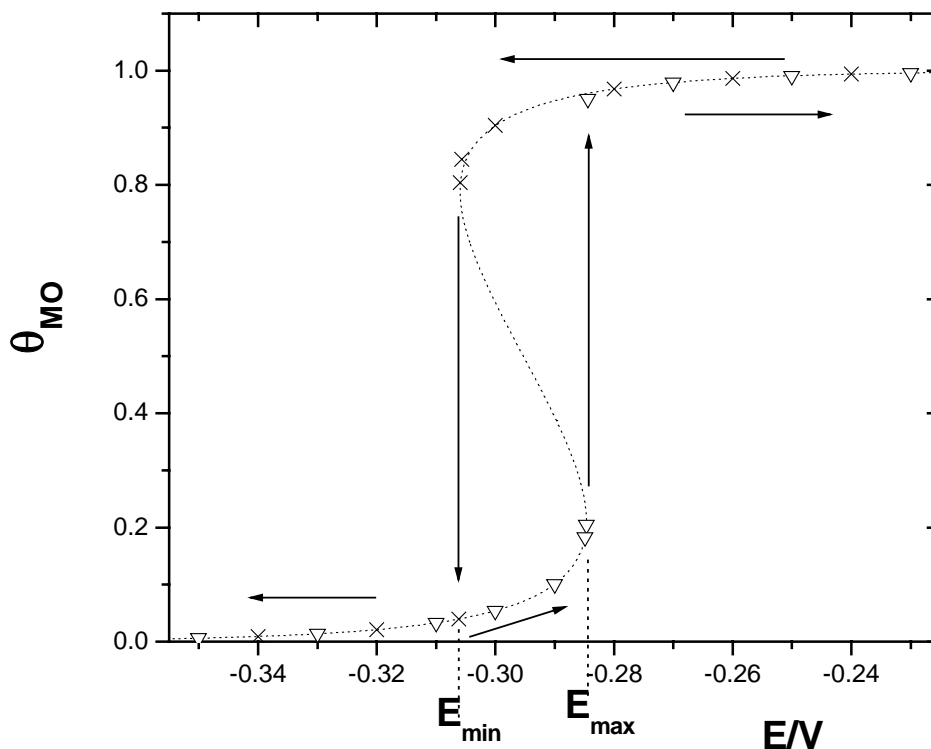


FIGURA 5.3.2.9. Curvas transientes de θ_{MO}/E resultantes de simulações de saltos potenciostáticos anódicos (∇) e de saltos potenciostáticos catódicos (X), envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2), e curva estacionária de θ_{MO}/E (linha pontilhada), construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3). Na simulação da curva transiente resultante de saltos potenciostáticos anódicos (∇), o valor do potencial inicial E_i foi $-0,3956$ V, com $\langle i \rangle_i = 1,988 \cdot 10^{-7}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,001$ e $\theta_{M,i} = 9,940 \cdot 10^{-8}$. Na simulação da curva transiente de saltos potenciostáticos catódicos (X), o valor do potencial inicial E_i foi $-0,1950$ V, com $\langle i \rangle_i = 4,982 \cdot 10^{-7}$ mA/cm² e $\theta_{MO,i} = 0,999$ e $\theta_{M,i} = 2,491 \cdot 10^{-7}$. Nas simulações, os valores dos parâmetros do modelo foram: $i_{ox,0} = 1,0$ mA/cm², $i_p = 1,0$ mA/cm², $i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$ e $i_{d,MO,0} = 10^{-4}$ mA/cm². Demais parâmetros: $i_{ox,0} = 1,0$ mA/cm², $i_p = 1,0$ mA/cm², $i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$. Não foram utilizados os mesmos tempos de medida para

todos os pontos das curvas, tomando-se valores de θ_{MO} próximos do valor estacionário.

Na FIGURA 5.3.2.9, estão representadas duas curvas transientes de θ_{MO}/E com longo tempo de medida (uma resultante da simulação de saltos

potenciostáticos anódicos (∇) e outra resultante da simulação de saltos potenciostáticos catódicos (X)) e a curva estacionária correspondente (linha pontilhada). Todas estas curvas foram simuladas para $\beta = 6$, $i_p = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0} = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ e, portanto, $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 10^{-4}$. Da mesma forma que nas

curvas da FIGURA 5.3.1.4 e pelos mesmos motivos, não foram utilizados os mesmos tempos de medida para todos os pontos das curvas nas curvas da FIGURA 5.3.2.9 (para os pontos resultantes de simulações com valores de potencial próximos dos valores de E_{\min} e E_{\max} foram utilizados valores de tempo de medida muito maiores que para os demais pontos). Como ocorrido com as curvas transientes de θ/E (com longo tempo de medida) do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento (FIGURA 5.3.1.4), as curvas transientes de θ_{MO}/E (com longo tempo de medida) da FIGURA 5.3.2.9 sobrepõem a curva estacionária de θ_{MO}/E correspondente, apresentando descontinuidades em pontos distintos. Na curva transiente de θ_{MO}/E resultante da simulação de saltos potenciostáticos anódicos (∇), a descontinuidade aparece em E_{\max} , havendo um aumento abrupto do valor de θ_{MO} , quando se passa para um valor do potencial maior que E_{\max} (como indicam as setas deslocando-se para a direita na FIGURA 5.3.2.9). E, na curva transiente de θ_{MO}/E resultante da simulação de saltos potenciostáticos catódicos (X), a descontinuidade aparece em E_{\min} , havendo uma queda abrupta do valor de θ_{MO} , quando se passa para um valor do potencial menor que E_{\min} (como indicam as setas deslocando-se para a esquerda na FIGURA 5.3.2.9). Este comportamento das curvas transientes de θ_{MO}/E com valores próximos de θ_{MO} próximos aos valores estacionários representam o comportamento das curvas de θ_{MO}/E simuladas para $\beta > 4$ e i_p e $i_{dMO,0}$ tais que $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\min}$.

Quanto às curvas de $\langle i \rangle / E$ simuladas para $\beta > 4$ e i_p e $i_{dMO,0}$ tais que $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\min}$, elas se comportam da seguinte maneira: as curvas estacionárias de $\langle i \rangle / E$ apresentam uma histerese; as curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ obtidas a partir de saltos potenciostáticos anódicos e catódicos (com longos tempos de medida) apresentam descontinuidades em pontos distintos. Isto pode ser verificado na FIGURA 5.3.2.10.

Na FIGURA 5.3.2.10, estão representadas uma curva de $\langle i \rangle / E$ resultante de simulações de saltos potenciostáticos anódicos (∇) (correspondente à curva de θ_{MO}/E obtida a partir de saltos potenciostáticos anódicos da FIGURA 5.3.2.9), uma curva de $\langle i \rangle / E$ resultante de simulações de saltos potenciostáticos catódicos (X) (correspondente à curva de θ_{MO}/E obtida a partir de saltos potenciostáticos catódicos da FIGURA 5.3.2.9) e a curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ correspondente às duas curvas transientes. Como ocorrido nas curvas transientes

de $\langle i \rangle/E$ do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento (FIGURA 5.3.1.5), a curva transiente de $\langle i \rangle/E$ resultante de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (∇) apresenta uma descontinuidade, sendo que esta ocorre em E_{\max} , havendo uma queda abrupta do valor de $\langle i \rangle$ (o qual estava crescendo com o aumento do potencial), quando se aumenta o valor de E nesta região (como indicam as setas deslocando-se para a direita na FIGURA 5.3.2.10). O mesmo ocorre com a curva transiente de $\langle i \rangle/E$ resultante de saltos potencioestáticos catódicos: ela apresenta uma descontinuidade, sendo que esta ocorre em E_{\min} , havendo um aumento abrupto do valor de $\langle i \rangle$ (o qual estava crescendo com o aumento do potencial), quando se diminui o valor de E nesta região (como indicam as setas deslocando-se para a direita na FIGURA 5.3.2.10).

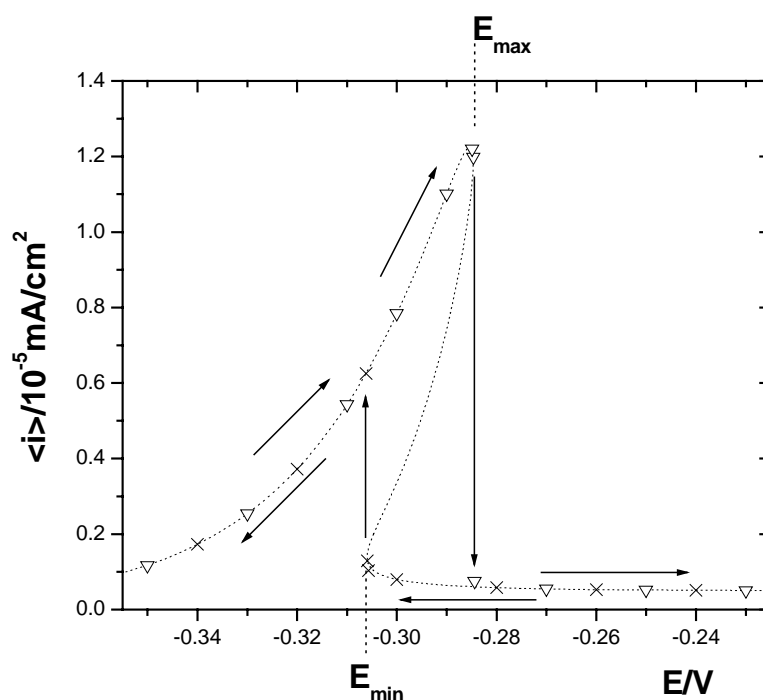


FIGURA 5.3.2.10. Curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (∇) e de saltos potencioestáticos catódicos (X) e curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ (linha pontilhada) correspondentes às curvas transientes de θ_{MO}/E resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos e de saltos potencioestáticos catódicos de θ_{MO}/E e à curva estacionária de θ_{MO}/E representadas na FIGURA 5.3.2.9 (as curvas de θ_M/E correspondentes estão representadas no ANEXO XI). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.

Na FIGURA 5.3.2.11, está representada uma curva transiente de θ_{MO}/E resultante da simulação de saltos potencioestáticos anódicos (Δ), uma curva transiente de θ_{MO}/E resultante da simulação de saltos potencioestáticos catódicos (X) e a curva estacionária correspondente (linhas cheia e pontilhada). Estas curvas foram simuladas para $\beta = 6$, $i_p = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0} = 20 \text{ mA/cm}^2$ e,

portanto, $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 20$. Em relação ao tempo medida, foram utilizados tempos de medida distintos na simulação das curvas da FIGURA 5.3.2.11, mas eles eram tais que os valores de θ_{MO} estavam próximos dos valores estacionários. Além disto, os tempos de medida foram muitos menores que aqueles utilizados na simulação da curva transiente de θ_{MO}/E da FIGURA 5.3.2.9, sendo da ordem de um segundo ou menos.

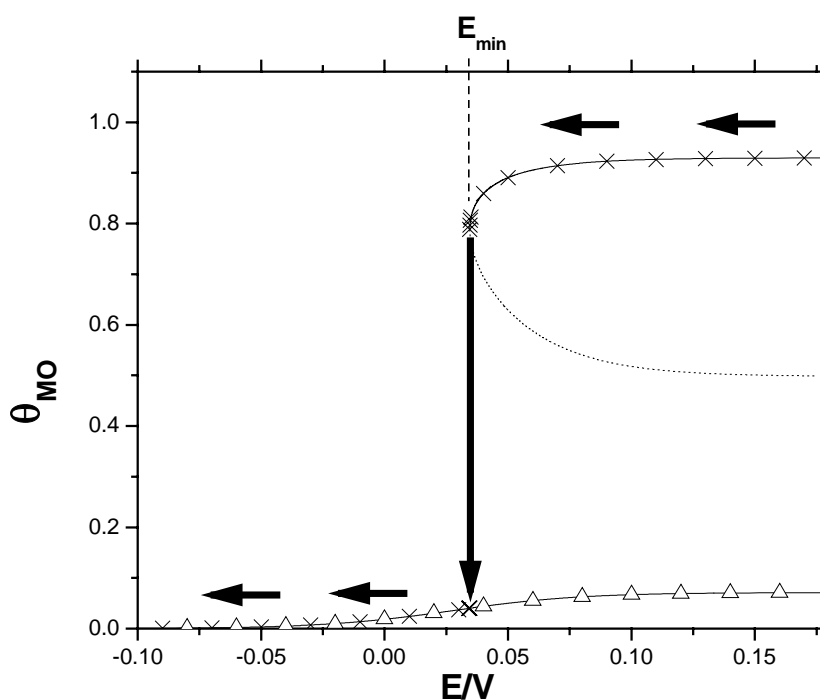


FIGURA 5.3.2.11. Curvas transientes de θ_{MO}/E resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (Δ) e de saltos potencioestáticos catódicos (X), envolvendo a resolução numérica das EQUAÇÕES (3.2.12) e (3.4.2), e curva estacionária de θ_{MO}/E (linha cheia e pontilhada), construída a partir da EQUAÇÃO (5.2.4.3). Na simulação da curva transiente resultante de saltos potencioestáticos anódicos (Δ), o valor do potencial inicial foi $-0,1415$ V, com $\langle i \rangle_i = 3,998 \cdot 10^{-3}$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 1 \cdot 10^{-4}$ e $\theta_{M,i} = 1,999 \cdot 10^{-3}$. Na simulação da curva transiente de saltos potencioestáticos catódicos (X), o valor do potencial inicial E_i foi E_i $0,2199$ V, com $\langle i \rangle_i = 0,1405$ mA/cm², $\theta_{MO,i} = 0,9297$ e $\theta_{M,i} = 0,07027$. Nas simulações, os valores dos parâmetros do modelo foram: $i_{ox,0} = 1,0$ mA/cm², $i_p = 1,0$ mA/cm², $i_{d,M} = 1,0$ mA/cm², $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44$ mC/cm² e $T = 298^\circ$ K. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$, $i_{d,MO,0} = 20$ mA/cm² e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 20$. Não foram utilizados os mesmos tempos de medida para todos os pontos das curvas, tomando-se valores de θ_{MO} próximos do valor estacionário.

Da mesma forma que as curvas transientes de θ_{MO}/E da FIGURA 5.3.2.9, as curvas transientes da FIGURA 5.3.2.11 sobrepõem a curva estacionária de θ_{MO}/E correspondente, porém, apresentam apenas uma descontinuidade. Esta descontinuidade aparece apenas na curva transiente de θ_{MO}/E resultante da simulação de saltos potencioestáticos catódicos (X), em E_{min} . Quando se passa para um valor do potencial menor que E_{min} , há uma queda abrupta do valor de θ_{MO} (como indicam as setas deslocando-se para a esquerda na FIGURA 5.3.2.11). A curva transiente de θ_{MO}/E resultante da simulação de saltos potencioestáticos anódicos (Δ) da FIGURA 5.3.2.11 não apresenta descontinuidade. Uma vez que se está nesta curva, a qual sobrepõe o ramo inferior da curva estacionária de θ_{MO}/E (representado por uma linha cheia), não se pode sair dela, indo para o ramo superior da curva estacionária de θ_{MO}/E (também representado por uma linha cheia).

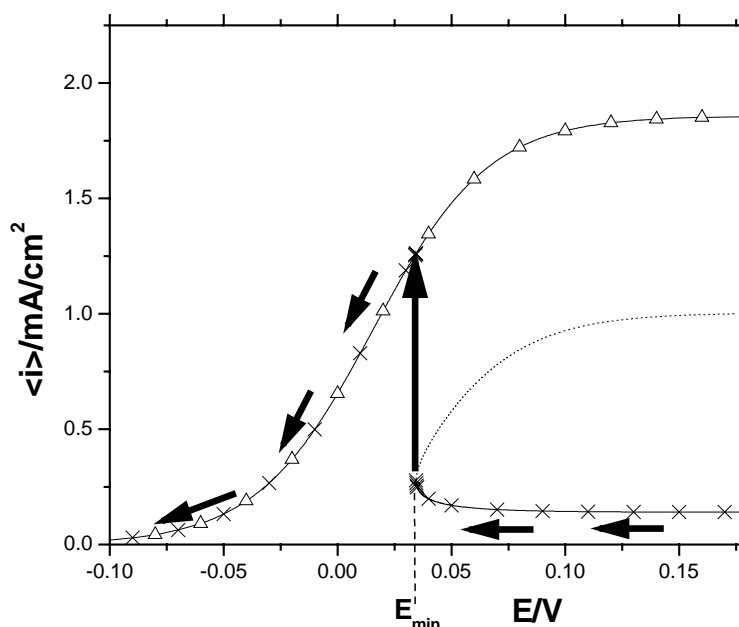


FIGURA 5.3.2.12. Curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (∇) e de saltos potencioestáticos catódicos (X) e curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ (linha pontilhada) correspondentes às curvas transientes de θ_{MO}/E resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos e de saltos potencioestáticos catódicos de θ_{MO}/E e à curva estacionária de θ_{MO}/E representadas na FIGURA 5.3.2.11 (as curvas de θ_M/E correspondentes estão representadas no ANEXO XI). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.

Na FIGURA 5.3.2.12, estão representadas as curvas de $\langle i \rangle/E$ correspondentes às curvas de θ_{MO}/E da FIGURA 5.3.2.11. Como na FIGURA 5.3.2.11, as curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ sobrepõem a curva estacionária de θ_{MO}/E correspondente, porém, apenas a curva transiente de θ_{MO}/E resultante da simulação de saltos potencioestáticos catódicos (X) apresenta uma

descontinuidade, em E_{\min} . Quando se passa para um valor do potencial menor que E_{\min} , há um aumento abrupto do valor de $\langle i \rangle$ (como indicam as setas deslocando-se para a esquerda na FIGURA 5.3.2.12). A curva transiente de θ_{MO}/E resultante da simulação de saltos potencioestáticos anódicos (Δ) da FIGURA 5.3.2.12, a qual sobrepõe o ramo superior da curva estacionária de θ_{MO}/E (representado por uma linha cheia), não apresenta descontinuidade. Uma vez que se está nesta curva não se pode sair dela, indo para o ramo inferior da curva estacionária de θ_{MO}/E (também representado por uma linha cheia).

Comparando as curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ das FIGURAS 5.3.2.10 e 5.3.2.12, verifica-se que, nas curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ da FIGURA 5.3.2.10, de onde quer que se parta (através de saltos potencioestáticos anódicos ou catódicos), é possível voltar ao ponto de origem. Isto já não ocorre com a curva de $\langle i \rangle/E$ da FIGURA 5.3.2.12. Se o ponto de origem dos saltos potencioestáticos catódicos é no ramo inferior da curva de $\langle i \rangle/E$, quando se passa a um valor imediatamente menor que E_{\min} , salta-se para o ramo superior da curva de $\langle i \rangle/E$ e não se consegue retornar mais ao ramo inferior da curva de $\langle i \rangle/E$. O comportamento das curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ da FIGURA 5.3.2.10 caracteriza um tipo de reversibilidade, no sentido de que se pode voltar ao estado inicial do sistema, depois de iniciados os saltos potencioestáticos. Em relação às curvas transientes de $\langle i \rangle/E$, o comportamento descrito caracteriza um tipo de irreversibilidade, onde não se pode voltar ao estado inicial do sistema (localizado no ramo inferior da curva de $\langle i \rangle/E$), depois que ocorre o salto para a parte superior da curva de $\langle i \rangle/E$.

Com os resultados acima, conclui-se que, num sistema físico que siga este modelo, caso fosse possível realizar medidas em tempos suficientemente longos, que poderiam assemelhar-se a condições estacionárias, suas curvas experimentais de $\langle i \rangle/E$ poderiam ter descontinuidades, não apresentando uma histerese como as curvas estacionárias de $\langle i \rangle/E$ calculadas para o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento – este comportamento só seria possível de se observar nas curvas experimentais de $\langle i \rangle/E$ se o sistema físico fosse forçado a estar próximo dos estados estacionários instáveis na região de potencial onde há dois estados estacionários assintoticamente estáveis para um mesmo valor do potencial. Além disso, a presença destas descontinuidades nas curvas de $\langle i \rangle/E$ indicariam que o sistema físico está numa condição em que apresenta biestabilidade. Os resultados apresentados acima também mostram que certas curvas experimentais de $\langle i \rangle/E$, apresentando descontinuidades e atribuídas ao fenômeno da transição ativa/passiva, podem ser de fato o resultado do fenômeno da transição ativa/passiva.

Além disto, caso houvesse um sistema físico que seguisse este modelo, ele teria uma curva experimental de $\langle i \rangle/E$ com uma única descontinuidade. Isto significaria que este sistema físico, ao se realizar saltos potencioestáticos catódicos, apresentaria um tipo de irreversibilidade.

Por último, verifica-se que nem a presença de um intermediário no mecanismo nem a ocorrência de histerese leva a ocorrência nas curvas transientes de $\langle i \rangle / E$, mas, sim, a ocorrência de pontos de bifurcação do tipo ponto de retorno.

CONCLUSÕES

As simulações dos modelos simples estudados na presente tese mostraram que curvas experimentais de densidade de corrente/potencial de processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes podem apresentar picos ou descontinuidades, além de poder ter a forma de uma onda polarográfica (sigmóide).

As simulações também mostraram que os picos nas curvas experimentais de densidade de corrente/potencial de processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes podem ser o resultado de medidas realizadas em condições não estacionárias (condições transientes com tempos de medida menores que o tempo de relaxação do sistema físico em questão) ou de condições que se assemelham às estacionárias (condições transientes com tempos de medida maiores que o tempo de relaxação do sistema físico em questão que poderiam assemelhar-se a condições estacionárias). As descontinuidades nas curvas experimentais de densidade de corrente/potencial seriam o resultado de medidas em condições que se assemelham às estacionárias. As curvas experimentais de densidade de corrente/potencial não apresentariam histerese. Isto só poderia observar-se nas curvas experimentais de densidade de corrente/potencial se o sistema físico fosse forçado a estar próximo dos estados estacionários instáveis na região de potencial onde há dois estados estacionários estáveis para um mesmo valor do potencial.

As curvas experimentais de densidade de corrente/potencial apresentando um pico ou tendo a forma de uma onda polarográfica em condições que se assemelham às estacionárias indicariam que o sistema físico está numa zona de monoestabilidade. A presença de descontinuidades nas curvas experimentais de densidade de corrente/potencial em condições que se assemelham às estacionárias indicariam que o sistema físico está numa zona de biestabilidade.

Ainda em relação às curvas experimentais de densidade de corrente/potencial de processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes, uma outra conclusão importante, obtida a partir das simulações, é que certas curvas experimentais de densidade corrente/potencial, apresentando picos e descontinuidades e atribuídas à transição ativa/passiva, podem dever-se a outros fenômenos.

Em relação às zonas de monoestabilidade e biestabilidade, obteve-se o seguinte. O espaço dos parâmetros do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante (i_0 e i_d) constitui-se numa única zona de monoestabilidade. O espaço dos parâmetros do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante ($i_{ox,0}$, i_p , $i_{d,M}$ e $i_{d,MO}$) constitui-se também numa única zona de monoestabilidade. O espaço dos parâmetros do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido do grau de recobrimento (i_0 , $i_{d,0}$ e β) está dividido em uma zona de monoestabilidade e uma zona de biestabilidade. O

modelo de uma espécie adsorvida e dissolução dependente do grau de recobrimento está na zona de monoestabilidade quando $\beta \leq 4$ e está na zona de biestabilidade quando $\beta > 4$. O espaço dos parâmetros do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento ($i_{ox,0}$, i_p , $i_{d,M}$, $i_{d,MO,0}$ e β) está dividido em duas zonas de monoestabilidade e duas zonas de biestabilidade. O modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento está numa zona de monoestabilidade quando $\beta \leq 4$ ou quando $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$. E está

na zona de biestabilidade quando $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min}$ ou quando $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$.

Quanto às curvas estacionárias de θ/E e $\langle i \rangle/E$ simuladas com os modelos estudados, seguem os resultados de cada um dos modelos. No modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, as curvas estacionárias de θ/E e de $\langle i \rangle/E$ têm a forma de uma onda polarográfica (para $i_0 > 0$ e $i_d > 0$). No modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, as curvas estacionárias de θ_{MO}/E , θ_M/E e $\langle i \rangle/E$ têm a forma de uma onda polarográfica (para $i_{ox,0} > 0$, $i_p > 0$, $i_{d,M} > 0$ e $i_{d,MO} > 0$). Quanto às curvas estacionárias de θ/E simuladas com o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, estas têm a forma de onda polarográfica ($\beta \leq 4$) ou uma histerese ($\beta > 4$), enquanto as curvas estacionárias de $\langle i \rangle/E$ têm a forma de onda polarográfica ($\beta = 0$), um pico ($0 < \beta \leq 4$) ou uma histerese ($\beta > 4$) – tudo isto válido para $i_0 > 0$ e $i_{d,0} > 0$. No modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, as curvas estacionárias de θ_{MO}/E têm a forma de onda polarográfica e as curvas estacionárias de θ_M/E podem ter a forma de onda polarográfica ou apresentar um pico enquanto as curvas estacionárias de $\langle i \rangle/E$ têm a forma de onda polarográfica ou um pico para $\beta \leq 4$ (para $i_{ox,0} > 0$, $i_{d,M} > 0$, $i_p > 0$ e $i_{d,MO,0} > 0$), têm apenas a forma de onda polarográfica para $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p}\right)_{\max}$ (para $i_{ox,0} > 0$ e $i_{d,M} > 0$).

Ainda em relação às curvas estacionárias do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, as curvas de θ_{MO}^s/E , θ_M^s/E e $\langle i \rangle_s/E$ apresentam histerese quando $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $0 <$

$\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\min}$. Quando $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p}$
 $< \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\max}$, as curvas estacionárias de θ_{MO}/E , θ_M/E e $\langle i \rangle/E$ não apresentam

histerese mas têm um intervalo de potencial, $E > E_{\min}$, onde há, respectivamente, três valores de θ_{MO}^s , θ_M^s e $\langle i \rangle_s$. Além disto, as curvas estacionárias de θ_{MO}^s/E e θ_M^s/E apresentam apenas os pontos de mínimos das curvas de E/θ_{MO}^s e E/θ_M^s correspondentes.

Quando os modelos estudados são simulados em suas zonas de monoestabilidade, as curvas estacionárias de $\langle i \rangle/E$ têm a forma de onda polarográfica (sigmóide) ou um pico. Quando simulado na zona de biestabilidade, o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento tem curvas estacionárias de $\langle i \rangle/E$ apresentando histerese. Quando simulado em suas zonas de biestabilidade, as curvas estacionárias do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento podem ou não apresentar histerese.

As curvas transientes de densidade de corrente ($\langle i \rangle$)/potencial (E), simuladas a partir de saltos potencioestáticos anódicos e com tempos de medida menores que o tempo de relaxação, apresentam um pico nos quatro modelos.

Quanto às curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ simuladas a partir de saltos potencioestáticos anódicos e com tempos de medida maiores que o tempo de relaxação (simulando uma condição que se assemelha à condição estacionária), o comportamento delas nos modelos estudados vem descrito a seguir. No modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, elas têm a forma de uma onda polarográfica (para $i_0 > 0$ e $i_d > 0$). No modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, elas também têm a forma de onda polarográfica (para $i_{ox,0} > 0$, $i_p > 0$, $i_{d,M} > 0$ e $i_{d,MO} > 0$). No modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, estas curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ têm a forma de onda polarográfica para $\beta = 0$, um pico para β pertencente ao intervalo $0 < \beta \leq 4$ (para $i_0 > 0$ e $i_{d,0} > 0$). No modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, elas têm a forma de onda polarográfica ou um pico para $\beta \leq 4$ (para $i_{ox,0} > 0$, $i_{d,M} > 0$, $i_p > 0$ e $i_{d,MO,0} > 0$), e têm apenas a forma de onda polarográfica para $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} > \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\max}$ (para $i_{ox,0} > 0$ e $i_{d,M} > 0$).

Ainda em relação às curvas transientes de $\langle i \rangle/E$, desta vez aquelas simuladas a partir de saltos potencioestáticos anódicos e catódicos e com tempos de medida maiores que o tempo de relaxação (simulando uma condição que se assemelha à condição estacionária), o comportamento delas vem descrito a seguir. No modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, há duas descontinuidades nestas curvas transientes de

$\langle i \rangle / E$ para $\beta > 4$ (para $i_0 > 0$ e $i_{d,0} > 0$). No modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, elas têm duas descontinuidades para $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $0 < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\min}$ (para $i_{ox,0} > 0$ e $i_{d,M} > 0$). Ainda no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução dependente do grau de recobrimento, para $\beta > 4$ e $i_{d,MO,0}$ e i_p tais que $\left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\min} < \frac{i_{d,MO,0}}{i_p} < \left(\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} \right)_{\max}$, estas curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ têm uma única descontinuidade.

Caso houvesse um sistema físico que seguisse o modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução dependente do grau de recobrimento, ele poderia ter uma curva experimental de $\langle i \rangle / E$ apresentando uma única descontinuidade. Ao se realizar saltos potencioestáticos catódicos neste sistema físico, ele apresentaria um tipo de irreversibilidade.

As curvas transientes de $\langle i \rangle / E$, simuladas com tempos de medidas maiores que o tempo de relaxação, apresentam a mesma forma das respectivas curvas estacionárias exceto no caso das curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ apresentando descontinuidades.

As curvas estacionárias de θ / E e de $\langle i \rangle / E$ que apresentam histerese, no modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento e no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, são o resultado da ocorrência de duas bifurcações do tipo ponto de retorno.

No modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento e no modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento, as descontinuidades aparecem como resultado da ocorrência das bifurcações do tipo ponto de retorno e não devido a histerese, como mostraram as simulações do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento e do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.

Não há necessidade de um intermediário para a ocorrência de descontinuidades nas curvas de $\langle i \rangle / E$, como mostraram as simulações do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução dependente do grau de recobrimento e do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.

TRABALHOS FUTUROS

Fazer um estudo do modelo de duas espécies adsorvidas e dissoluções do intermediário e do óxido dependentes do grau de recobrimento – modelo este que corresponderia ao modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento acrescido da dependência exponencial do grau de recobrimento da espécie $M^{2+}_{(ads)}$ na etapa elementar de dissolução do intermediário $M^{2+}_{(ads)}$.

Propor e estudar modelos de grau de recobrimento variável (sem consideração de transporte de massa) que possam apresentar bifurcação do tipo “pitchfork” e ciclos limites.

Propor e estudar modelos de grau de recobrimento variável (sem consideração de transporte de massa) em que se considera a dissolução ativa do metal, que corresponde à dissolução direta do metal para a solução por oxidação.

Propor e estudar modelos de grau de recobrimento variável que considerem o transporte de massa.

Propor e estudar modelos para processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes que considerem a nucleação através de reações de estado sólido e de mecanismos de dissolução/precipitação. Em tais modelos será considerado o transporte de massa. Também nestes modelos serão consideradas em seus mecanismos as situações em que a reação de oxidação do metal pode ocorrer em toda a superfície metálica livre em contato com a solução (superfície ativa) ou na interface metal/filme, entre o metal e um núcleo em crescimento, ou em ambas – nas duas últimas situações relativas à reação de oxidação do metal serão enfrentados os problemas da distribuição da densidade de corrente iônica.

É importante salientar que, nestes trabalhos a serem realizados, procurar-se-á manter a idéia de estudar modelos simples que vão sendo complicados pouco a pouco e a idéia de que a cada etapa elementar do mecanismo de um modelo deve corresponder um termo das equações diferenciais deste modelo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

BOYCE, W. E. & DIPRIMA, R. C. *Elementary Differential Equations and Boundary Value Problems*. John Wiley. New York. 5th Ed.1992.

EBERSBACH, U., SCHWABE, K. RITTER K.,. “On the kinetics of the anodic passivation of iron, cobalt and nickel”.*Electroch. Acta*, **12**: 927, 1967.

GREENWOOD, N. N. & EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press. 2nd Ed.1985.

GRIFFIN, G. L. J. “A simple phase-transition model for metal passivation kinetics”. *J. Eletrochem. Soc.*, **131**: (1) 18-21, 1984.

GUCKENHEIMER, J., HOLMES, P. J. *Non-linear oscillations, dynamic systems and bifurcation of vector fields*. Springer-Verlag. NY.1983.

HIBBERT, B. & MURPHY, S. V. “Kinetic Model of Iron Corrosion and Passivity”. *J. Electroch. Soc.*, **138**(8): L30 (1991).

KADO. T. & KUNITOMI, N. “A model for the Current Oscillations of Iron in Sulfuric Acid”. *J. Electroch. Soc.*, **138**(11): 3312 (1991).

KANT, I. *Crítica da Razão Pura*. Tradução da edição de 1787 de Alex Marins. Editora Martin Claret. São Paulo. 2003.

LASOTA, A. & MACKAY, M. C. *Chaos, Fractals and Noise. Stochastic Aspects of Dynamics*. Applied Mathematical Science Serie. Springer-Verlag. 1994.

LOVRECEK, B., MOSLAVAC, K. “Kinetics of growth in anodic formation of non-conducting layers”. *Eletroch. Acta*, **13**: 1745, 1968.

MARKWORTH, A. J., MCCOY, J. K., PARMANANDA, P.,ROLLINS, R. W. “A quantitative assessment of three metal-passivation models based on linear stability theory and bifurcationanalysis”. IN: *Applied Chaos*. KIM, J. H. & STRINGER, J. (Eds.). John Wiley & Sons, Inc. 1992. p. 277-296.

OCKHAM, W. J. “Problemas Epistemológicos”. IN: *Os Pensadores. Sto. Tomás de Aquino. Dante Alighieri. John Duns Scot. William of Ockham. Seleção de Textos*. Tradução de Carlos Lopes de Mattos. Abril Cultural. 1979.

SCHWEICKERT, H., LORENTZ, W. J. & FRIEDBURG, H. "Impedance Measurements of the Anodic Iron Dissolution". *J. Electroch. Soc.*, **127**(8); 1693 (1980).

SRINIVASAN, S., GILEADI, E. "The potential-sweep method: a theoretical analysis". *Electroch. Acta*, **11**: 163, 1966

SATO, N. "The passivity of metals and passivating films". IN: *Passivity of Metals*. FRANKENTHAL, R. P. & KRUGER, J. (Eds.). Princeton, NJ, The Electrochemical Society, 1978. p. 29-58.

SCOTT, K. S. *Chemical Chaos*. Clarendon Press. Oxford. 1994.

SEYDEL, R. *From equilibrium to chaos: Practical bifurcation and stability analysis*. Elsevier Science Publishing Co. NY. 1994.

STROGATZ, S. H. *Nonlinear dynamics and chaos: with applications to physics, biology, chemistry, and engineering*. Addison-Wesley Publishing Company. Reading, Inglaterra, 1994.

TALBOT, J. B., ORIANI, R. A. "Steady state multiplicity and oscillations in passive film formation". *Electroch. Acta*, **11**:1277,1985.

TALBOT, J. B., ORIANI, R. A., DICARLO, M. J.. "Application of linear stability and bifurcation analysis to passivation models". *J. Electroch. Soc.*, **132**: 1547, 1985.

WANG, X., ZHU, D. M., HANG, M. A. *Bifurcation Theory and methods of dynamical systems*. World Scientific Pub. Co. 1998.

ANEXO I

Aqui estão curvas transientes de θ/t , $\langle i \rangle/t$ e $\langle i \rangle/E$ simuladas com o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Também estão curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ e $\langle i_d \rangle/t$. Curvas estacionária e transiente de $\langle i \rangle/E$ em que se considera a etapa elementar de dissolução do óxido – do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante - dependente do potencial foram colocadas.

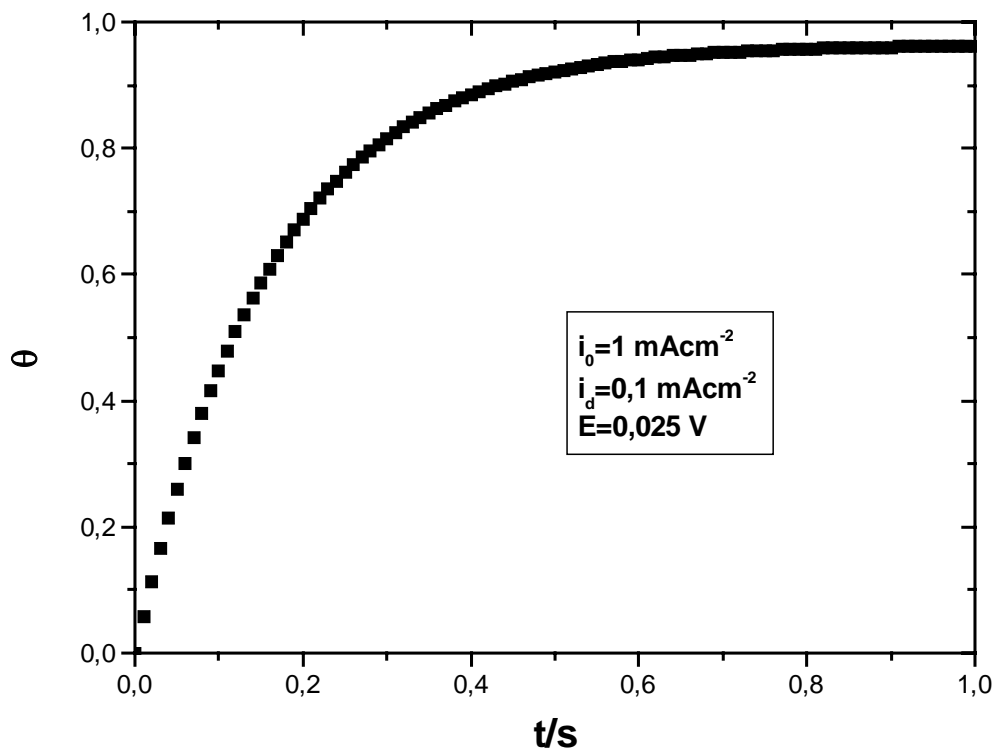


FIGURA 1. Curva transiente de θ/t , resultante da simulação de um salto potencioestático anódico desde um potencial inicial de $-\infty$ ao potencial de 0,025 V, com $\langle i \rangle_i$ de $2,65 \text{ mA/cm}^2$ e θ_i igual a zero. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Os valores dos parâmetros do modelo usados na simulação foram: i_0 de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, i_d de $0,1 \text{ mA/cm}^2$, α de 1,0, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

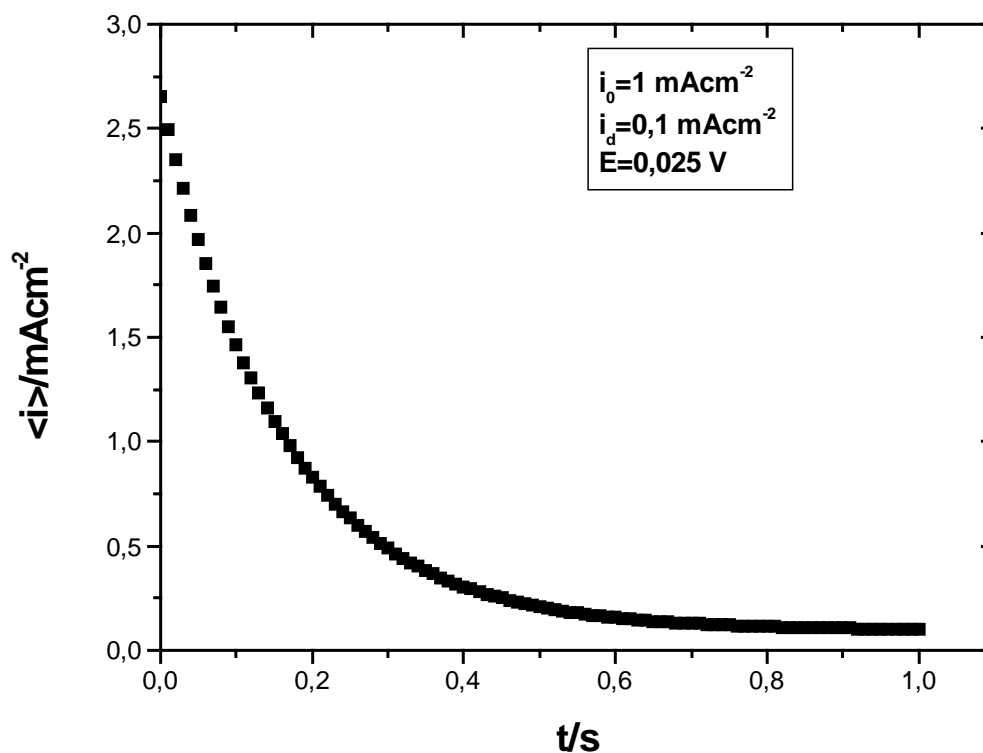


FIGURA 2. Curva transiente de $\langle i \rangle / t$, resultante da simulação de um salto potencioestático anódico desde um potencial inicial de $-\infty$ ao potencial de 0,025 V, com $\langle i \rangle_i$ de 2,65 mA/cm² e θ_i igual a zero. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Os valores dos parâmetros do modelo usados na simulação foram: i_0 de 1,0 mA/cm², i_d de 0,1 mA/cm², α de 1,0, q_f de 0.44 mC/cm² e T de 298° K.

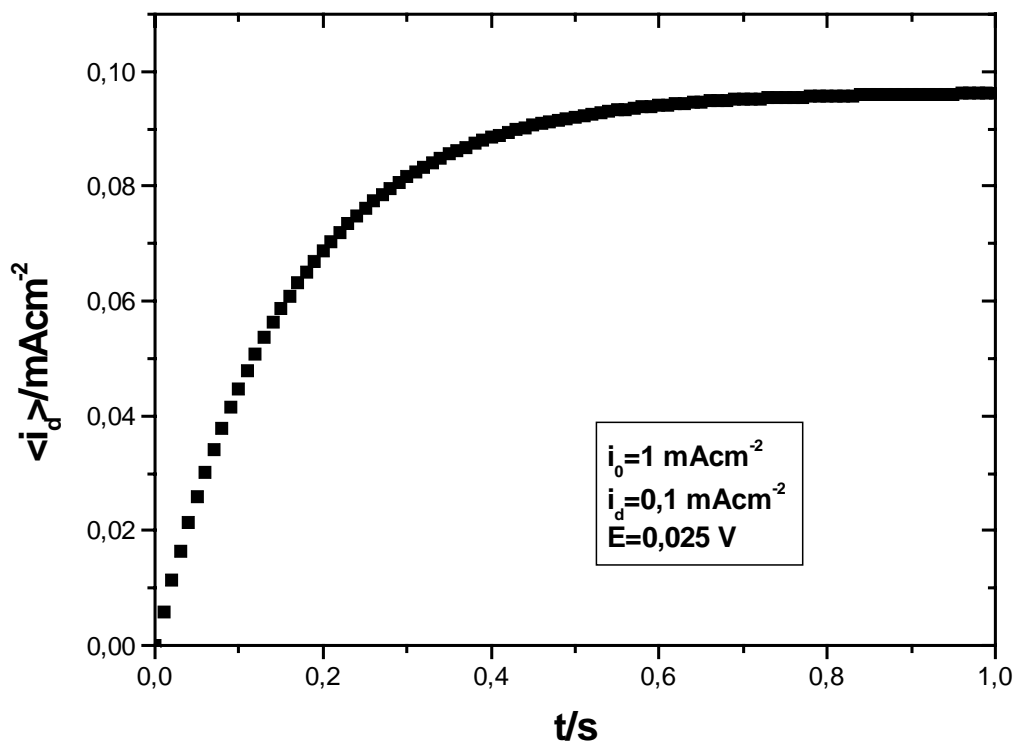


FIGURA 3. Curva transiente de $\langle i_d \rangle / t$, resultante da simulação de um salto potencioestático anódico desde um potencial inicial de $-\infty$ ao potencial de 0,025 V, com $\langle i \rangle_i$ de $2,65 \text{ mA/cm}^2$ e θ_i igual a zero. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Os valores dos parâmetros do modelo usados na simulação foram: i_0 de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, i_d de $0,1 \text{ mA/cm}^2$, α de 1,0, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

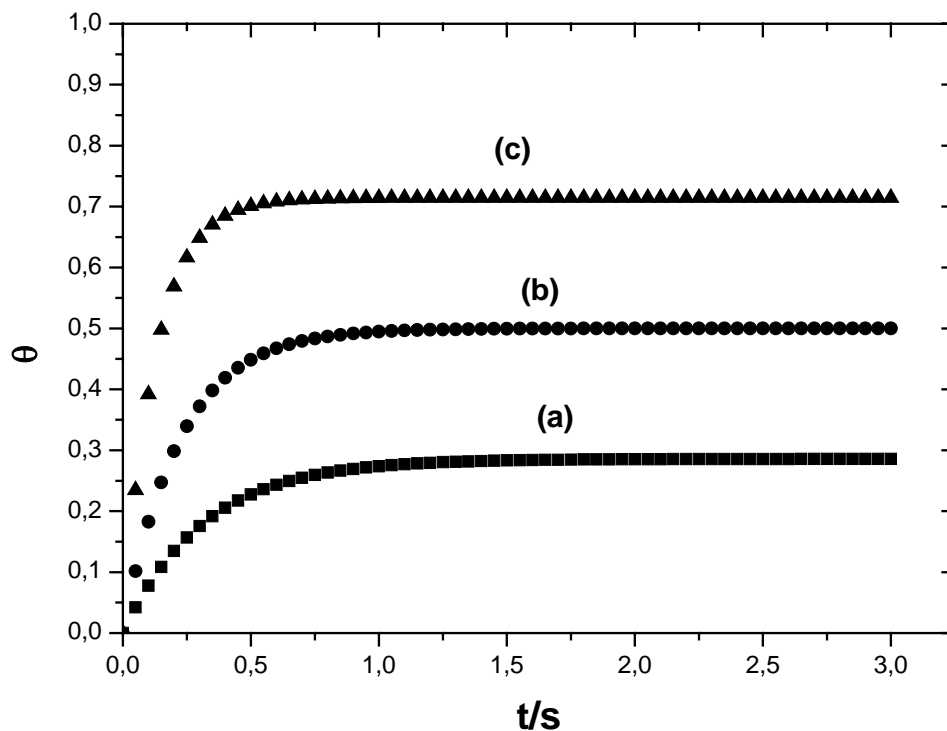


FIGURA 4. Curvas transientes de θ/t para diferentes valores de i_0 ($0,4 \text{ mA/cm}^2$ (a), 1 mA/cm^2 (b) e $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (c)), resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos desde um potencial inicial de $-\infty$ ao potencial de 0 V , com θ_i igual a zero. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Os valores dos parâmetros do modelo usados na simulação foram: i_d de 1 mA/cm^2 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

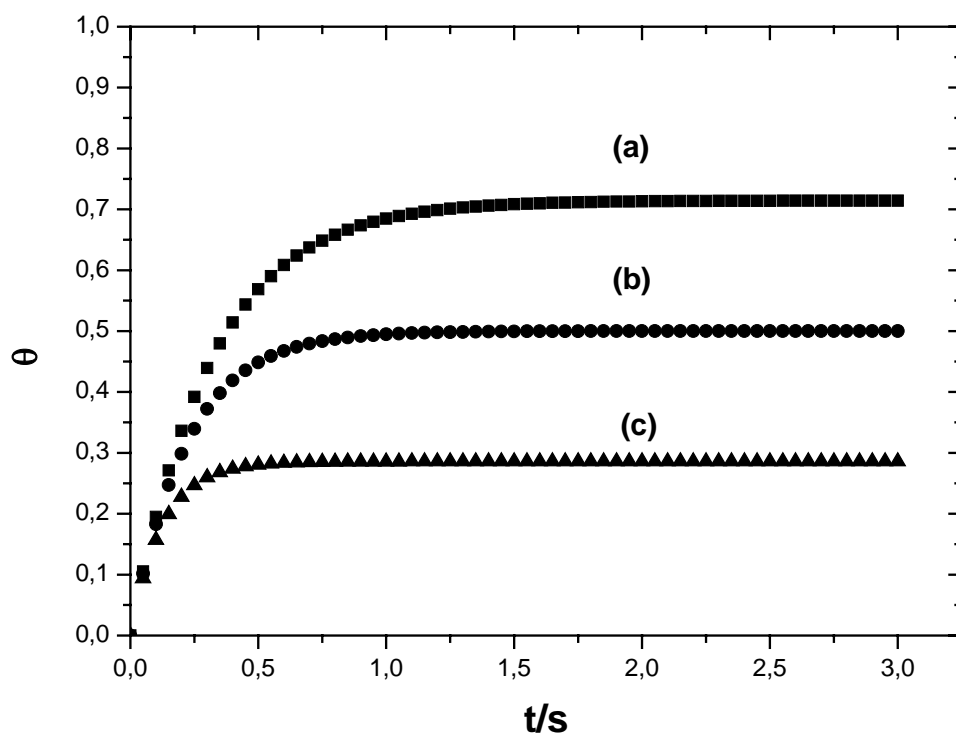


FIGURA 5. Curvas transientes de θ/t para diferentes valores de i_d ($0,4 \text{ mA/cm}^2$ (a), 1 mA/cm^2 (b) e $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (c)), resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos desde um potencial inicial de $-\infty$ ao potencial de 0 V , $\langle i \rangle_i$ de 1 mA/cm^2 e θ_i igual a zero. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Os valores dos parâmetros do modelo usados na simulação foram: i_0 de 1 mA/cm^2 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

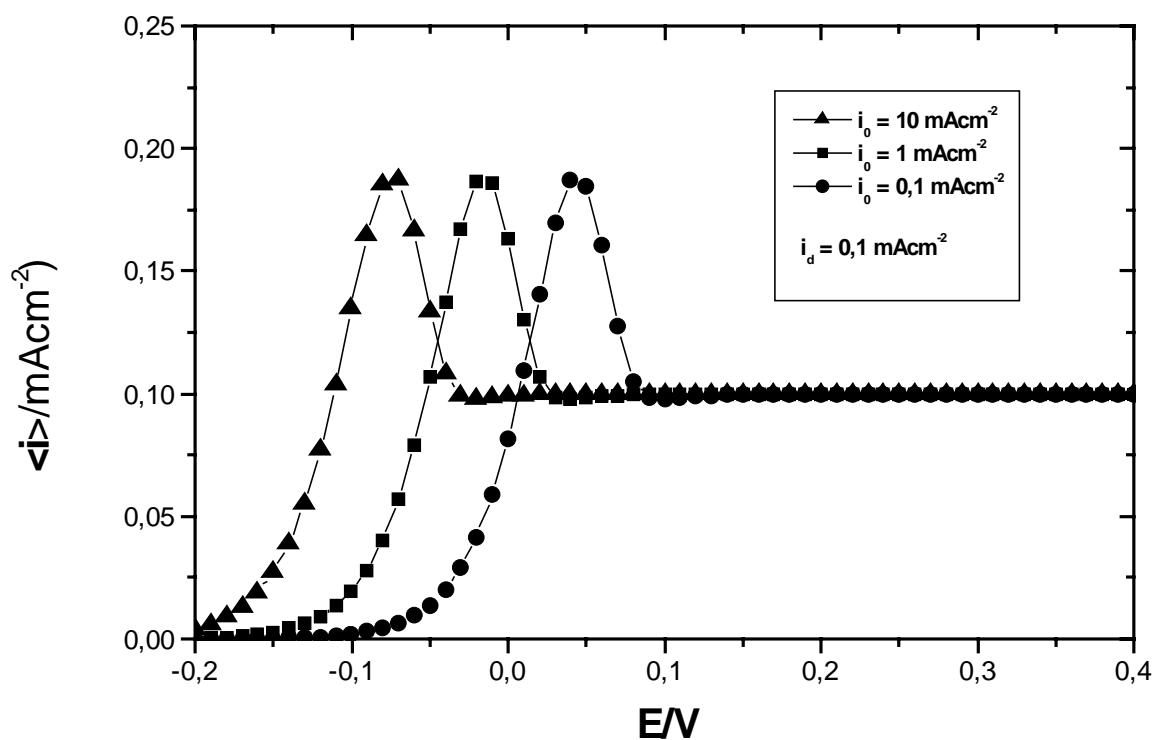


FIGURA 6. Curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ para diferentes valores de i_0 ($0,1 \text{ mA/cm}^2$ (●), 1 mA/cm^2 (■) e 10 mA/cm^2 (▲)), resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos desde um potencial inicial de $-\infty$, com $\langle i \rangle_i$ igual a zero e θ_i igual a zero. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Os valores dos parâmetros do modelo usados na simulação foram: i_d de $0,1 \text{ mA/cm}^2$, α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

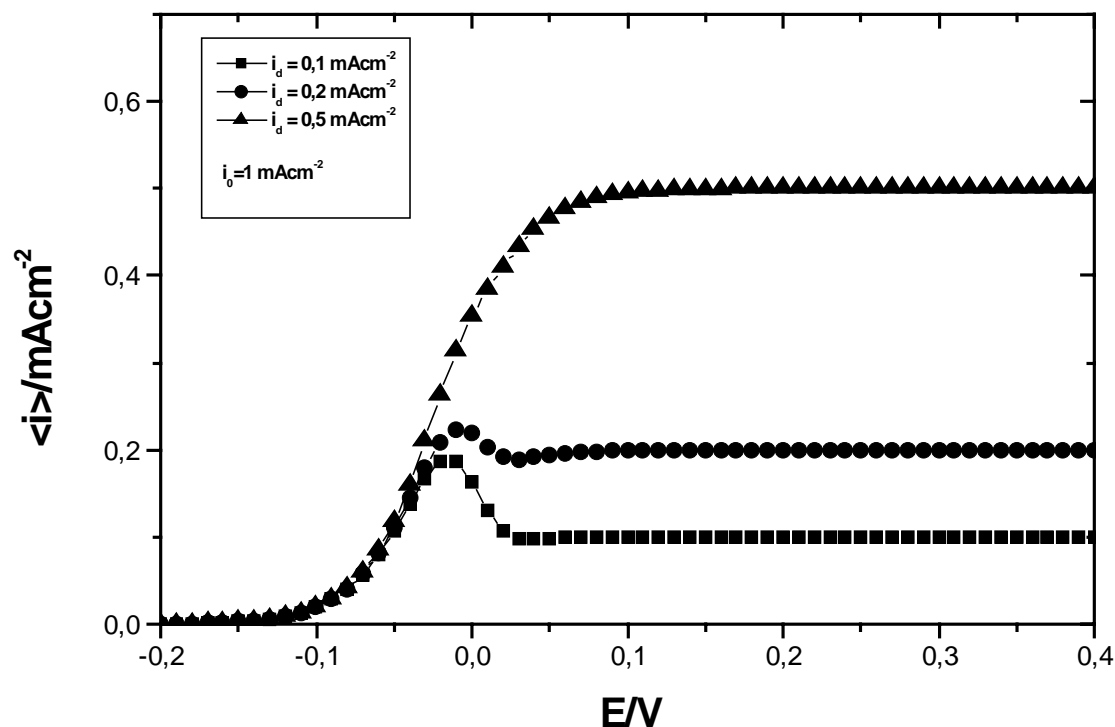


FIGURA 7. Curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ para diferentes valores de i_d ($0,1 \text{ mA/cm}^2$ (■), $0,2 \text{ mA/cm}^2$ (●) e $0,5 \text{ mA/cm}^2$ (▲)), resultantes de simulações de saltos potenciostáticos anódicos desde um potencial inicial de $-\infty$, com $\langle i \rangle_i$ igual a zero e θ_i igual a zero. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Os valores dos parâmetros do modelo usados na simulação foram: i_0 de 1 mA/cm^2 , α de $1,0$, q_f de 0.44 mC/cm^2 e T de 298° K .

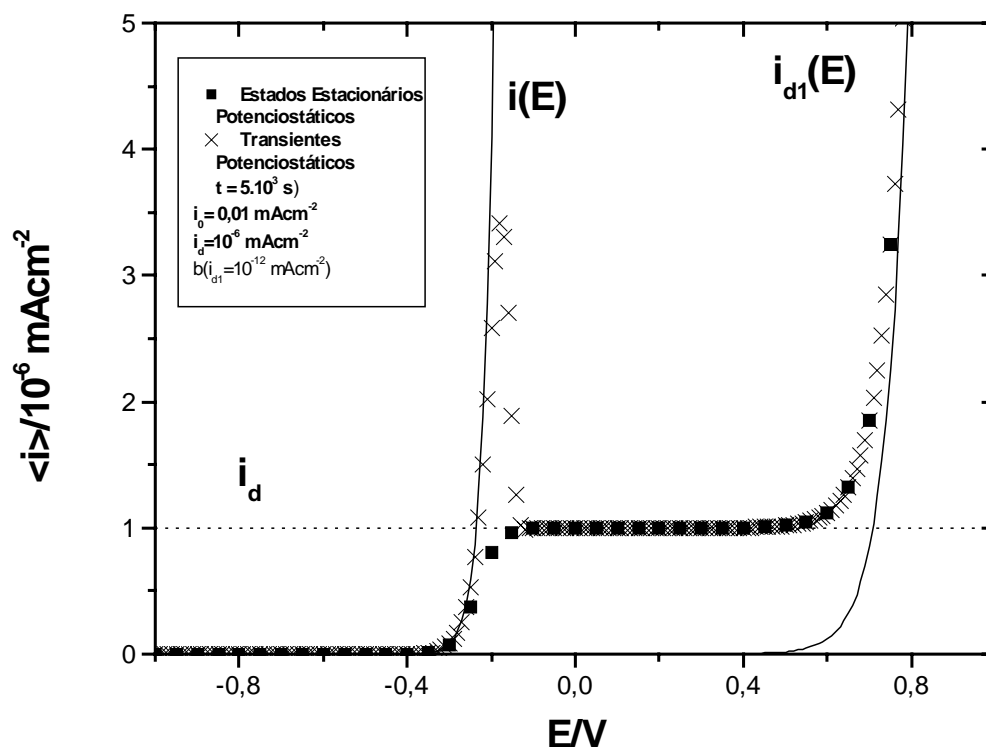


FIGURA 8. Curvas estacionária (■) e transiente de $\langle i \rangle / E$ (X). Curva transiente de $\langle i \rangle / E$ resultante de simulações de saltos potencioestáticos anódicos desde um potencial inicial de $-\infty$, com $\langle i \rangle_i$ igual a zero, θ_i igual a zero e tempo de medida igual a $5 \cdot 10^3$ s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Os valores dos parâmetros do modelo usados na simulação foram: i_0 de 1 mA/cm^2 , α de 1,0, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K . Linha pontilhada corresponde a i_d . Linhas cheias correspondem às curvas de $i(E)/E$ e $i_{d1}(E)/E$, onde $i_{d1}(E)$ corresponde ao termo que dá a dependência do potencial da etapa de dissolução do óxido.

ANEXO II

Aqui estão curvas transientes de θ/t , E/t , $\langle i_d \rangle/t$, $\langle i \rangle_g/t$ e $E/\langle i \rangle_g$. Há também curvas estacionárias de $E/\langle i \rangle_g$. Há no final uma figura representando curvas estacionária e transientes de $E/\langle i \rangle_g$ em que se considera o processo de transpassivação (através da dependência do potencial da etapa elementar de dissolução do óxido do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante).

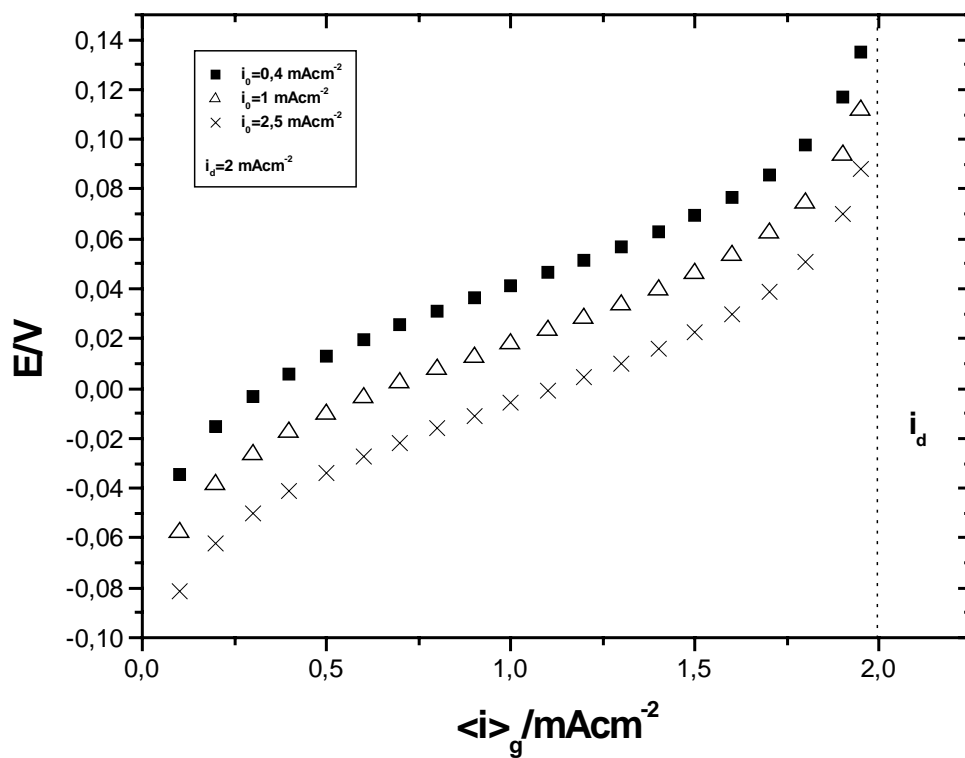


FIGURA 1. Curvas estacionárias de $E/<i>_g$ para diferentes valores de i_0 ($0,4 \text{ mA/cm}^2$ (■), 1 mA/cm^2 (△) e $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (X)). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Valores dos parâmetros: i_d de $2,0 \text{ mA/cm}^2$, α de 1 e T de 298° K . Linha pontilhada corresponde a i_d .

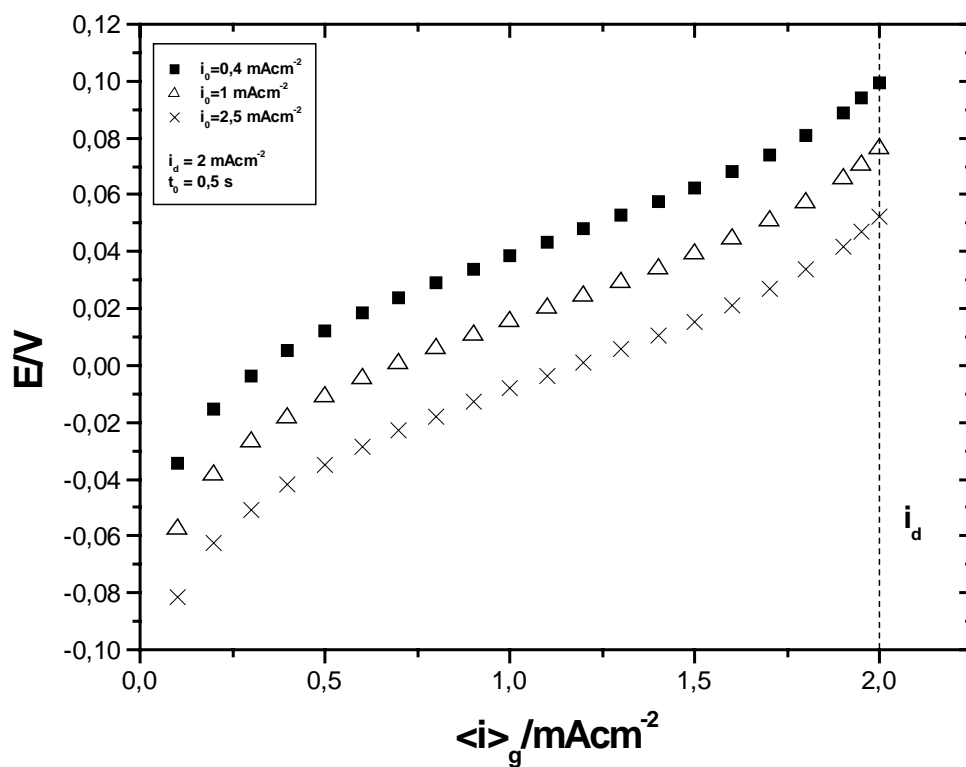


FIGURA 2. Curvas transientes de $E/\langle i \rangle_g$ para diferentes valores de i_0 ($0,4 \text{ mA/cm}^2$ (■), 1 mA/cm^2 (△) e $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (X)) e tempo de medida de $0,5 \text{ s}$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Valores dos parâmetros: i_d de $2,0 \text{ mA/cm}^2$, α de 1 e T de 298° K . Linha pontilhada corresponde a i_d .

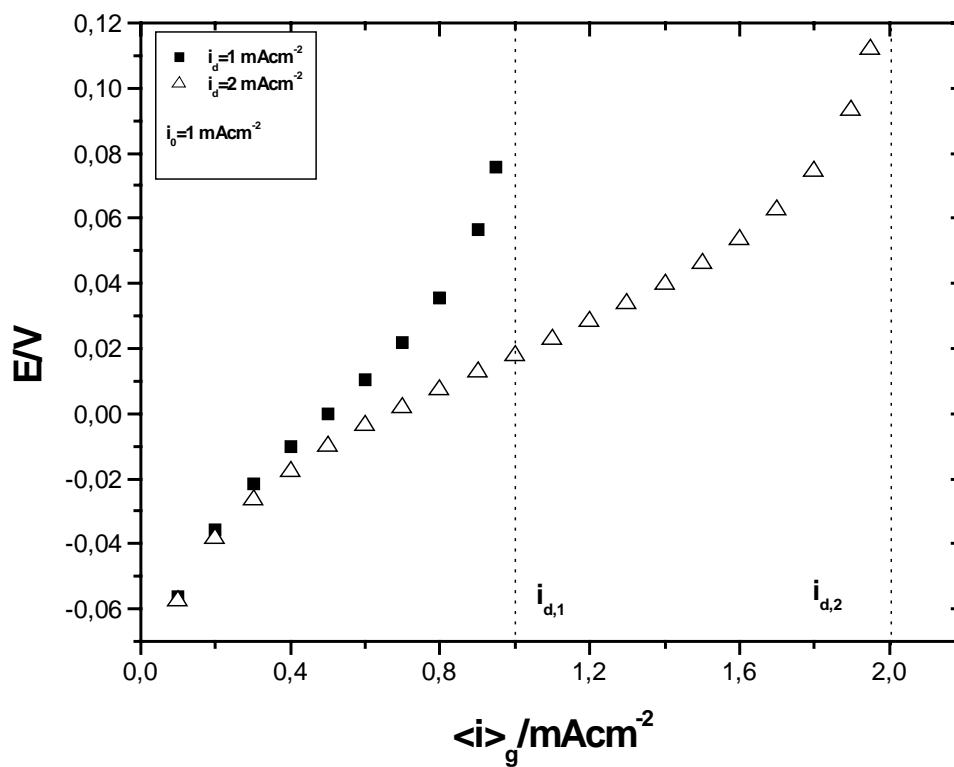


FIGURA 3. Curvas estacionárias de $E/\langle i \rangle_g$ para diferentes valores de i_d (i_{d1} igual a 1 mA/cm^2 (■) e i_{d2} igual a 2 mA/cm^2 (△)). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Valores dos parâmetros: i_0 de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, α de 1 e T de 298° K . Linhas pontilhadas correspondem aos distintos valores de i_d .

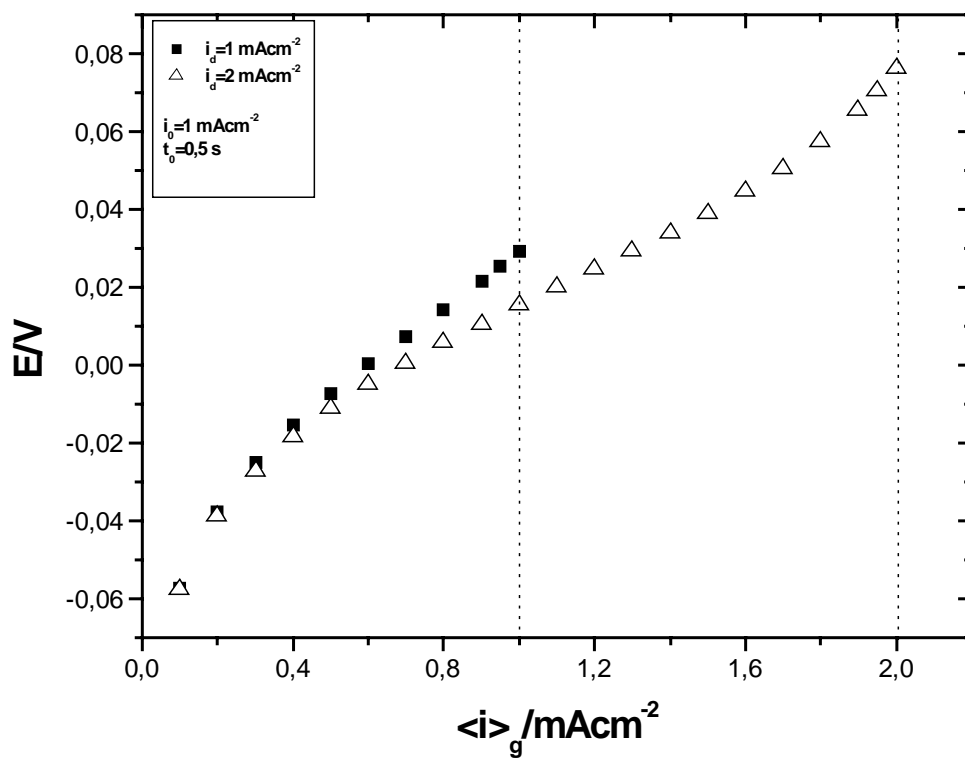


FIGURA 4. Curvas transientes de $E/\langle i \rangle_g$ para diferentes valores de i_d (i_{d1} igual a 1 mA/cm^2 (■) e i_{d2} igual a 2 mA/cm^2 (△)) e tempo de medida igual a $0,5 \text{ s}$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Valores dos parâmetros: i_0 de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, α de 1 e T de 298° K . Linhas pontilhadas correspondem aos distintos valores de i_d .

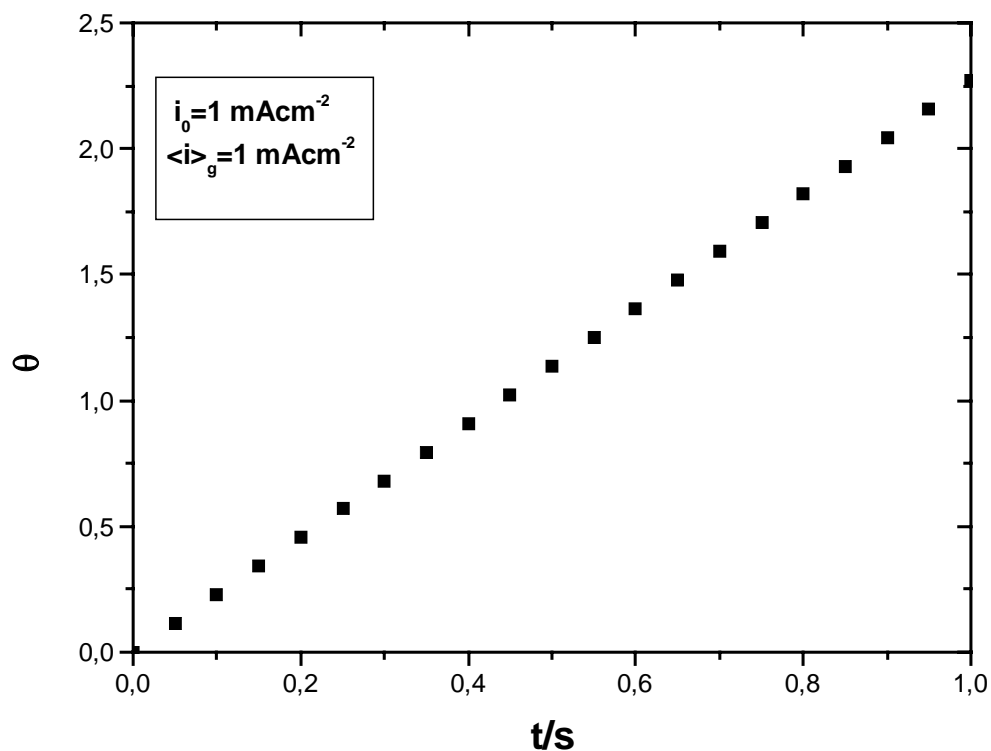


FIGURA 5. Curva de θ/t construída a partir da simulação de um salto transiente de densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_g$ desde um valor de $\langle i \rangle_{g,i}$ igual a zero ao valor de $\langle i \rangle_g$ igual a 1 mA/cm^2 , em que i_d é igual a zero. Tempo de medida para a corrida foi de 1 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Valores dos parâmetros: i_0 de 1 mA/cm^2 , α de 1 e T de 298° K .

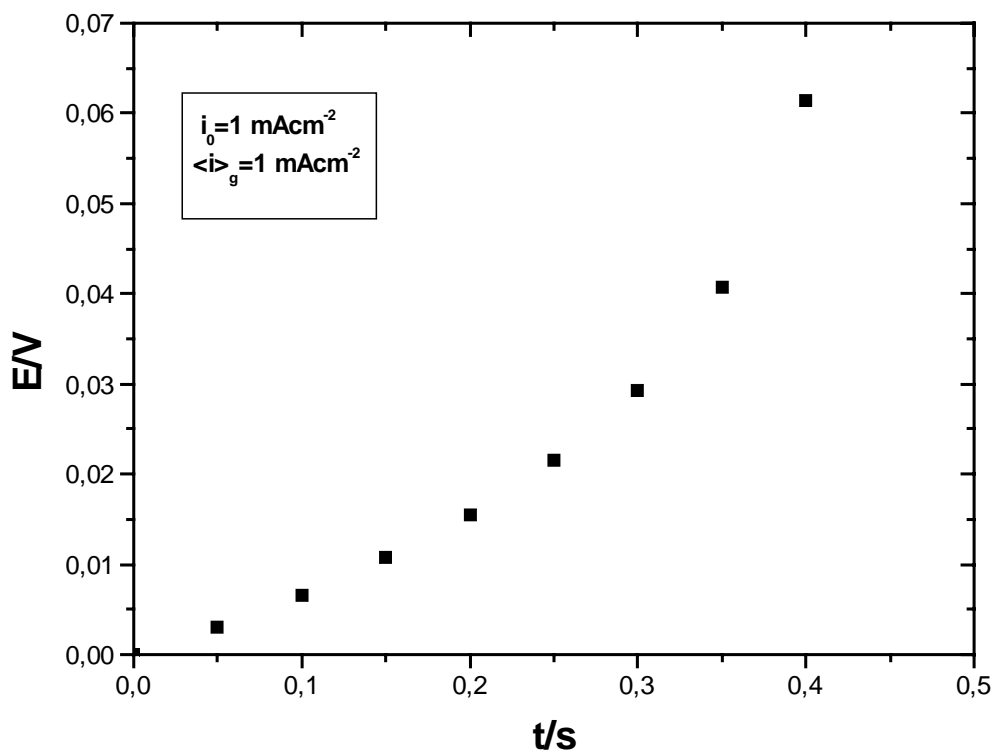


FIGURA 6. Curva de E/t construída a partir da simulação de um salto transiente de densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_g$ desde um valor de $\langle i \rangle_{g,i}$ igual a zero ao valor de $\langle i \rangle_g$ igual a 1 mA/cm^2 , em que i_d é igual a zero. Tempo de medida para a corrida foi de 1 s (curva de E/t correspondente à curva de θ/t da figura anterior, FIGURA 5). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Valores dos parâmetros: i_0 de 1 mA/cm^2 , α de 1 e T de 298° K .

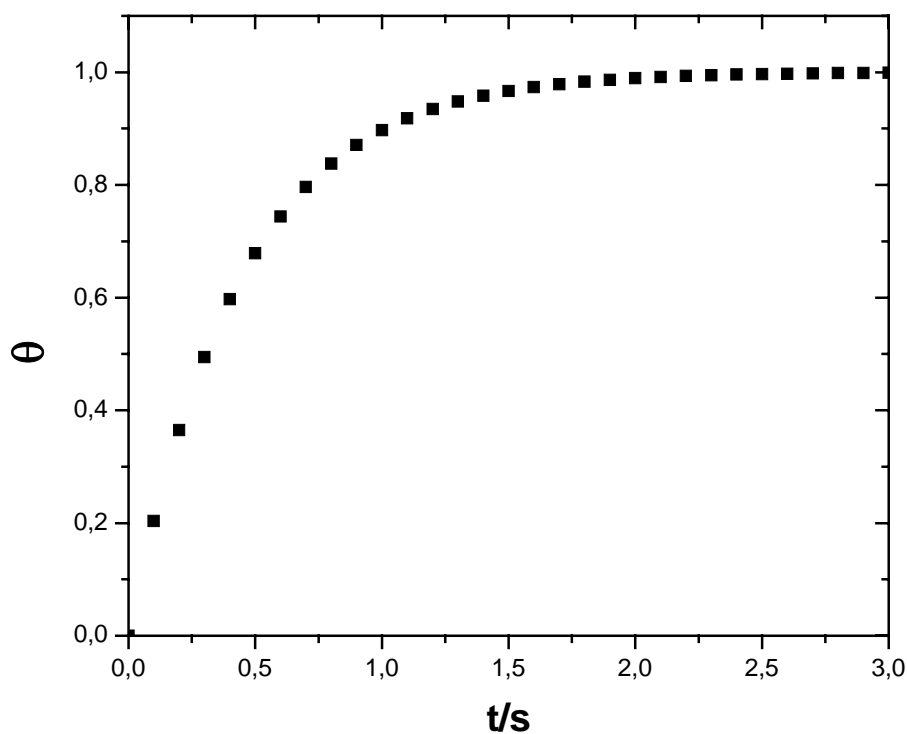


FIGURA 7. Curva de θ/t construída a partir da simulação de um salto transiente de densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_g$ desde um valor de $\langle i \rangle_{g,i}$ de $0,0025003 \text{ mA/cm}^2$ a um valor de $\langle i \rangle_g$ da curva $E_s/\langle i \rangle_g$ representada na FIGURA 3.4.2. Valor de $\langle i \rangle_g$: 1 mA/cm^2 , $\langle i \rangle_g = i_d$. Tempo de medida para a corrida foi de 3 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Valores dos parâmetros: i_0 de 1 mA/cm^2 , i_d de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, α de 1 e T de 298° K .

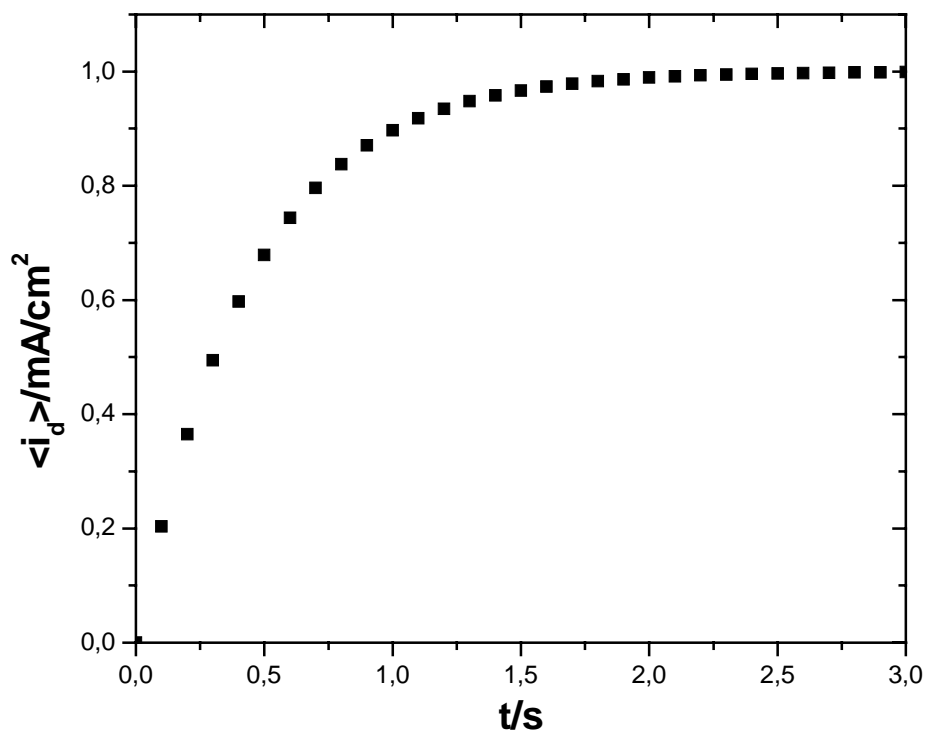


FIGURA 8. Curva de $\langle i_d \rangle / t$ construída a partir da simulação de um salto transiente de densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_g$ desde um valor de $\langle i \rangle_{g,i}$ de $0,0025003 \text{ mA/cm}^2$ a um valor de $\langle i \rangle_g$ da curva $E_s / \langle i \rangle_g$ representada na FIGURA 3.4.2. Valor de $\langle i \rangle_g$: 1 mA/cm^2 , $\langle i \rangle_g = i_d$. Tempo de medida para a corrida foi de 3 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Valores dos parâmetros: i_0 de 1 mA/cm^2 , i_d de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, α de 1 e T de 298° K .

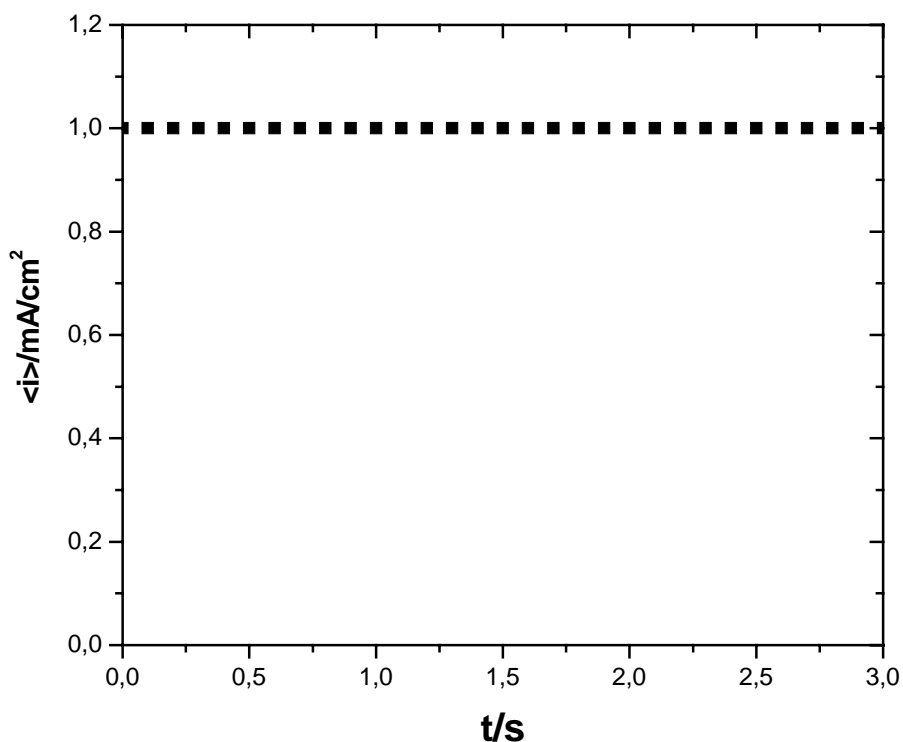


FIGURA 9. Curva de $\langle i \rangle / t$ construída a partir da simulação de um salto transiente de densidade de corrente de oxidação $\langle i \rangle_g$ desde um valor de $\langle i \rangle_{g,i}$ de $0,0025003 \text{ mA/cm}^2$ a um valor de $\langle i \rangle_g$ da curva $E_s / \langle i \rangle_g$ representada na FIGURA 3.4.2. Valor de $\langle i \rangle_g$: 1 mA/cm^2 , $\langle i \rangle_g = i_d$. Tempo de medida para a corrida foi de 3 s. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Valores dos parâmetros: i_0 de 1 mA/cm^2 , i_d de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, α de 1 e T de 298° K .

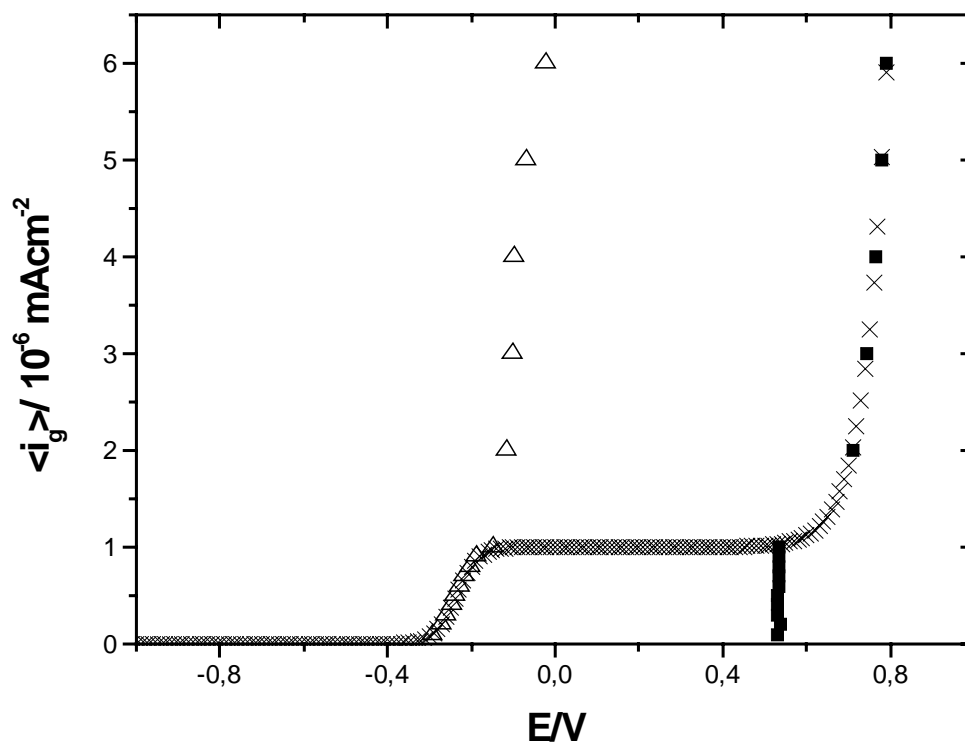


FIGURA 10. Curvas estacionária (X) e transientes, (■) e (△), de $\langle i_g \rangle / E$ em que se considera o processo de transpassivação (através da dependência do potencial da etapa elementar de dissolução do óxido do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante). As curvas transientes foram construídas a partir de saltos galvanostáticos.

ANEXO III

Aqui estão curvas transientes de θ/t , $\langle i \rangle/E$ e $\langle i \rangle/t$ do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, calculadas sob restrição voltamétrica.

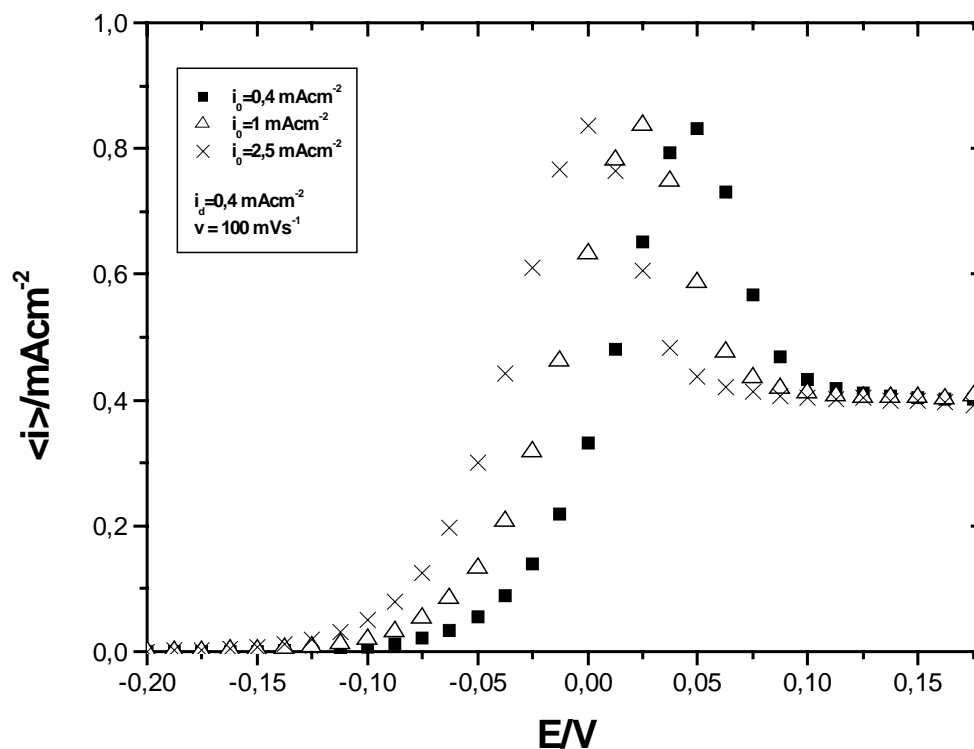


FIGURA 1. Curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ construídas a partir de simulações de voltametrias para diferentes valores de i_0 ($0,4 \text{ mA/cm}^2$ (■), 1 mA/cm^2 (△) e $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (×)). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Os valores dos parâmetros são: v de 100 mV/s , i_d de $0,4 \text{ mA/cm}^2$, α de 1 e T de 298° K .

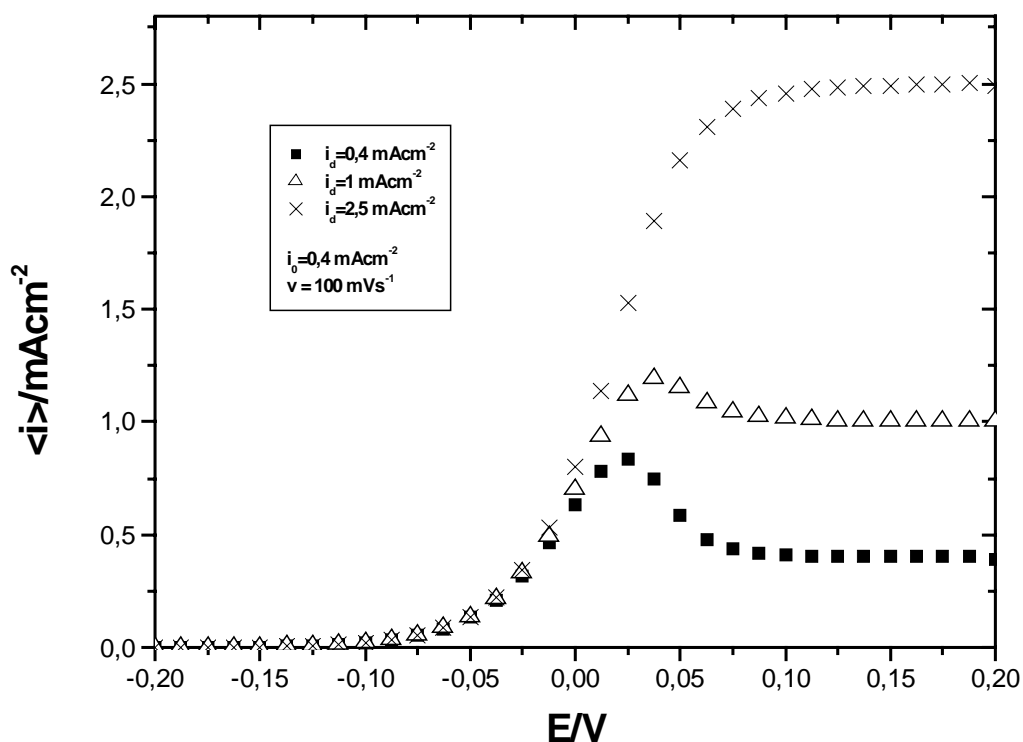


FIGURA 2. Curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ construídas a partir de simulações de voltametrias para diferentes valores de i_d ($0,4 \text{ mA/cm}^2$ (■), 1 mA/cm^2 (△) e $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (×)). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Os valores dos parâmetros são: v de 100 mV/s , i_0 de $0,4 \text{ mA/cm}^2$, α de 1 e T de 298° K .

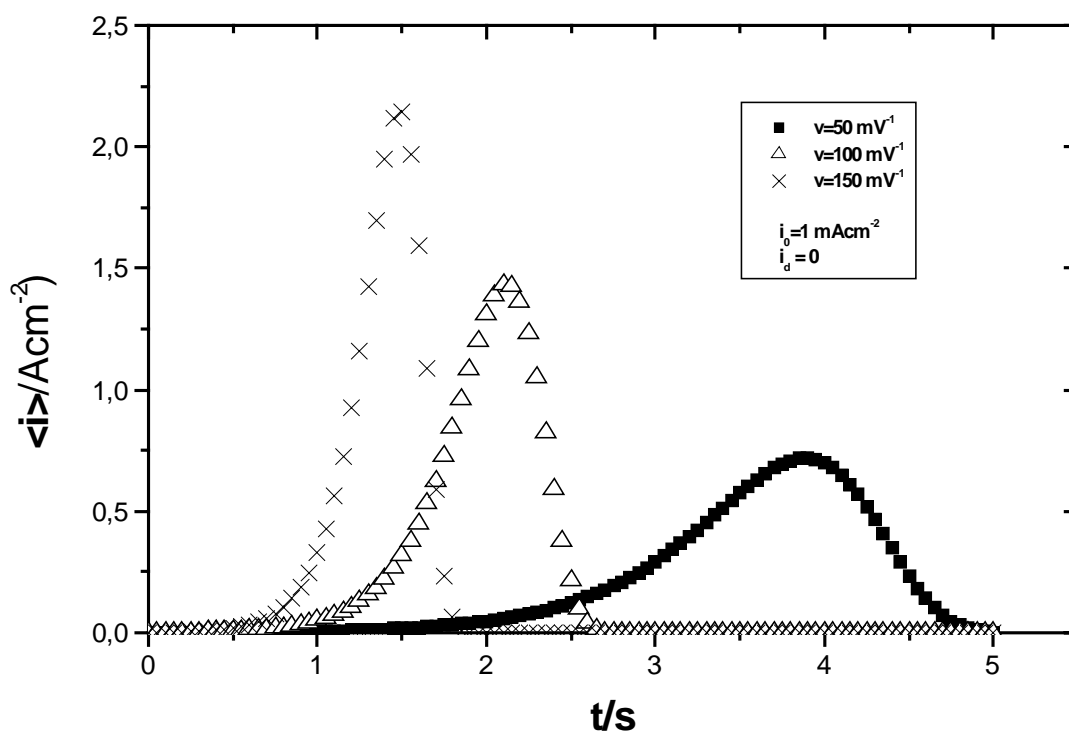


FIGURA 3. Curvas transientes de $\langle i \rangle / t$ construídas a partir de simulações de voltametrias para diferentes valores de v (50 mVs^{-1} (■), 100 mVs^{-1} (△) e 150 mVs^{-1} (×)). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Os valores dos parâmetros são: i_0 de 1 mA/cm^2 , i_d igual a zero, α de 1 e T de 298° K .

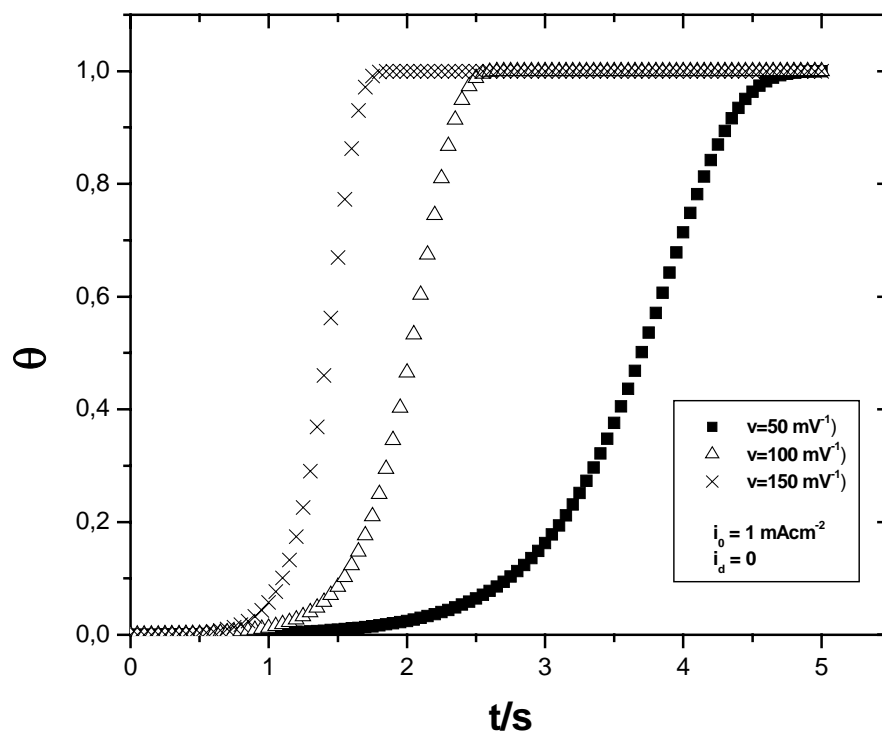


FIGURA 4. Curvas transientes de θ/t construídas a partir de simulações de voltametrias para diferentes valores de v (50 mVs^{-1} (■), 100 mVs^{-1} (△) e 150 mVs^{-1} (×)). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Os valores dos parâmetros são: i_0 de 1 mA/cm^2 , i_d igual a zero, α de 1 e T de 298° K .

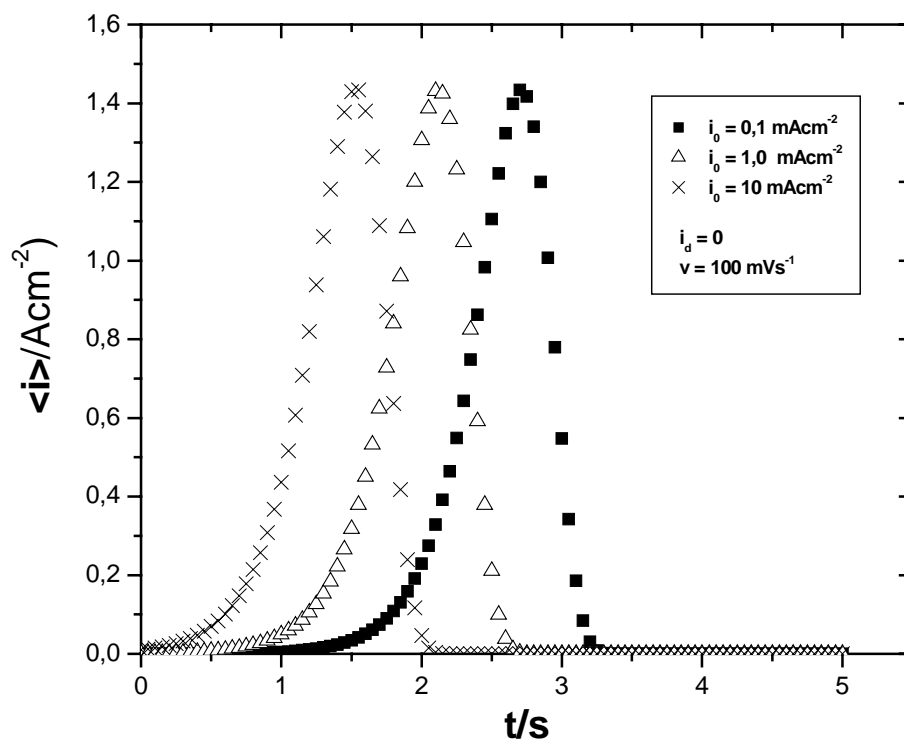


FIGURA 5. Curvas transientes de $\langle i \rangle / t$ construídas a partir de simulações de voltametrias para diferentes valores de i_0 ($0,1 \text{ mA/cm}^2$ (■), 1 mA/cm^2 (△) e 10 mA/cm^2 (×)). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Os valores dos parâmetros são: v de 100 mV/s , i_d igual a zero, α de 1 e T de 298° K .

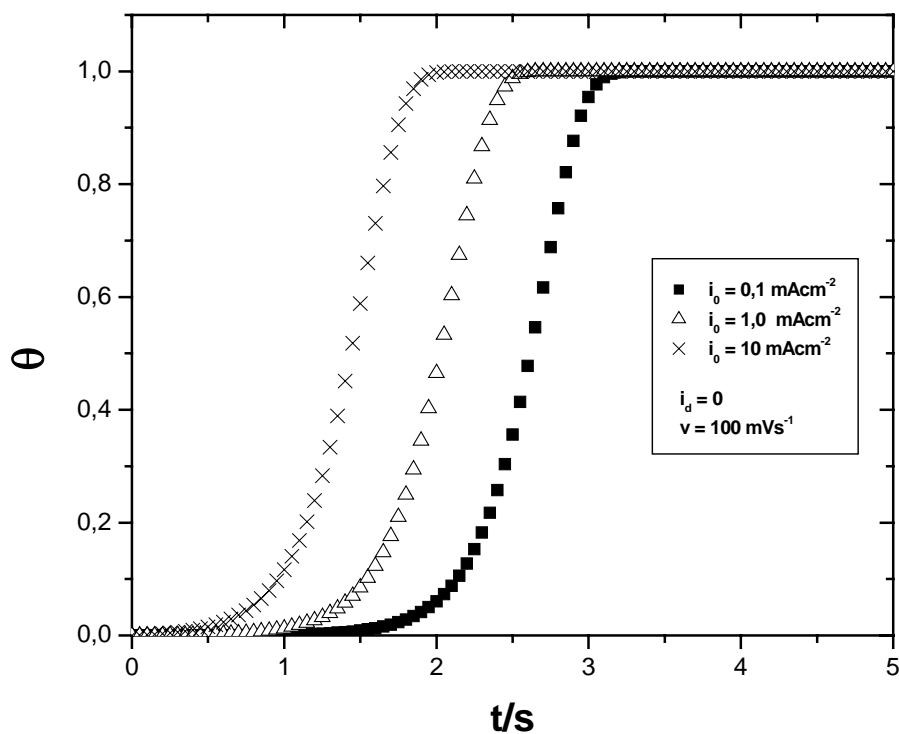


FIGURA 6. Curvas transientes de θ/t construídas a partir de simulações de voltametrias para diferentes valores de i_0 ($0,1 \text{ mA/cm}^2$ (■), 1 mA/cm^2 (△) e 10 mA/cm^2 (×)). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Os valores dos parâmetros são: v de 100 mV/s , i_d igual a zero, α de 1 e T de 298° K .

ANEXO IV

As equações diferenciais do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante são equações diferenciais lineares e não homogêneas e possuem solução analítica. Porém, por ser uma solução com uma expressão relativamente extensa e complicada, optou-se na presente tese utilizar o aplicativo Maple para calcular (analiticamente) os valores de θ_{MO} e θ_M num transiente (nas simulações de saltos potencioestáticos anódicos). A maneira como isto foi realizado com o aplicativo, a solução analítica para um caso particular de valores dos parâmetros e os valores de θ_{MO} e θ_M para este caso particular num determinado tempo t (igual a 1 s) estão neste anexo. Nesta transcrição de como foi realizado um dos cálculos dos transientes do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante, V corresponde ao potencial E , θ_1 a θ_M e θ_2 a θ_{MO} .

```

> restart; infolevel[dsolve]:= 3;
                    infoleveldsolve:=3

> for V from -0.2 to 0.1 by 0.01 do s[V] := dsolve(
{diff(theta1[V](t), t) = (1/0.44E-3) * (1E-3*
exp(39*V)*( 1- theta1[V](t)-theta2[V](t)) - 1E-
3*theta1[V](t) - 1E-3*theta1[V](t)),
diff(theta2[V](t),t) = (1/0.44E-3)*(1E-3*theta1[V](t)
- 1E-3*theta2[V](t)), theta1[V](0) = .1990890244e-5,
theta2[V](0) = 0.0002047835825}, {theta1[V](t),
theta2[V](t)}): assign(s[V]):
theta1[V]:=unapply(theta1[V](t),t):
'theta1[V](1000)'= evalf(theta1[V](1));
theta2[V]:=unapply(theta2[V](t),t):
'theta2[V](1000)' = evalf(theta2[V](1));od;
-> Solving each unknown as a function of the next
ones according to: [theta1[-.2](t), theta2[-.2](t)]
Methods for second order ODEs:
Trying to isolate the derivative d^2Y/dX^2...
Successful isolation of d^2Y/dX^2
--- Trying classification methods ---
trying a quadrature
trying high order exact linear fully integrable
trying differential order: 2; linear nonhomogeneous
with symmetry [0,1]
trying a double symmetry of the form [xi=0, eta=F(x)]
Try solving first the homogeneous part of the ODE
-> Tackling the linear ODE "as given":
    checking if the LODE has constant coefficients
    <- constant coefficients successful
-> Determining now a particular solution to the
non-homogeneous ODE
    trying a rational particular solution
    <- rational particular solution successful
    <- solving first the homogeneous part of the ODE
successful
<- solving first the homogeneous part of the ODE
successful

```

$$\begin{aligned}
s_{-.2} := \{ & \theta 1_{-.2}(t) = \frac{1862431723}{9094633955723} - \frac{2273658489}{4545454546} \\
& e^{\left(\left(-\frac{1363822607}{400000000} + \frac{1}{100000000000\sqrt{12902643314649595395605}} \right) t \right)} \left(- \right. \\
& \frac{2095824210473377398142755863115887}{117344818007994570328372548238797415000000000000} \\
& \left. \sqrt{12902643314649595395605} - \frac{8359072941}{7275707164578400000000000} \right) + \frac{1}{227272727300} \\
& e^{\left(\left(-\frac{1363822607}{400000000} + \frac{1}{100000000000\sqrt{12902643314649595395605}} \right) t \right)} \left(- \right. \\
& \frac{2095824210473377398142755863115887}{117344818007994570328372548238797415000000000000} \\
& \left. \sqrt{12902643314649595395605} - \frac{8359072941}{7275707164578400000000000} \right) \\
& \left. \sqrt{12902643314649595395605} - \frac{2273658489}{4545454546} \right. \\
& e^{\left(\left(-\frac{1363822607}{400000000} - \frac{1}{100000000000\sqrt{12902643314649595395605}} \right) t \right)} \left(- \frac{8359072941}{7275707164578400000000000} + \right. \\
& \frac{2095824210473377398142755863115887}{117344818007994570328372548238797415000000000000} \\
& \left. \sqrt{12902643314649595395605} \right) - \frac{1}{227272727300} \\
& e^{\left(\left(-\frac{1363822607}{400000000} - \frac{1}{100000000000\sqrt{12902643314649595395605}} \right) t \right)} \left(- \frac{8359072941}{7275707164578400000000000} + \right. \\
& \frac{2095824210473377398142755863115887}{117344818007994570328372548238797415000000000000} \\
& \left. \sqrt{12902643314649595395605} \right) \sqrt{12902643314649595395605}, \theta 2_{-.2}(t) = \\
& \frac{1862431723}{9094633955723} + e^{\left(\left(-\frac{1363822607}{400000000} + \frac{1}{100000000000\sqrt{12902643314649595395605}} \right) t \right)} \left(- \right. \\
& \frac{2095824210473377398142755863115887}{117344818007994570328372548238797415000000000000} \\
& \left. \sqrt{12902643314649595395605} - \frac{8359072941}{7275707164578400000000000} \right) + \\
& e^{\left(\left(-\frac{1363822607}{400000000} - \frac{1}{100000000000\sqrt{12902643314649595395605}} \right) t \right)} \left(- \frac{8359072941}{7275707164578400000000000} + \right. \\
& \frac{2095824210473377398142755863115887}{117344818007994570328372548238797415000000000000} \\
& \left. \sqrt{12902643314649595395605} \right) \};
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\theta_{1-.2} := t \rightarrow & \frac{1862431723}{9094633955723} - \frac{2273658489}{4545454546} \\
& e^{\left(\left(-\frac{1363822607}{400000000} + \frac{1}{100000000000} \sqrt{12902643314649595395605} \right) t \right)} \left(- \right. \\
& \frac{2095824210473377398142755863115887}{117344818007994570328372548238797415000000000000} \\
& \left. \sqrt{12902643314649595395605} - \frac{8359072941}{7275707164578400000000000} \right) + \frac{1}{227272727300} \\
& e^{\left(\left(-\frac{1363822607}{400000000} + \frac{1}{100000000000} \sqrt{12902643314649595395605} \right) t \right)} \left(- \right. \\
& \frac{2095824210473377398142755863115887}{117344818007994570328372548238797415000000000000} \\
& \left. \sqrt{12902643314649595395605} - \frac{8359072941}{7275707164578400000000000} \right) \\
& \sqrt{12902643314649595395605} - \frac{2273658489}{4545454546} \\
& e^{\left(\left(-\frac{1363822607}{400000000} - \frac{1}{100000000000} \sqrt{12902643314649595395605} \right) t \right)} \left(- \frac{8359072941}{7275707164578400000000000} + \right. \\
& \frac{2095824210473377398142755863115887}{117344818007994570328372548238797415000000000000} \\
& \left. \sqrt{12902643314649595395605} \right) - \frac{1}{227272727300} \\
& e^{\left(\left(-\frac{1363822607}{400000000} - \frac{1}{100000000000} \sqrt{12902643314649595395605} \right) t \right)} \left(- \frac{8359072941}{7275707164578400000000000} + \right. \\
& \frac{2095824210473377398142755863115887}{117344818007994570328372548238797415000000000000} \\
& \left. \sqrt{12902643314649595395605} \right) \sqrt{12902643314649595395605}
\end{aligned}$$

$$\theta_{1v}(1000) = .0002026385420$$

$$\begin{aligned}
\theta_{2-.2} := t \rightarrow & \frac{1862431723}{9094633955723} + e^{\left(\left(-\frac{1363822607}{400000000} + \frac{1}{100000000000} \sqrt{12902643314649595395605} \right) t \right)} \left(- \right. \\
& \frac{2095824210473377398142755863115887}{117344818007994570328372548238797415000000000000} \\
& \left. \sqrt{12902643314649595395605} - \frac{8359072941}{7275707164578400000000000} \right) + \\
& e^{\left(\left(-\frac{1363822607}{400000000} - \frac{1}{100000000000} \sqrt{12902643314649595395605} \right) t \right)} \left(- \frac{8359072941}{7275707164578400000000000} + \right. \\
& \frac{2095824210473377398142755863115887}{117344818007994570328372548238797415000000000000} \\
& \left. \sqrt{12902643314649595395605} \right)
\end{aligned}$$

$$\theta_{2_v}(1000) = .0001860541768$$

ANEXO V

Curvas de densidade de corrente/potencial, simuladas para o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, apresentando oscilações e uma descontinuidade. As oscilações e a descontinuidade nestas curvas de densidade são "artefatos do cálculo", no caso, um erro devido ao aplicativo utilizado para construir estas curvas – ORIGIN 4.0 – a partir da EQUAÇÃO (2.4.1). Ambas as curvas são construídas os mesmo valores de i_0 e i_d , porém o número de pontos utilizados para calcular cada uma das curvas é distinto.

2.4. O PROBLEMA DE RESULTADOS DE SIMULAÇÕES DEVIDO A ARTEFATOS DE CÁLCULO.

Na presente tese, o estudo dos processos de oxidação de eletrodos metálicos com formação de filmes envolveu a busca da ocorrência de picos e descontinuidades nas curvas de densidade de corrente/potencial dos modelos estudados através de simulações. Também nesta busca foi verificado se outros tipos de comportamentos nas curvas de densidade de corrente/potencial - tais como oscilações - poderiam aparecer. O problema que aqui aparece é saber se estes comportamentos - caso ocorram - são próprios do sistema ou se são artefatos do cálculo. Para resolver isto, é preciso ter a descrição da topologia do espaço das fases do modelo estudado em questão e saber como tal topologia determina o comportamento das curvas de densidade de corrente/potencial. Um exemplo disto foi verificado nas simulações das curvas de densidade de corrente/potencial do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante - o qual será apresentado no capítulo 3, na seção 3.1. Como no espaço das fases deste modelo, para qualquer intervalo do espaço dos parâmetros considerado em tal modelo, há sempre um único ponto fixo, não é esperado a ocorrência de descontinuidades ou oscilações nas curvas estacionárias de densidade de corrente/potencial deste modelo (construídas a partir das EQUAÇÕES (3.1.3), (3.1.4) e (4.4.1)). Estas, na verdade, só poderiam aparecer em curvas transientes de densidade de corrente/potencial, mais especificamente para longos transientes - como foi visto nas curvas transientes de densidade de corrente/potencial de outros modelos nas seções 5.3.1 e 5.3.2, a ocorrência de descontinuidades para longos transientes. Assim, concluiu-se que as oscilações e a descontinuidade nestas curvas de densidade eram, na verdade, "artefatos do cálculo", no caso, um erro devido ao aplicativo utilizado para construir estas curvas. Dependendo da expressão utilizada para construir tais curvas (obtidas a partir das EQUAÇÕES (3.1.3), (3.1.4) e (4.4.1)), o aplicativo (ORIGIN 4.0) levará a curva de densidade de corrente a ter oscilações e uma descontinuidade, como pode ser verificado na curva de densidade de corrente/potencial representada nas FIGURAS 1, 2 e 3. Estas curvas foram construídas a partir da seguinte expressão:

$$\langle i \rangle_s = i_0 e^{\alpha f E} \left(1 - \frac{i_0 e^{\alpha f E}}{i_0 e^{\alpha f E} + i_d} \right), \quad (1)$$

onde $\langle i \rangle_s$ é a densidade de corrente de oxidação e E o potencial. A presença da subtração $\left(1 - \frac{i_0 e^{\alpha f E}}{i_0 e^{\alpha f E} + i_d} \right)$ é que leva à ocorrência das oscilações e da descontinuidade, pois este termo (que toma valores próximos de zero para altos valores de potencial e devido ao erro de truncamento por ter um certo número de

algarismos significativos definido pelo aplicativo) assume valores que estão um pouco acima ou um pouco abaixo do valor anterior, conforme aumenta o potencial, e, quando multiplicados pelo termo $i_0 e^{\alpha f E}$ leva às oscilações

verificadas nas FIGURA 1, 2 e 3. Quando o termo $\left(1 - \frac{i_0 e^{\alpha f E}}{i_0 e^{\alpha f E} + i_d}\right)$ iguala-se

a zero, a curva de densidade de corrente/potencial cai abruptamente a zero e, por isso, ocorre a descontinuidade nesta curva. Quando a curva de densidade de corrente/potencial é construída a partir da EQUAÇÃO (4.4.2):

$$\langle i \rangle_s = \left(\frac{i_0 e^{\alpha f E}}{i_0 e^{\alpha f E} + i_d} \right) i_d, \quad (4.4.2)$$

que é equivalente à EQUAÇÃO (1) e que não possui um termo envolvendo a

subtração $\left(1 - \frac{i_0 e^{\alpha f E}}{i_0 e^{\alpha f E} + i_d}\right)$, as oscilações e a descontinuidade não aparecem

nas curvas de densidade de corrente do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante, mostrando que de fato tais comportamentos eram artefatos do cálculo. Por outro lado, o aparecimento das oscilações (pode verificar-se) depende do número de algarismos significativos utilizados no algoritmo. O maior número de pontos utilizados para construir as curvas de $\langle i \rangle/E$ também influencia na oscilação, pois ela aumenta como se pode ver nas FIGURAS 2 e 3.

Desta forma, neste exemplo, fica claro o problema de se ter cuidado com os resultados de simulações e como o conhecimento da topologia do espaço das fases, para cada intervalo do espaço dos parâmetros do modelo em questão, permite evitar problemas com artefatos de cálculo que podem levar a enganos em relação aos comportamentos que um modelo pode apresentar.

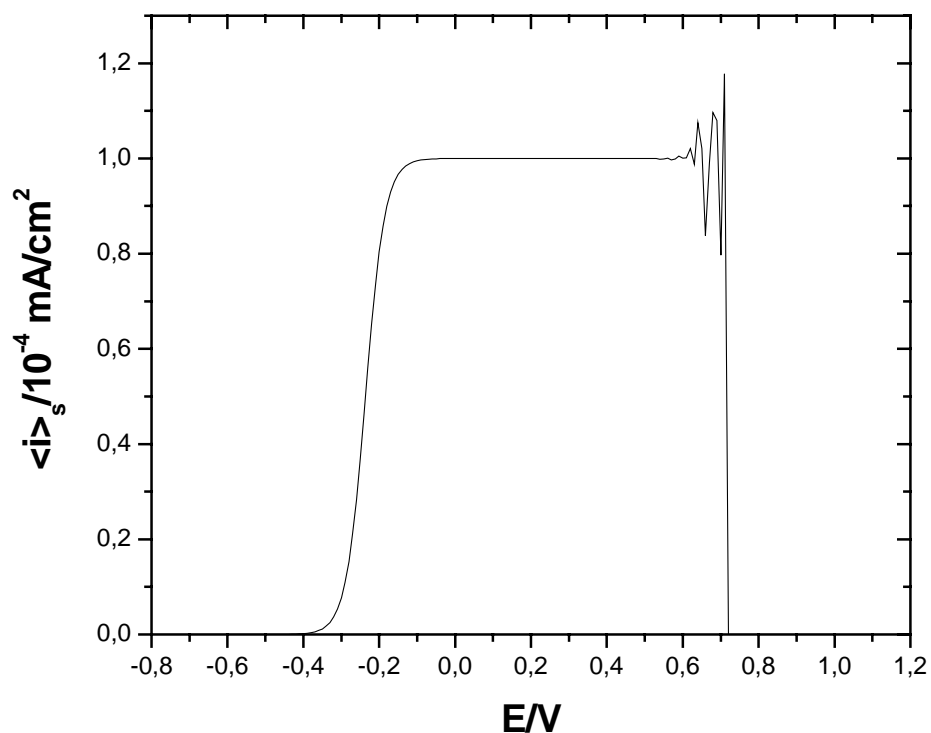


FIGURA 1. Curva estacionária de densidade de corrente/potencial, $\langle i \rangle_s/E$, construída a partir da EQUAÇÃO (1). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, $i_d = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0,44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$.

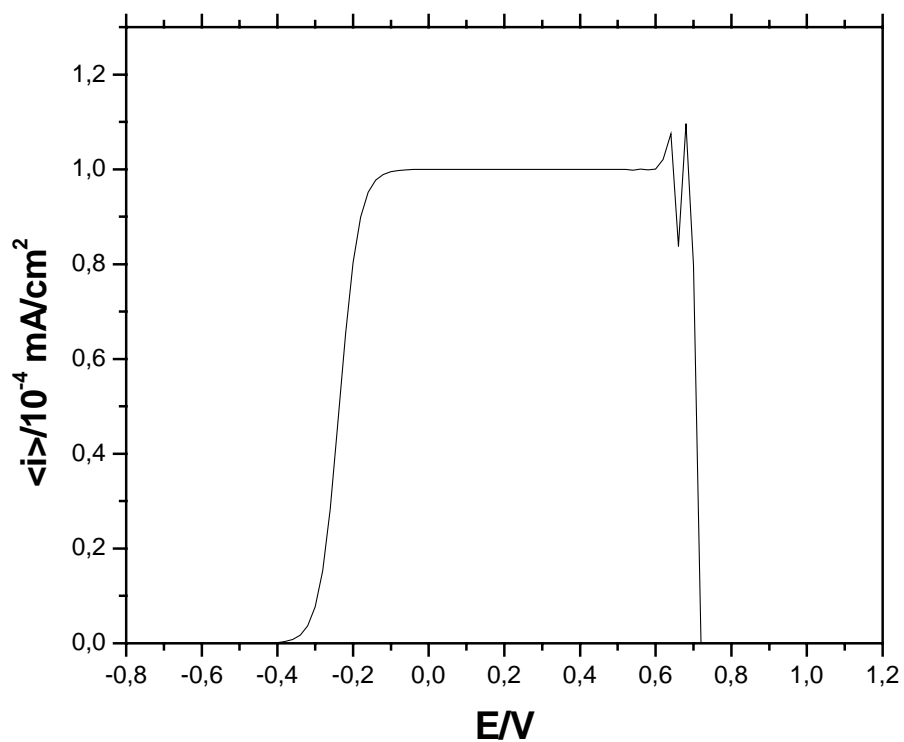


FIGURA 2. Curva estacionária de densidade de corrente/potencial, $\langle i \rangle_s/E$, construída a partir da EQUAÇÃO (1). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: i_0 de 1 mA/cm^2 , i_d 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K . Nesta simulação foram utilizados 501 pontos.

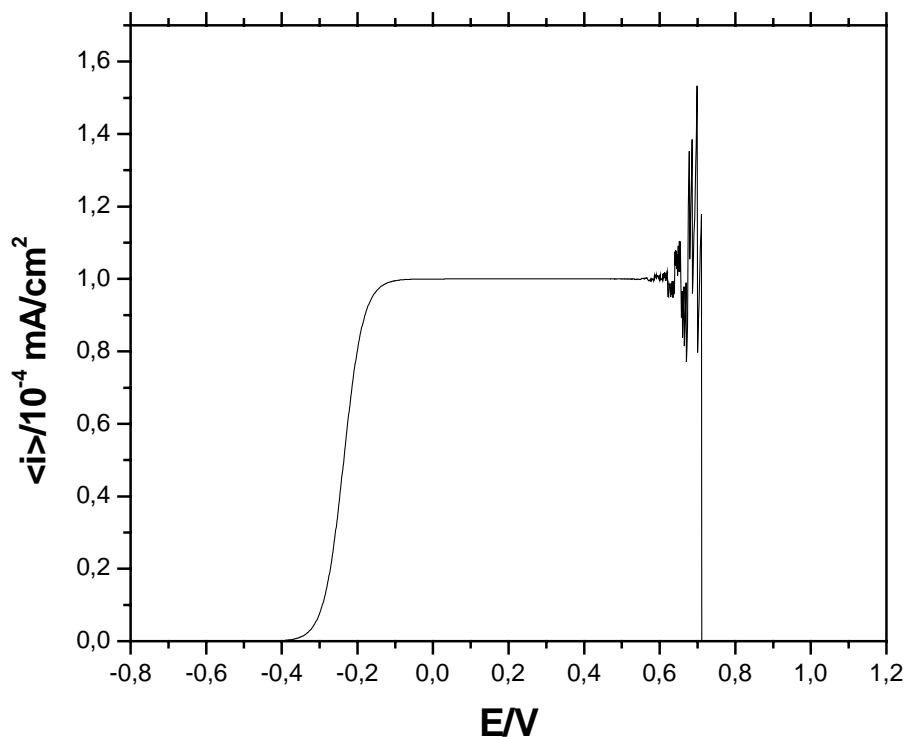


FIGURA 3. Curva estacionária de densidade de corrente/potencial, $\langle i \rangle_s/E$, construída a partir da EQUAÇÃO (1). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução constante. Parâmetros: i_0 de 1 mA/cm^2 , i_d 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K . Nesta simulação foram utilizados 10001 pontos.

ANEXO VI

Aqui estão algumas curvas transientes de $\langle i \rangle/E$, $\langle i \rangle/t$, $\langle i_d \rangle/t$ e grau de recobrimento/tempo dos modelos estudados, simuladas no desenvolvimento da presente tese. Entre elas estão curvas de $\langle i \rangle/E$, $\langle i \rangle/t$ e grau de recobrimento/tempo simuladas com o modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante em que ou considera-se a etapa elementar de formação de óxido dependente do potencial – com i_p dependente do potencial, $i_p(E)$.

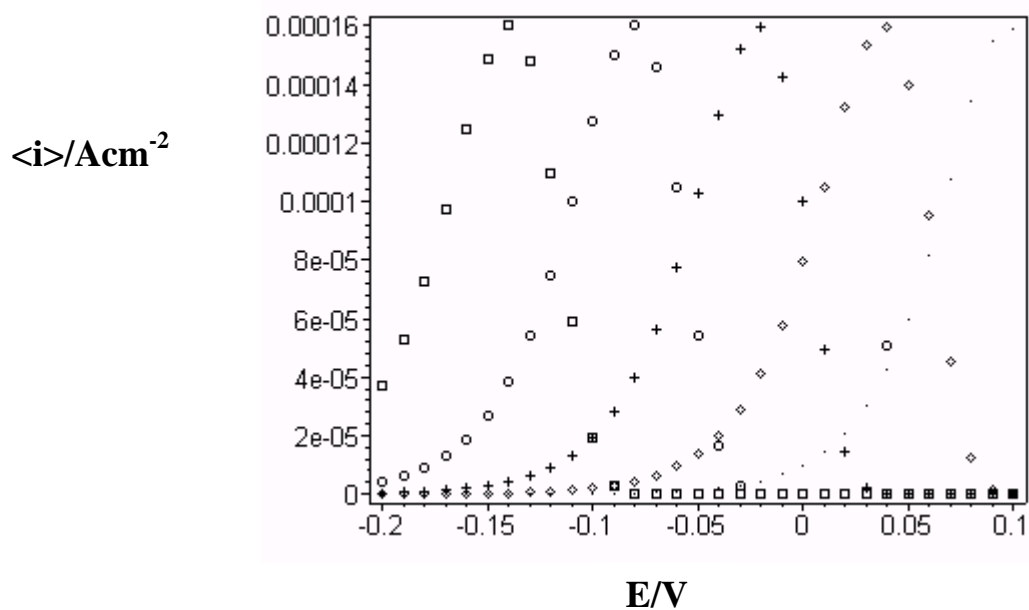


FIGURA 1. Curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ para diferentes valores de $i_{\text{ox},0}$ (100 mA/cm² (□), 10 mA/cm² (○), 1 mA/cm² (+), 0,1 mA/cm² (◇) e 0,01 mA/cm² (·)), analiticamente calculadas. O tempo de medida t é a igual a 1 s. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: i_p de 1 mA/cm², $i_{d,M}$ 10⁻⁴ mA/cm², $i_{d,MO}$ 10⁻⁴ mA/cm², α de 1,0, q_f de 0,44 mC/cm² e T de 298° K.

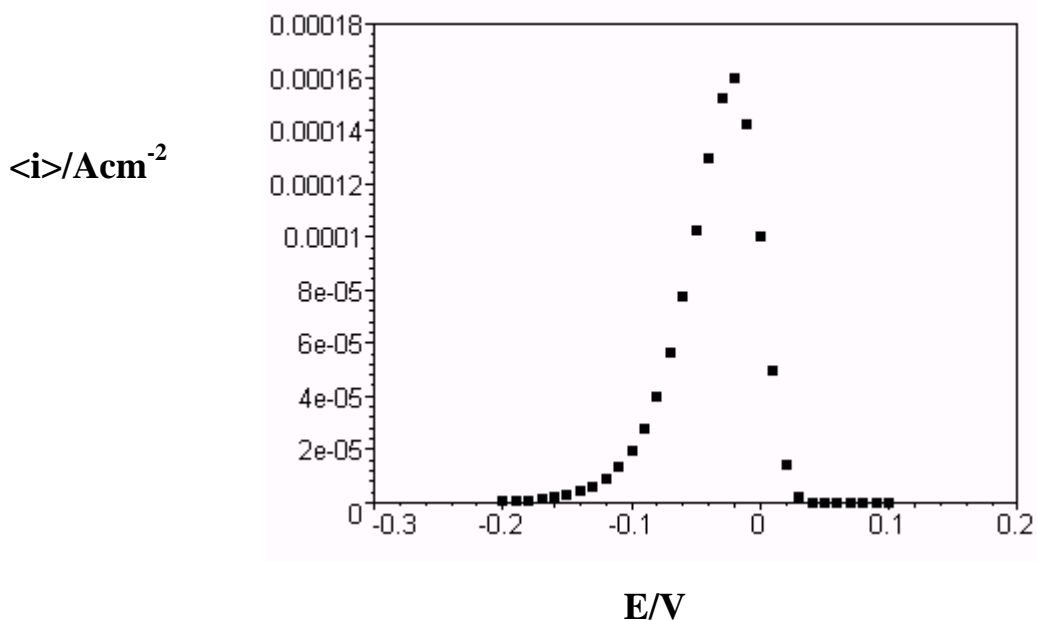


FIGURA 2. Curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ para diferentes valores de i_p (100 mA/cm^2 (\square), 10 mA/cm^2 (\circ), 1 mA/cm^2 ($+$), $0,1 \text{ mA/cm}^2$ (\diamond) e $0,01 \text{ mA/cm}^2$ (\cdot)), analiticamente calculadas. O tempo de medida t é a igual a 1 s. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{\text{ox},0}$ de 1 mA/cm^2 , $i_{\text{d},M}$ 10^{-4} mA/cm^2 , $i_{\text{d},MO}$ 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

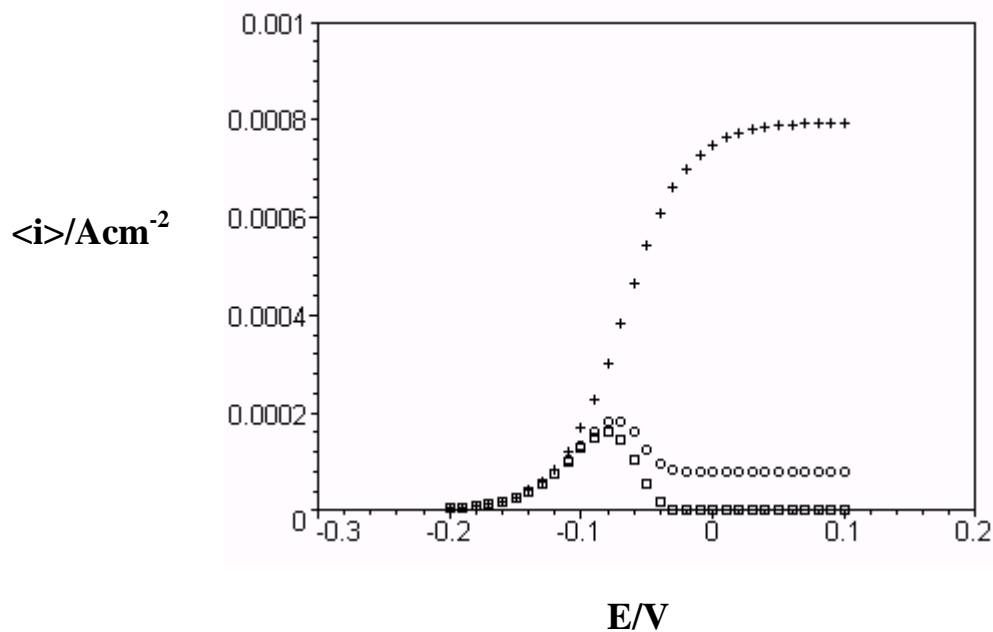


FIGURA 3. Curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ para diferentes valores de $i_{d,M}$ (10^{-4} mA/cm² (□), 1 mA/cm² (○), 0,1 mA/cm² (+)), analiticamente calculadas. O tempo de medida t é a igual a 1 s. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de 1 mA/cm², i_p de 1 mA/cm², $i_{d,MO}$ de 10^{-4} mA/cm², α de 1,0, q_f de 0,44 mC/cm² e T de 298° K.

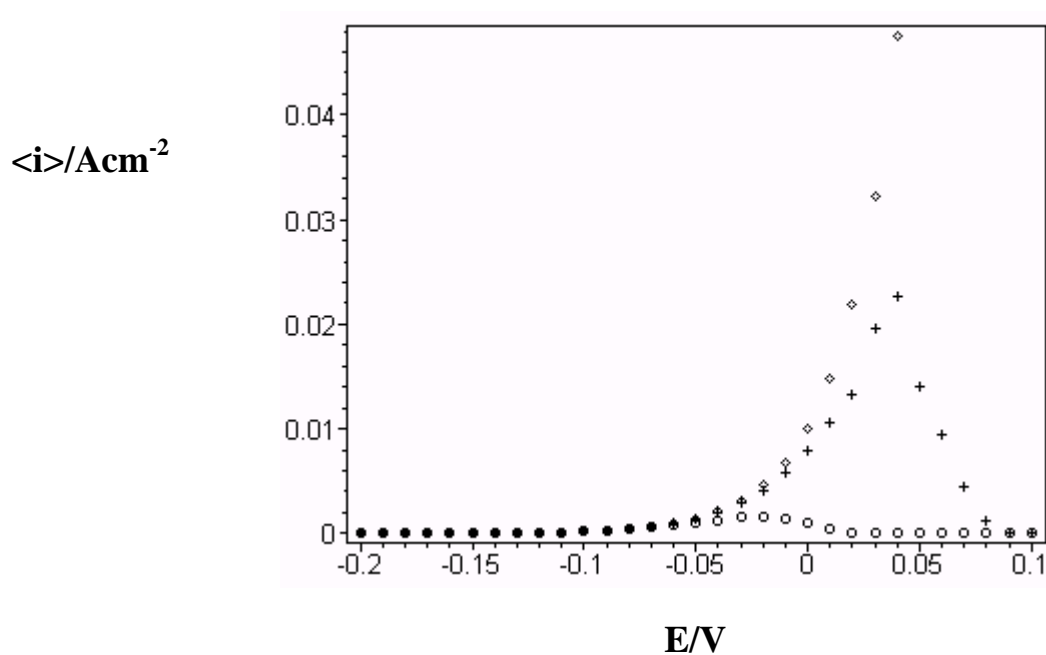


FIGURA 4. Curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ para diferentes tempos de medida t (0 s (\diamond), 0,01 s (+) e 0,1 s (\circ)), analiticamente calculadas. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{\text{ox},0}$ de 10 mA/cm^2 , i_p de $0,1 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,M}$ de 10^{-4} mA/cm^2 , $i_{d,MO}$ de 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

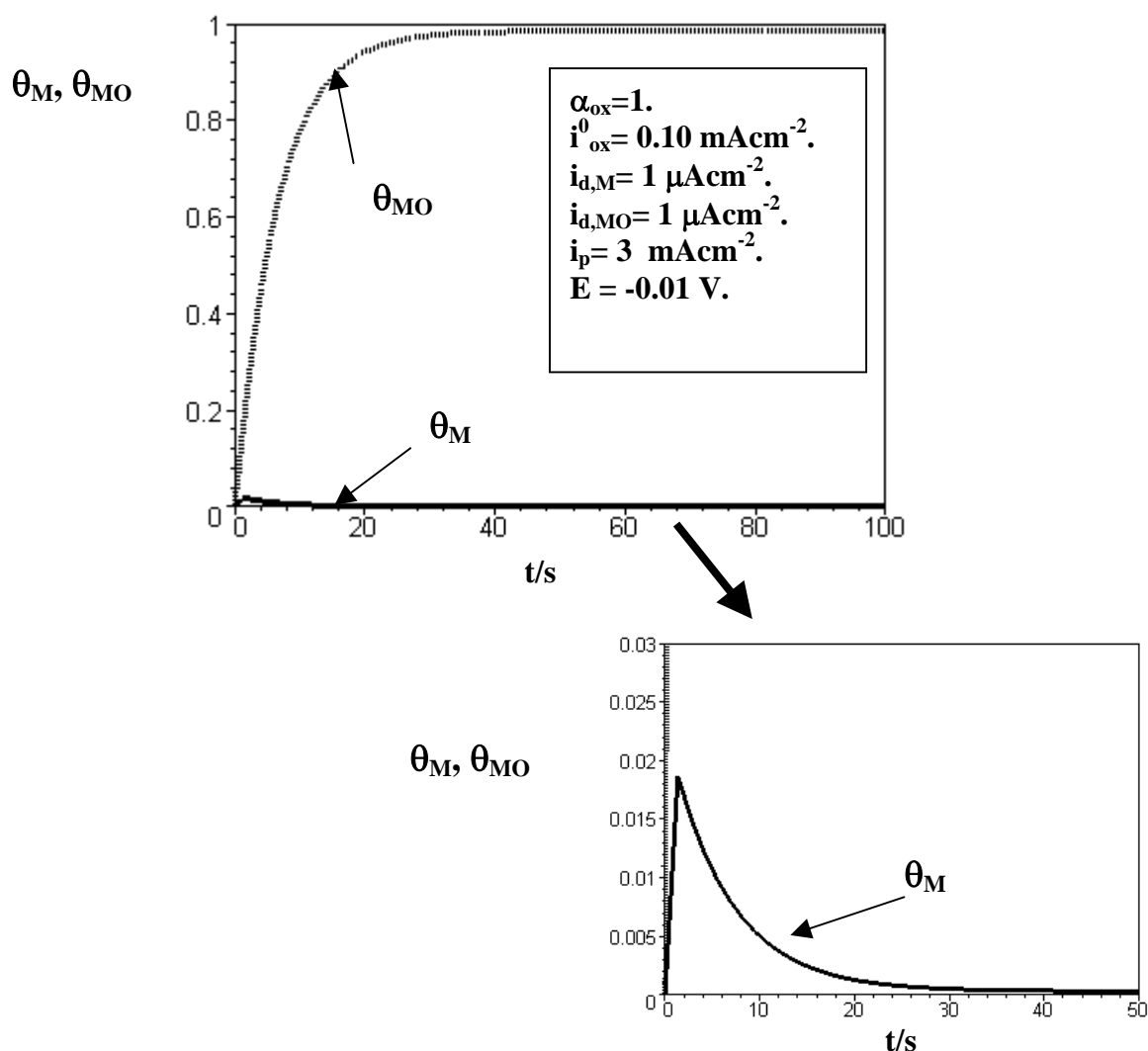


FIGURA 5. Curvas transientes de θ_{MO}/t e θ_M/t , resultantes da simulação de um salto potencioestático anódico desde um potencial inicial de $-\infty$ ao potencial de $-0,01 \text{ V}$, com $\theta_{M,i}$ e $\theta_{MO,i}$ iguais a zero. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de $0,1 \text{ mA/cm}^2$, i_p de 3 mA/cm^2 , $i_{d,M}$ de 10^{-3} mA/cm^2 , $i_{d,MO}$ de 10^{-3} mA/cm^2 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K . Curva de θ_M/t está ampliada.

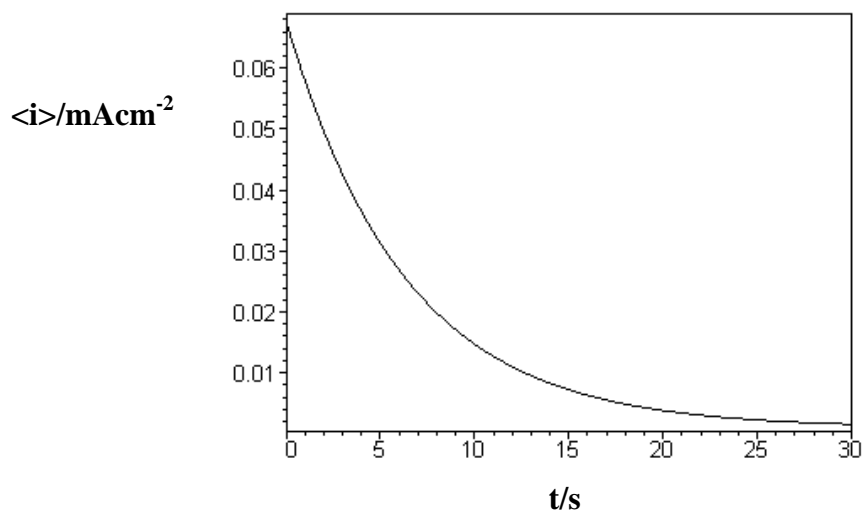


FIGURA 6. Curva transiente de $\langle i \rangle/t$, resultante da simulação de um salto potencioestático anódico desde um potencial inicial de $-\infty$ ao potencial de $-0,01$ V, com $\theta_{M,i}$ e $\theta_{MO,i}$ iguais a zero. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de $0,1 \text{ mA/cm}^2$, i_p de 3 mA/cm^2 , $i_{d,M}$ de 10^{-3} mA/cm^2 , $i_{d,MO}$ de 10^{-3} mA/cm^2 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

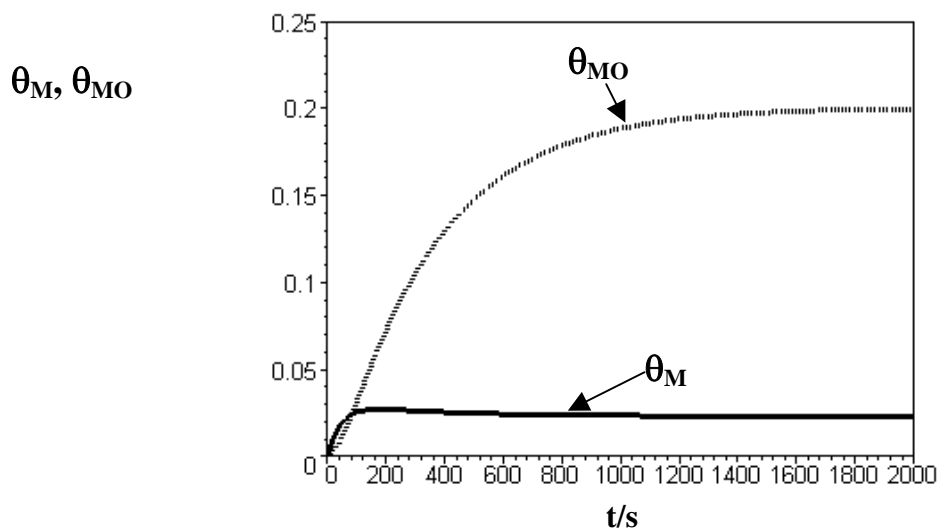


FIGURA 7. Curvas transientes de θ_{MO}/t e θ_M/t , resultantes da simulação de um salto potencioestático anódico desde um potencial inicial de $-\infty$ ao potencial de $-0,15$ V, com $\theta_{M,i}$ e $\theta_{MO,i}$ iguais a zero. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de $0,1$ mA/cm², $i_{p,0}$ de 3 mA/cm², $i_{d,M}$ de 10^{-3} mA/cm², $i_{d,MO}$ de 10^{-3} mA/cm², α de $1,0$, q_f de $0,44$ mC/cm² e T de 298° K. Nesta simulação foi considerado que a etapa elementar de formação do óxido é dependente do potencial (i_p é função do potencial E).

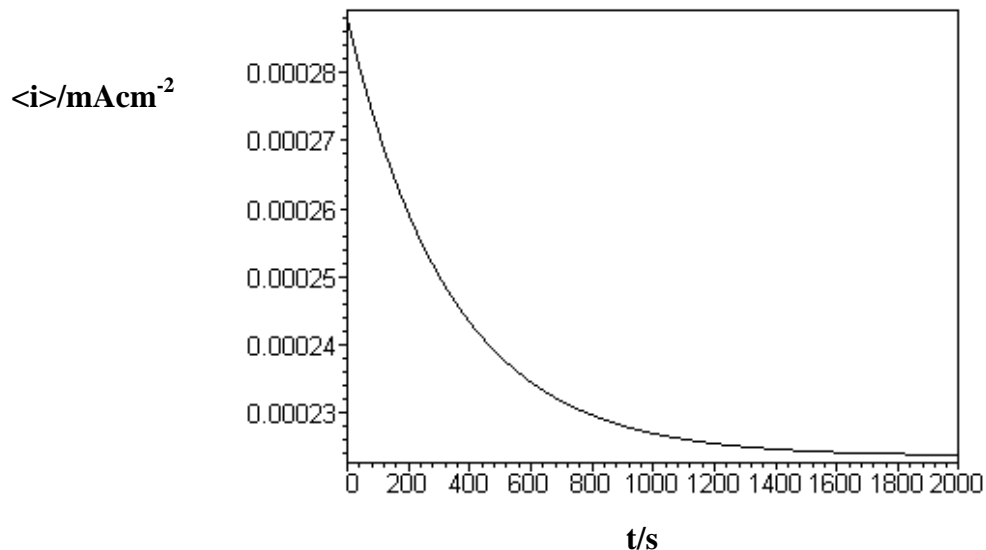


FIGURA 8. Curva transiente de $\langle i \rangle / t$, resultantes da simulação de um salto potencioestático anódico desde um potencial inicial de $-\infty$ ao potencial de $-0,15$ V, com $\theta_{M,i}$ e $\theta_{MO,i}$ iguais a zero. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de $0,1 \text{ mA/cm}^2$, $i_{p,0}$ de 3 mA/cm^2 , $i_{d,M}$ de 10^{-3} mA/cm^2 , $i_{d,MO}$ de 10^{-3} mA/cm^2 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K . Nesta simulação foi considerado que a etapa elementar de formação do óxido é dependente do potencial (i_p é função do potencial E).

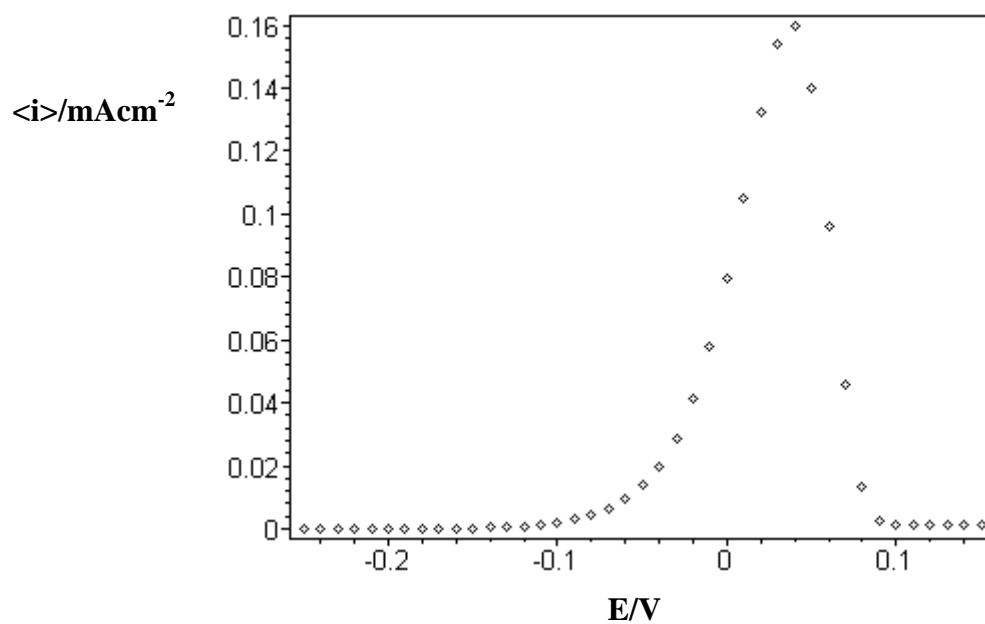


FIGURA 9. Curva transiente de $\langle i \rangle / E$, resultante das simulações de saltos potencioestáticos anódicos, analiticamente calculada. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Nestas simulações foi considerado que a etapa elementar de formação do óxido é dependente do potencial (i_p é função do potencial E).

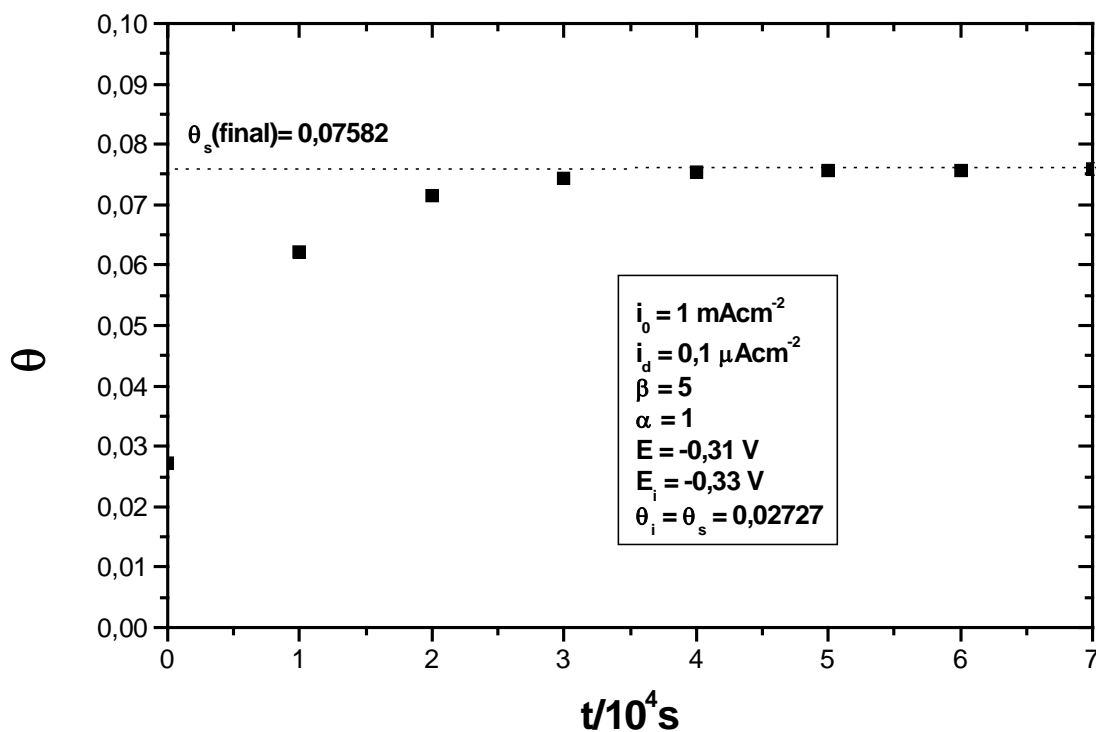


FIGURA 10. Curva transiente de θ/t , resultante da simulação de um salto potencioestático anódico desde um potencial inicial de $-0,33 \text{ V}$ ao potencial de $-0,31 \text{ V}$, com θ igual a $0,02727$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: i_0 de 1 mA/cm^2 , $i_{d,0}$ de $0,1 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$, β de 5 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

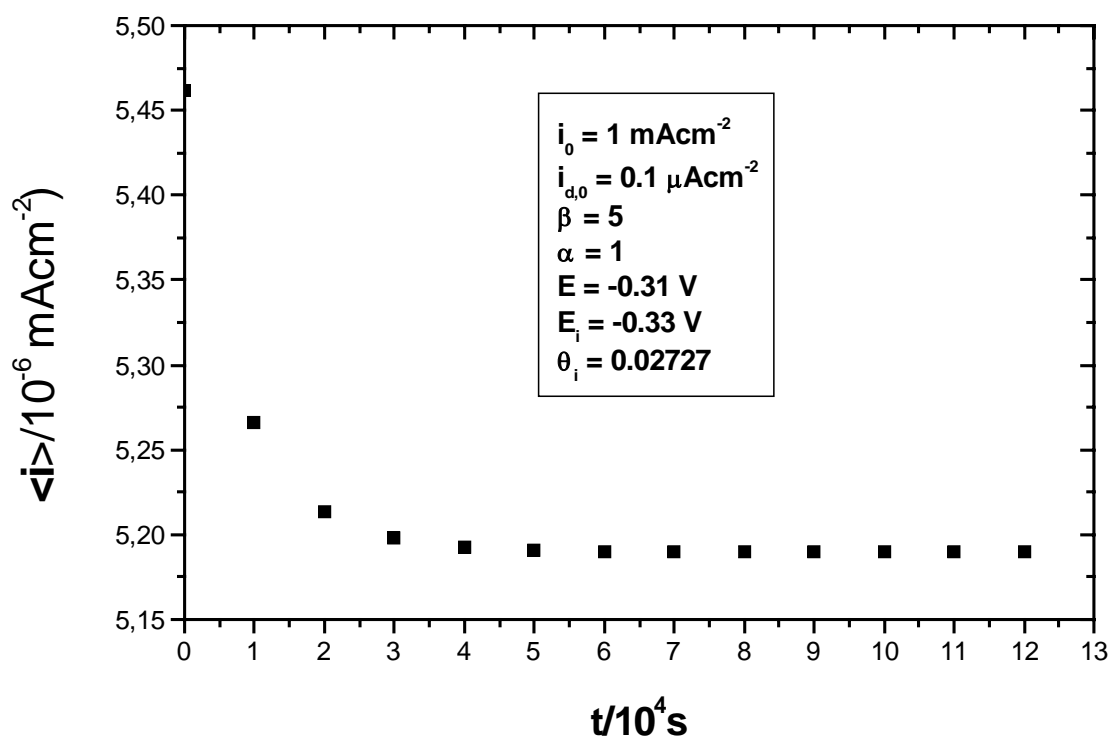


FIGURA 11. Curva transiente de $\langle i \rangle / t$, resultante da simulação de um salto potencioestático anódico desde um potencial inicial de $-0,33 \text{ V}$ ao potencial de $-0,31 \text{ V}$, com θ igual a $0,02727$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: i_0 de 1 mA/cm^2 , $i_{d,0}$ de $0,1 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$, β de 5 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

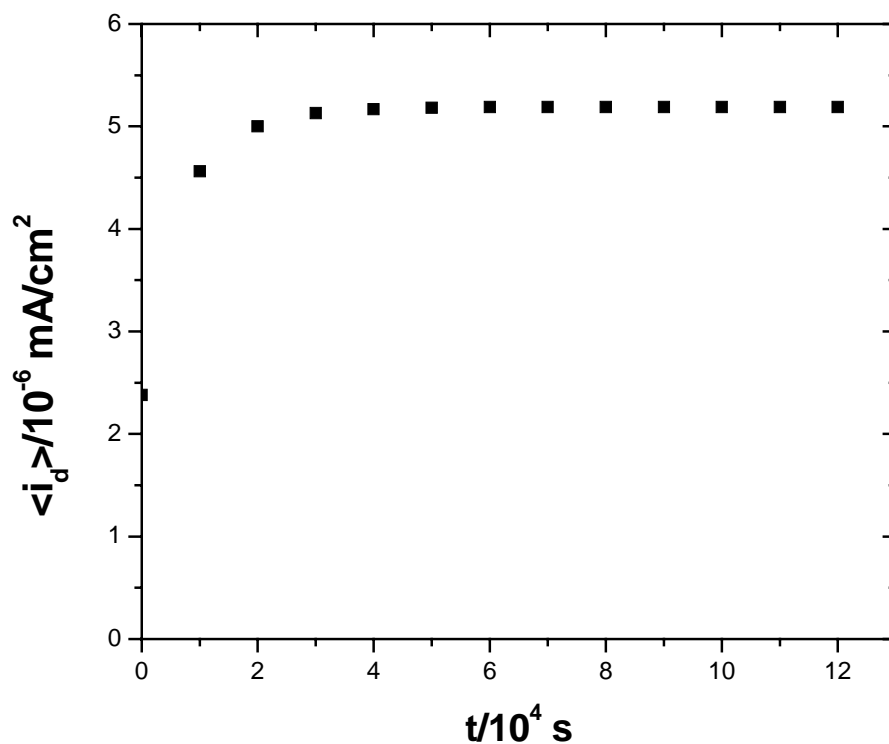


FIGURA 12. Curva transiente de $\langle i_d \rangle / t$, resultante da simulação de um salto potencioestático anódico desde um potencial inicial de $-0,33 \text{ V}$ ao potencial de $-0,31 \text{ V}$, com θ igual a $0,02727$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: i_0 de 1 mA/cm^2 , $i_{d,0}$ de $0,1 \mu\text{A/cm}^2$, β de 5 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

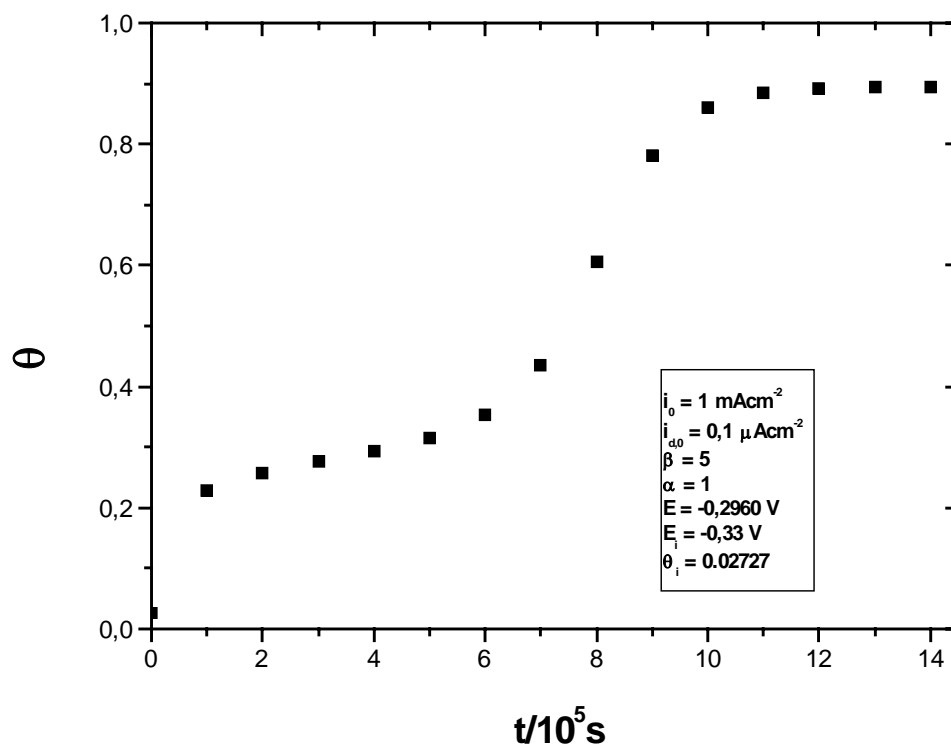


FIGURA 13. Curva transiente de θ/t , resultante da simulação de um salto potencioestático anódico desde um potencial inicial de $-0,33 \text{ V}$ ao potencial de $-0,2960 \text{ V}$, com θ igual a $0,02727$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: i_0 de 1 mA/cm^2 , $i_{d,0}$ de $0,1 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$, β de 5 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

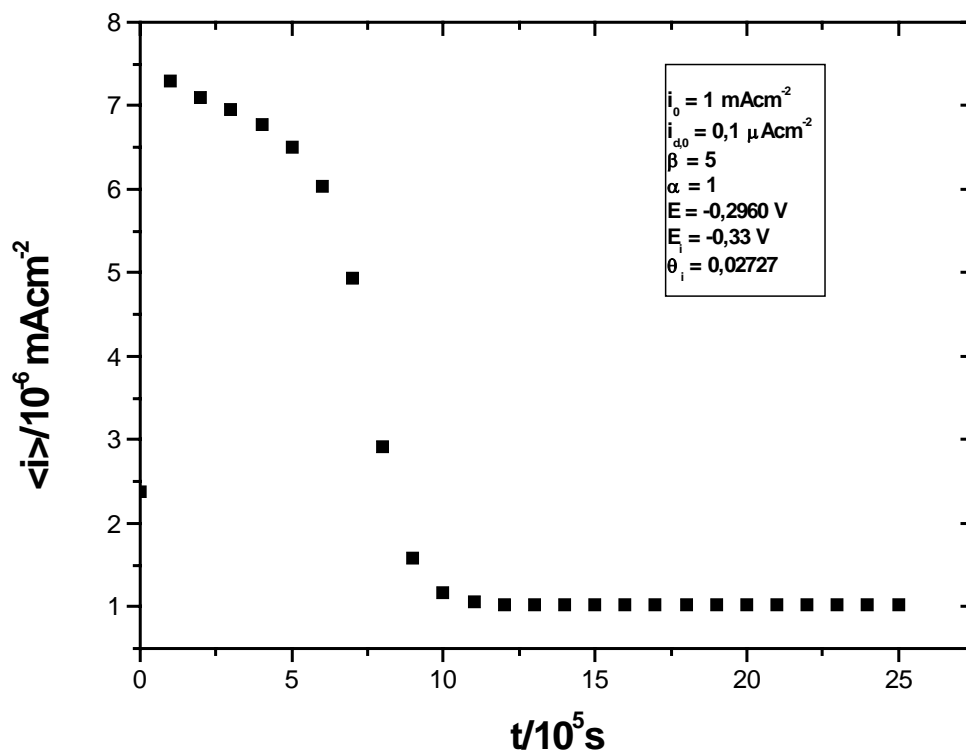


FIGURA 14. Curva transiente de $\langle i_d \rangle / t$, resultante da simulação de um salto potencioestático anódico desde um potencial inicial de $-0,33 \text{ V}$ ao potencial de $-0,2960 \text{ V}$, com θ igual a $0,02727$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: i_0 de 1 mA/cm^2 , $i_{d,0}$ de $0,1 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$, β de 5 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

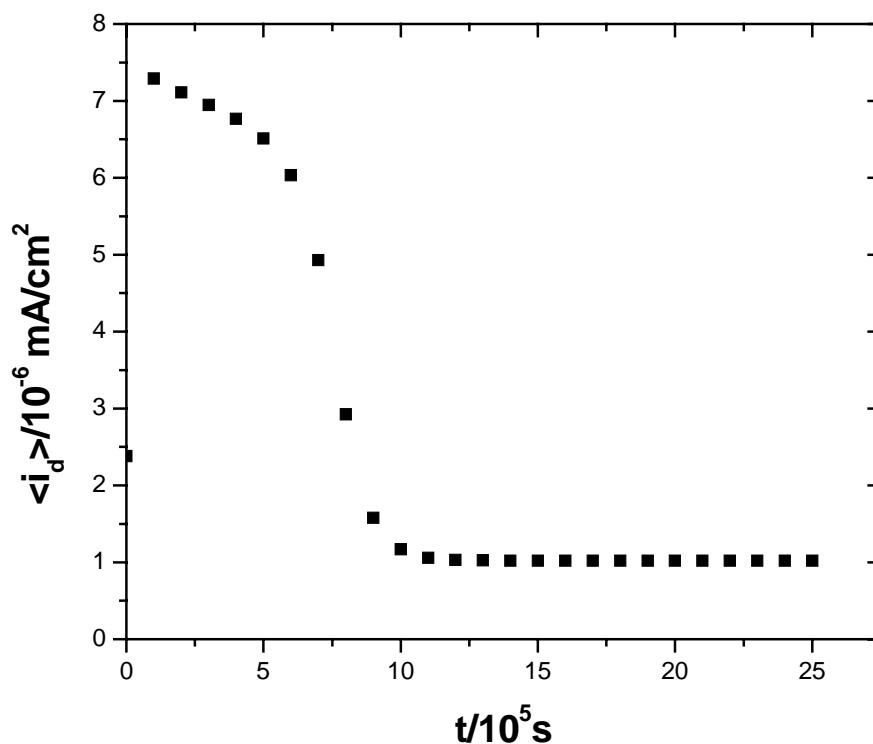


FIGURA 15. Curva transiente de $\langle i_d \rangle / t$, resultante da simulação de um salto potencioestático anódico desde um potencial inicial de $-0,33$ V ao potencial de $-0,2960$ V, com θ igual a $0,02727$. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Parâmetros: i_0 de 1 mA/cm 2 , $i_{d,0}$ de $0,1$ μ A/cm 2 , β de 5 , α de $1,0$, q_f de $0,44$ mC/cm 2 e T de 298° K.

ANEXO VII

Aqui estão curvas estacionárias de θ_{MO}/E , θ_M/E e $\langle i \rangle/E$ (do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante) simuladas para verificar o efeito da variação dos valores de $i_{ox,0}$ e $i_{d,M}$ (mantendo os demais parâmetros fixos). Entre estas curvas de θ_{MO}/E , θ_M/E e $\langle i \rangle/E$ (do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante) estão aquelas em que ou considera-se a etapa elementar de formação do óxido dependente do potencial – com i_p dependente do potencial, $i_p(E)$ (ou considera-se a etapa elementar de dissolução do intermediário $M^{2+}_{(ads)}$ dependente do potencial) com $i_{d,M}$ dependente do potencial, $i_{d,M}(E)$.

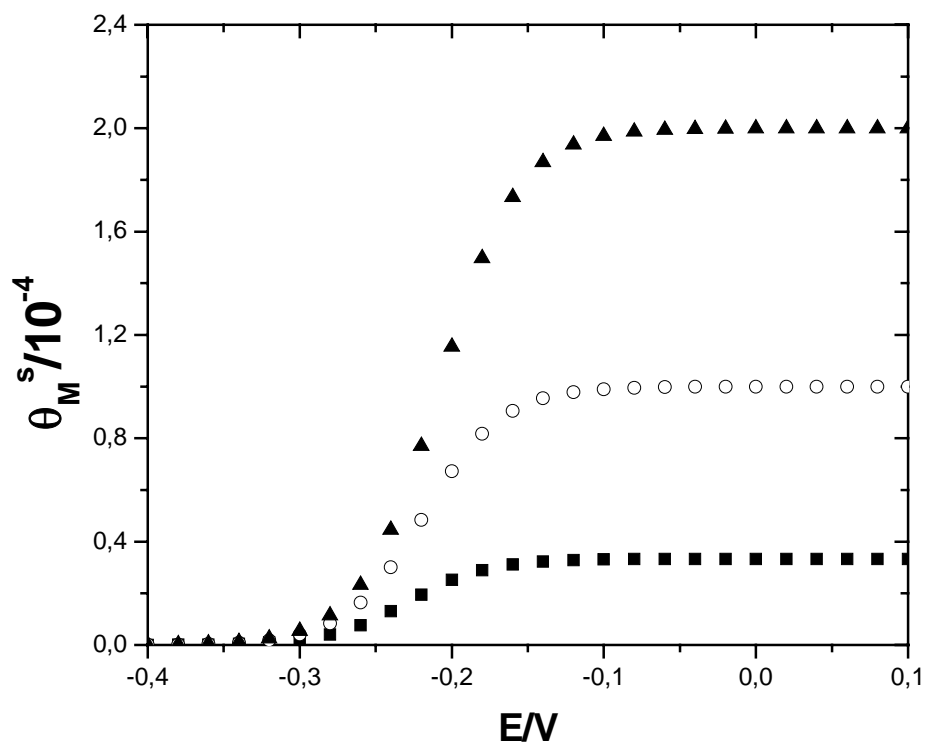


FIGURA 1. Curvas estacionárias de θ_M/E , analiticamente calculadas, para diferentes valores de i_p : $0,5 \text{ mA/cm}^2$ (▲), 1 mA/cm^2 (○) e 3 mA/cm^2 (■). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de 1 mA/cm^2 , $i_{d,M}$ 1 mA/cm^2 , $i_{d,MO}$ 10^{-4} mA/cm^2 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

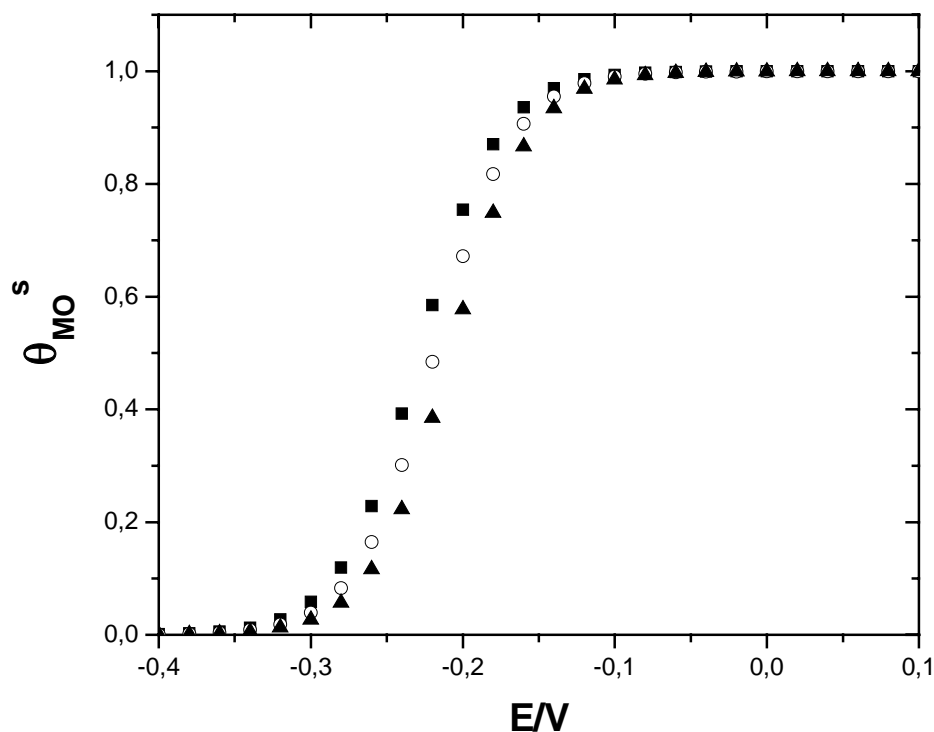


FIGURA 2. Curvas estacionárias de θ_{MO}/E , analiticamente calculadas, para diferentes valores de i_p : 0,5 mA/cm² (\blacktriangle), 1 mA/cm² (O) e 3 mA/cm² (\blacksquare). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de 1 mA/cm², $i_{d,M}$ 1 mA/cm², $i_{d,MO}$ 10⁻⁴ mA/cm², α de 1,0, q_f de 0,44 mC/cm² e T de 298° K.

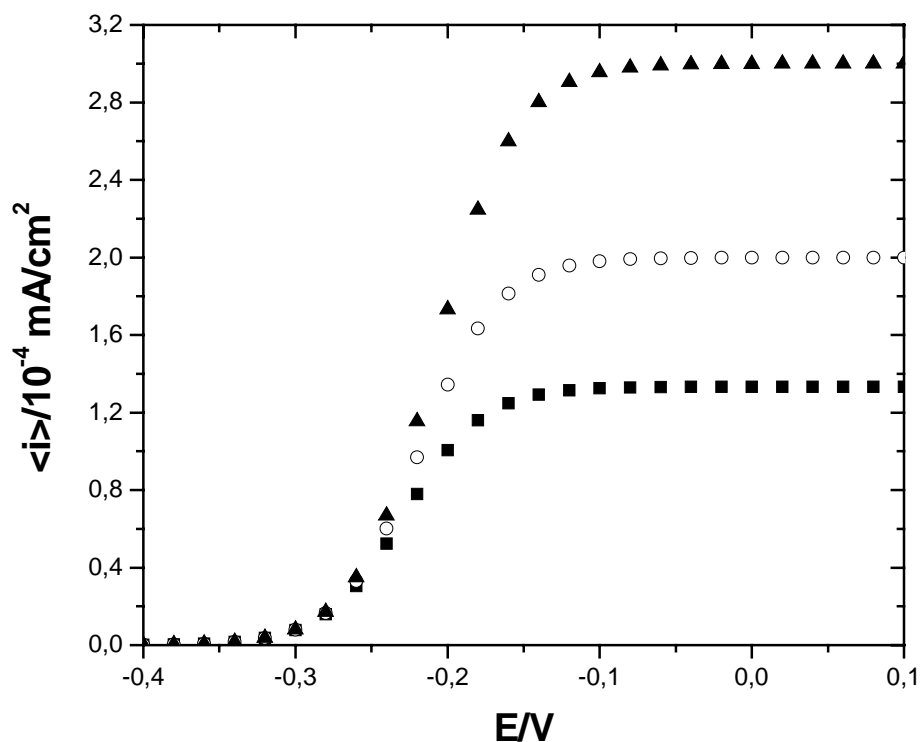


FIGURA 3. Curvas estacionárias de $\langle i \rangle / E$, analiticamente calculadas, para diferentes valores de i_p : $0,5 \text{ mA/cm}^2$ (▲), 1 mA/cm^2 (○) e 3 mA/cm^2 (■). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de 1 mA/cm^2 , $i_{d,M}$ 1 mA/cm^2 , $i_{d,MO}$ 10^{-4} mA/cm^2 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

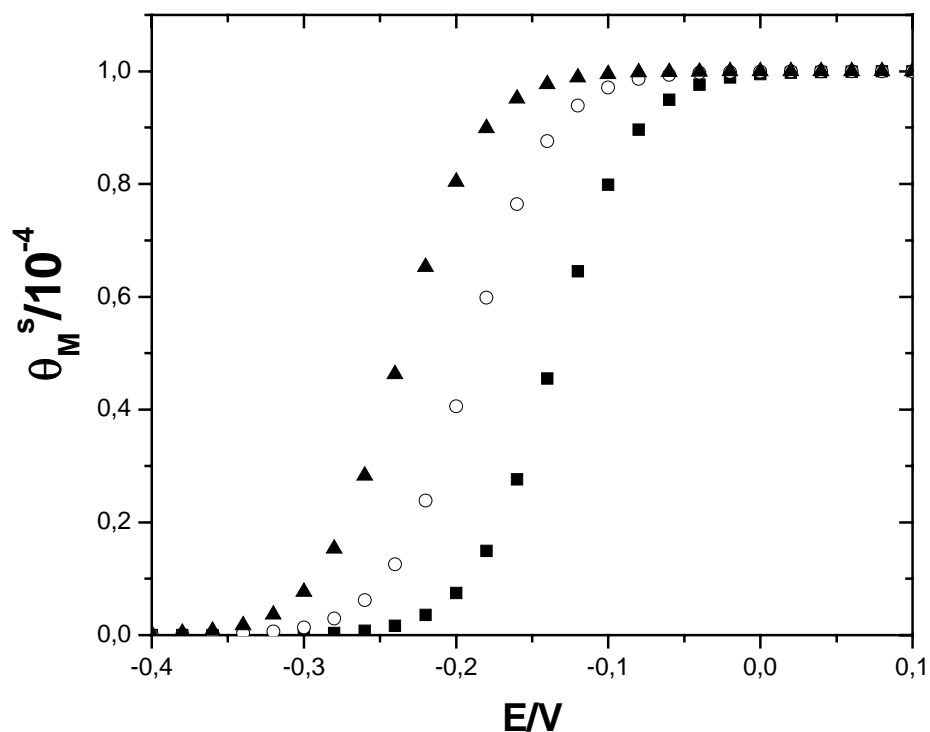


FIGURA 4. Curvas estacionárias de θ_M/E , analiticamente calculadas, para diferentes valores de $i_{d,M}$: 10^{-4} mA/cm^2 (\blacktriangle), 5 mA/cm^2 (\circ) e 50 mA/cm^2 (\blacksquare). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de 1 mA/cm^2 , i_p 1 mA/cm^2 , $i_{d,MO}$ 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

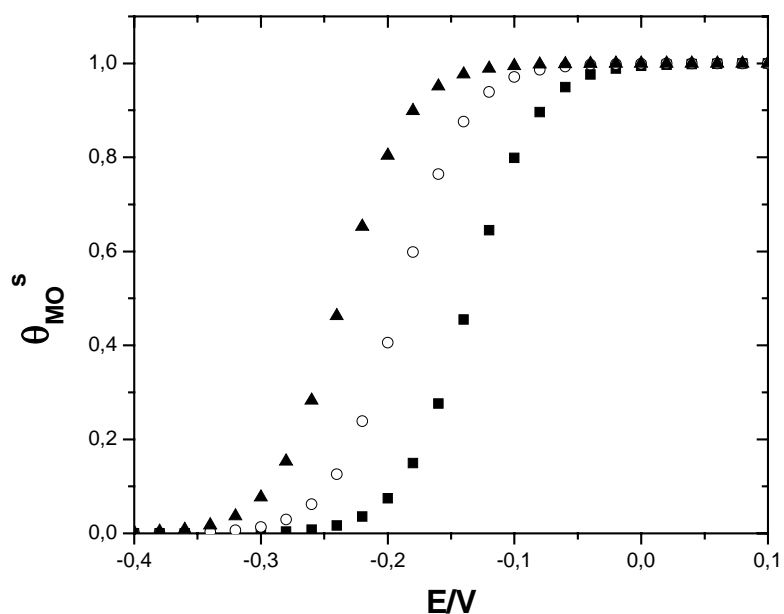


FIGURA 5. Curvas estacionárias de θ_{MO}/E , analiticamente calculadas, para diferentes valores de $i_{d,M}$: 10^{-4} mA/cm² (▲), 5 mA/cm² (○) e 50 mA/cm² (■). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de 1 mA/cm², i_p 1 mA/cm², $i_{d,MO}$ 10^{-4} mA/cm², α de 1,0, q_f de 0,44 mC/cm² e T de 298° K.

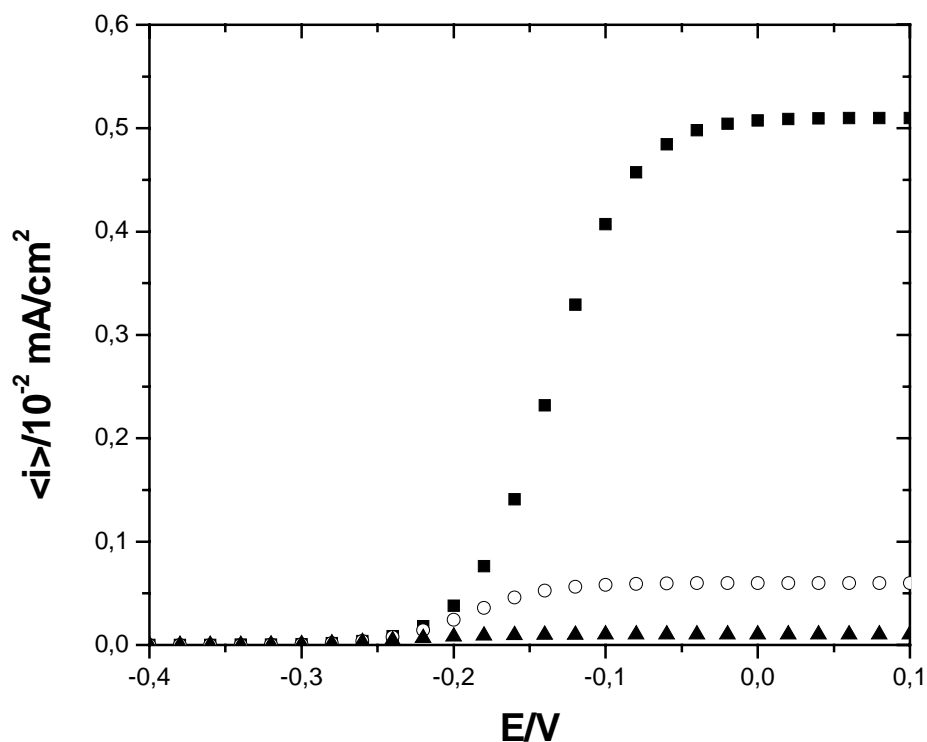


FIGURA 6. Curvas estacionárias de $\langle i \rangle / E$, analiticamente calculadas, para diferentes valores de $i_{d,M}$: 10^{-4} mA/cm^2 (▲), 5 mA/cm^2 (○) e 50 mA/cm^2 (■). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de 1 mA/cm^2 , i_p 1 mA/cm^2 , $i_{d,MO}$ 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

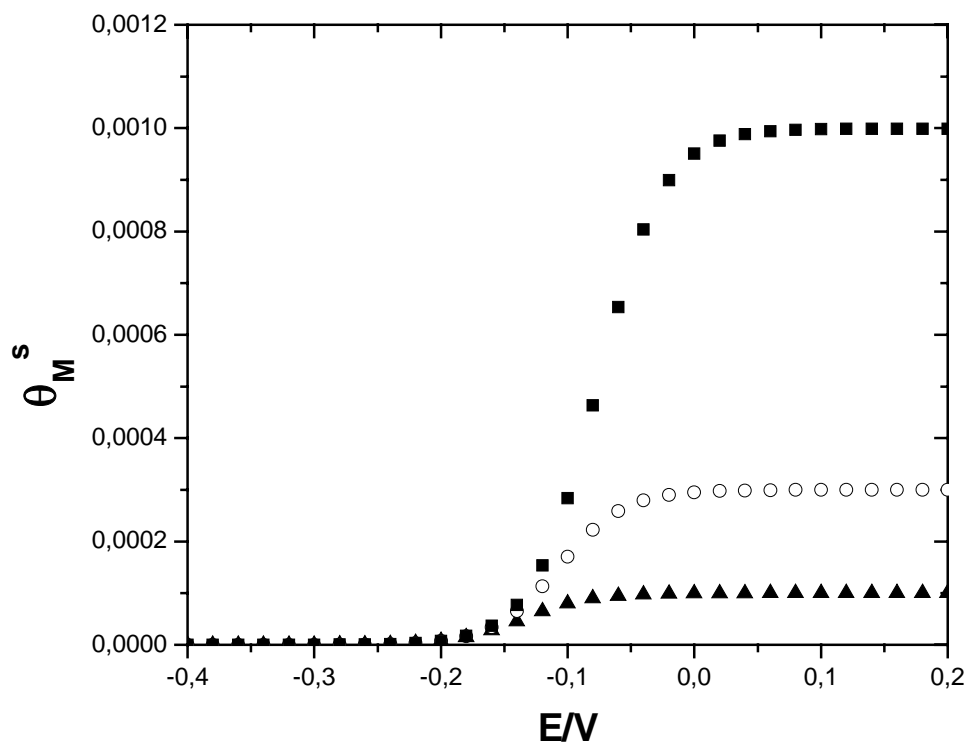


FIGURA 7. Curvas estacionárias de θ_M/E , analiticamente calculadas, para diferentes valores de $i_{d,MO}$: 10^{-4} mA/cm² (▲), $3 \cdot 10^{-4}$ mA/cm² (○) e 10^{-3} mA/cm² (■). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de 1 mA/cm², i_p 1 mA/cm², $i_{d,M}$ 50 mA/cm², α de 1,0, q_f de 0,44 mC/cm² e T de 298° K.

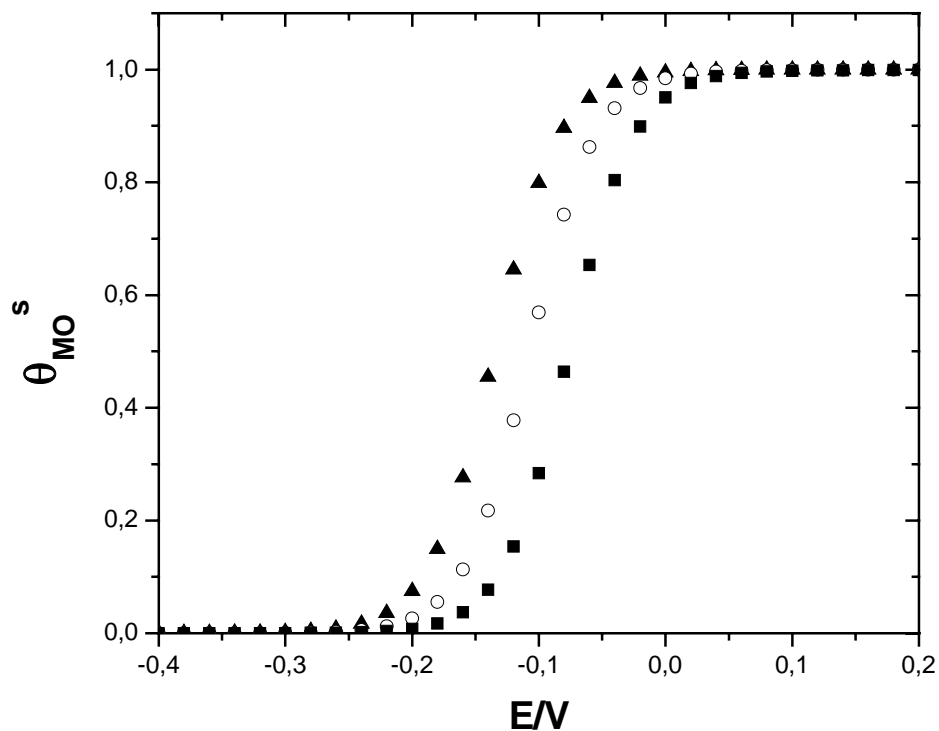


FIGURA 8. Curvas estacionárias de θ_{MO}/E , analiticamente calculadas, para diferentes valores de $i_{d,MO}$: 10^{-4} mA/cm² (\blacktriangle), $3 \cdot 10^{-4}$ mA/cm² (\circ) e 10^{-3} mA/cm² (\blacksquare). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de 1 mA/cm², i_p 1 mA/cm², $i_{d,M}$ 50 mA/cm², α de 1,0, q_f de 0,44 mC/cm² e T de 298° K.

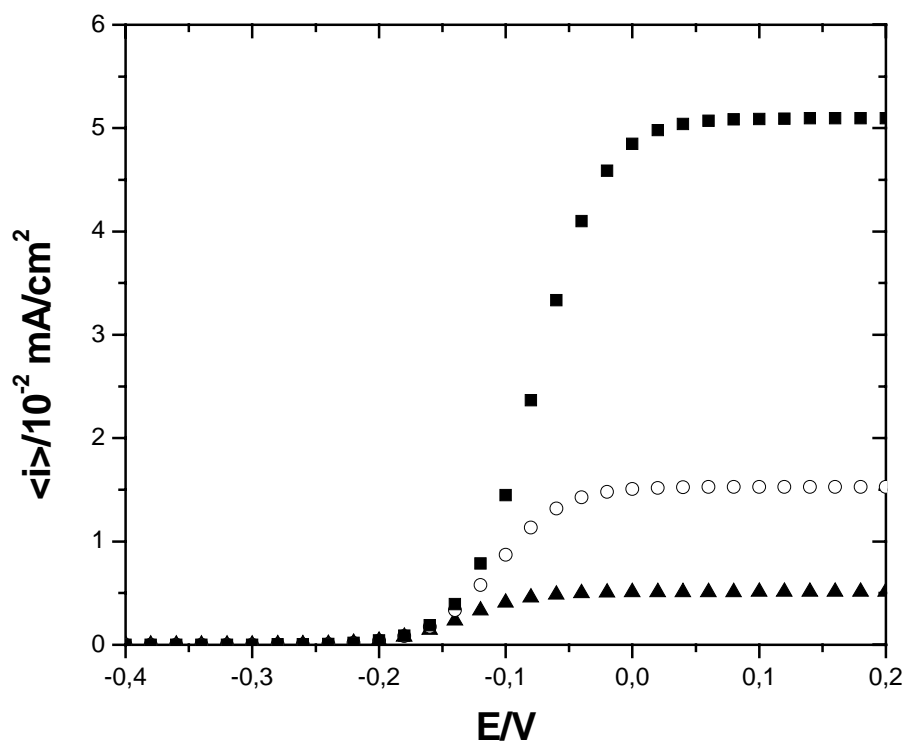


FIGURA 9. Curvas estacionárias de $\langle i \rangle / E$, analiticamente calculadas, para diferentes valores de $i_{d,MO}$: 10^{-4} mA/cm^2 (▲), $3 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ (○) e 10^{-3} mA/cm^2 (■). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de 1 mA/cm^2 , i_p 1 mA/cm^2 , $i_{d,M}$ 50 mA/cm^2 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

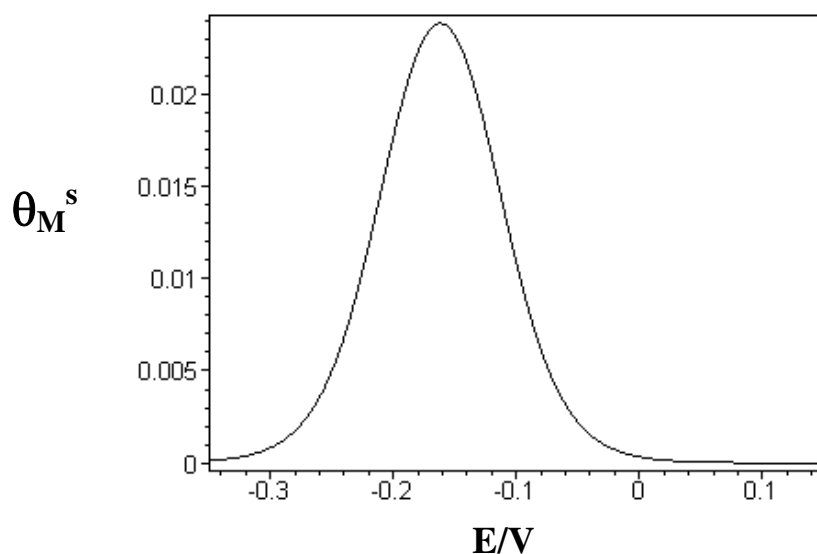


FIGURA 10. Curva estacionária de θ_M/E , analiticamente calculada. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de $0,1 \text{ mA/cm}^2$, $i_{p,0}$ de 3 mA/cm^2 , $i_{d,M}$ de 10^{-3} mA/cm^2 , $i_{d,MO}$ de 10^{-3} mA/cm^2 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K . Nesta simulação foi considerado que a etapa elementar de formação do óxido é dependente do potencial (i_p é função do potencial E).

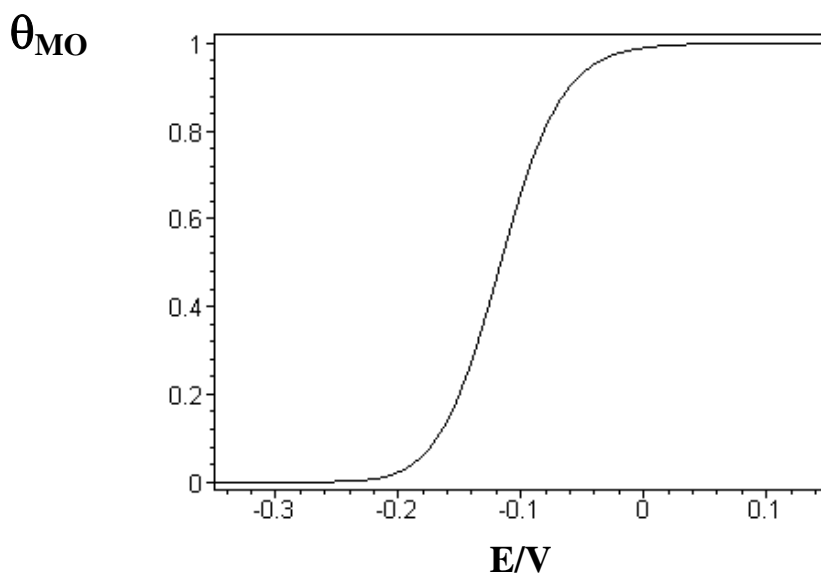


FIGURA 11. Curva estacionária de θ_{MO}/E , analiticamente calculada. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de $0,1 \text{ mA/cm}^2$, $i_{p,0}$ de 3 mA/cm^2 , $i_{d,M}$ de 10^{-3} mA/cm^2 , $i_{d,MO}$ de 10^{-3} mA/cm^2 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K . Nesta simulação foi considerado que a etapa elementar de formação do óxido é dependente do potencial (i_p é função do potencial E).

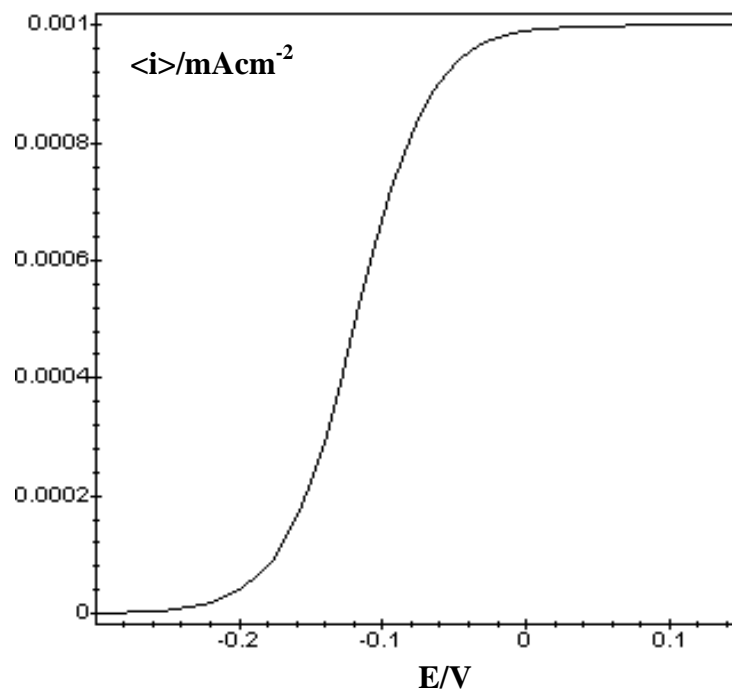


FIGURA 12. Curva estacionária de $\langle i \rangle / E$, analiticamente calculada. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{\text{ox},0}$ de $0,1 \text{ mA/cm}^2$, $i_{\text{p},0}$ de 3 mA/cm^2 , $i_{\text{d},\text{M}}$ de 10^{-3} mA/cm^2 , $i_{\text{d},\text{MO}}$ de 10^{-3} mA/cm^2 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K . Nesta simulação foi considerado que a etapa elementar de formação do óxido é dependente do potencial (i_p é função do potencial E).

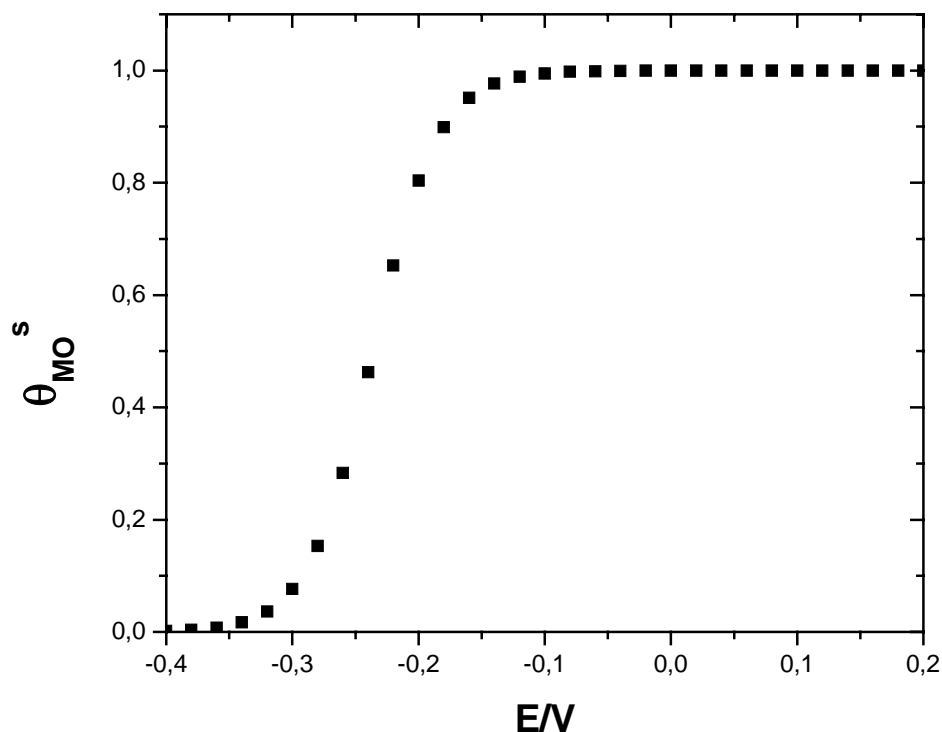


FIGURA 13. Curva estacionária de θ_{MO}/E , analiticamente calculada. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de 1 mA/cm^2 , i_p de 1 mA/cm^2 , $i_{d,M,0}$ de 10^{-2} mA/cm^2 , $i_{d,MO}$ de 10^{-3} mA/cm^2 , α de 1,0, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K . Nesta simulação foi considerado que a etapa elementar de dissolução do intermediário $M^{2+}_{(ads)}$ é dependente do potencial ($i_{d,M}$ é função do potencial E).

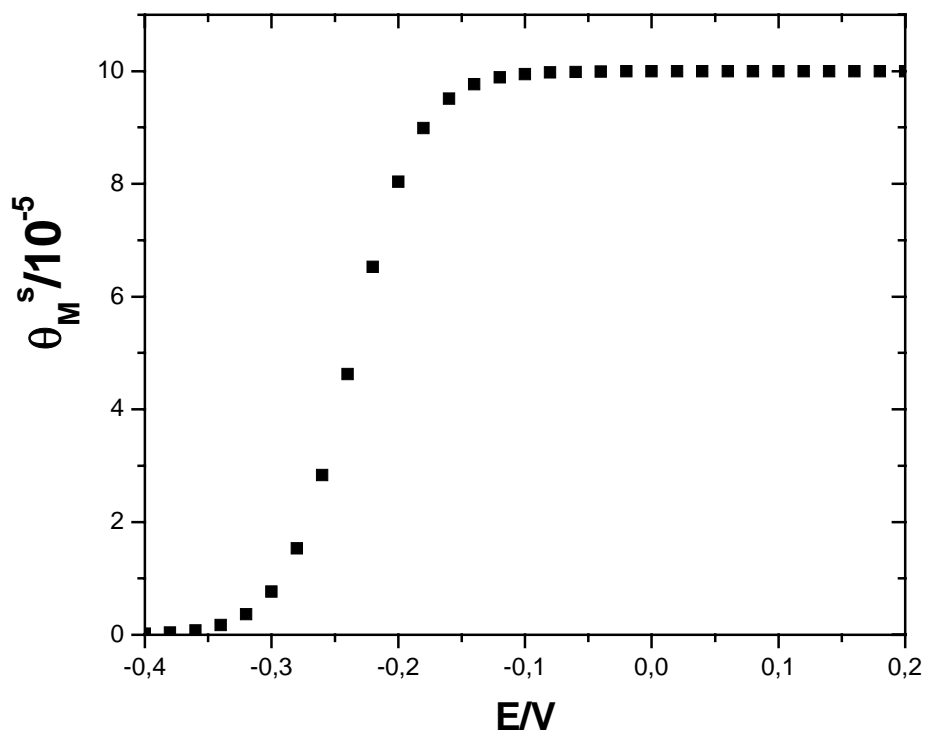


FIGURA 14. Curvas estacionária de θ_M/E , analiticamente calculada. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{ox,0}$ de 1 mA/cm^2 , i_p de 1 mA/cm^2 , $i_{d,M,0}$ de 10^{-2} mA/cm^2 , $i_{d,MO}$ de 10^{-3} mA/cm^2 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K . Nesta simulação foi considerado que a etapa elementar de dissolução do intermediário $M^{2+}_{(ads)}$ é dependente do potencial ($i_{d,M}$ é função do potencial E).

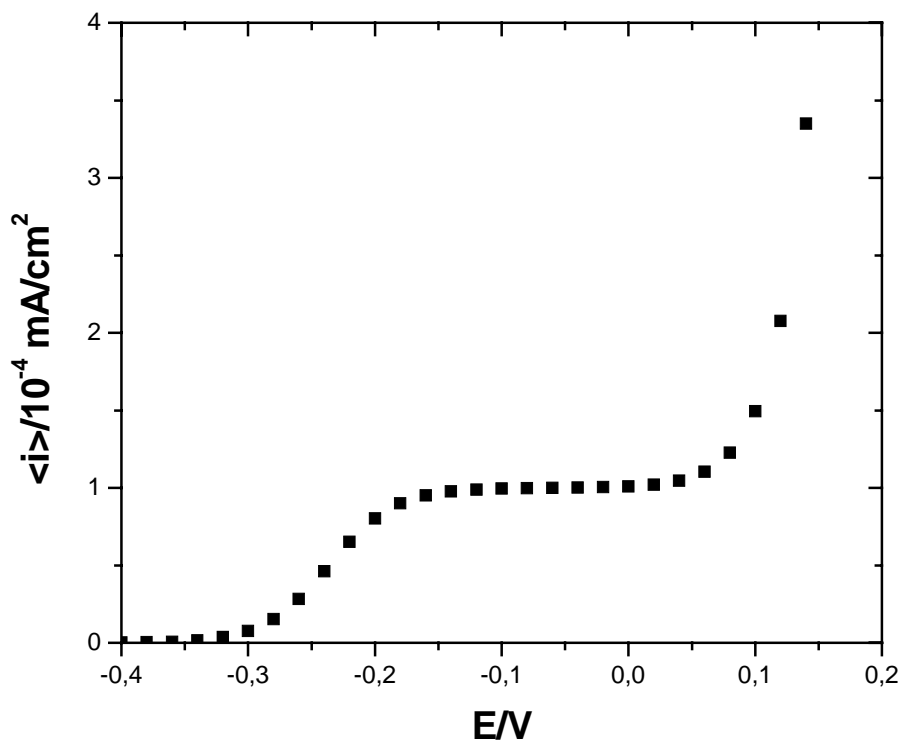


FIGURA 15. Curva estacionária de $\langle i \rangle / E$, analiticamente calculada. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução constante. Parâmetros: $i_{\text{ox},0}$ de 1 mA/cm^2 , i_p de 1 mA/cm^2 , $i_{d,M,0}$ de 10^{-2} mA/cm^2 , $i_{d,MO}$ de 10^{-3} mA/cm^2 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K . Nesta simulação foi considerado que a etapa elementar de dissolução do intermediário $M^{2+}_{(\text{ads})}$ é dependente do potencial ($i_{d,M}$ é função do potencial E).

ANEXO VIII

Curvas estacionárias de θ/E simuladas com o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento para verificar o efeito da variação de i_0 e $i_{d,0}$ (para diferentes valores fixos de β).

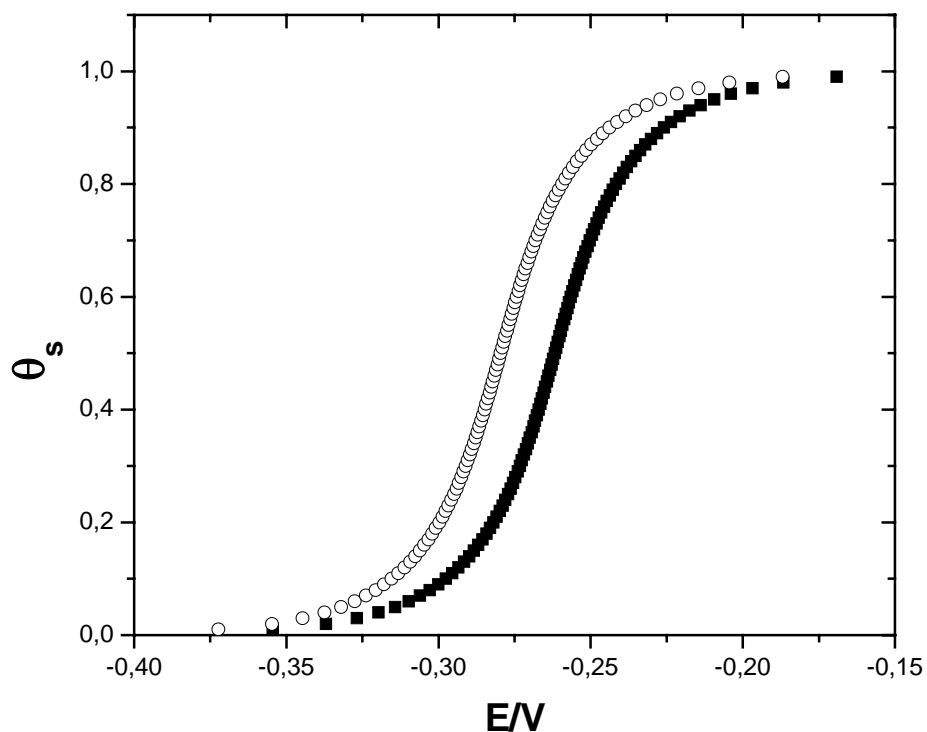


FIGURA 1. Curvas estacionárias de θ/E , θ_s/E , simuladas para diferentes valores de i_0 ((■) 1 mA/cm^2 e (○) 2 mA/cm^2) com valor de β igual a 2. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos parâmetros usados na simulação: $i_{d,0}$ de 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1 e T de 298° K .

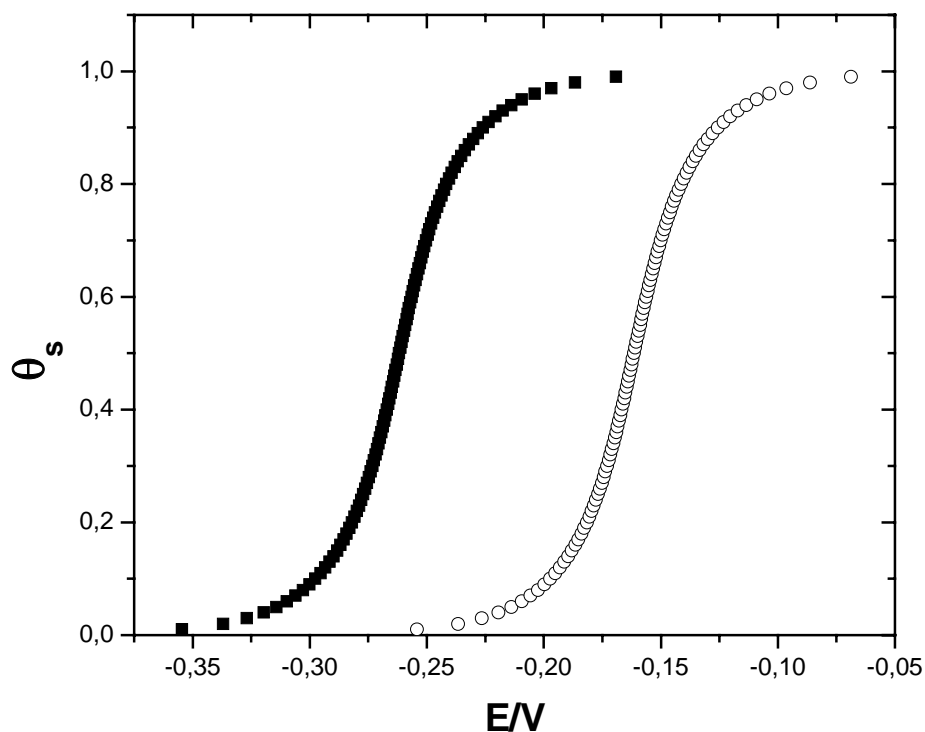


FIGURA 2. Curvas estacionárias de θ/E , θ_s/E , simuladas para diferentes valores de i_d ((■) 10^{-4} mA/cm² e (○) $0,5 \cdot 10^{-4}$ mA/cm²) com valor de β igual a 2. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos parâmetros usados na simulação: i_0 de 1 mA/cm², α de 1 e T de 298° K.

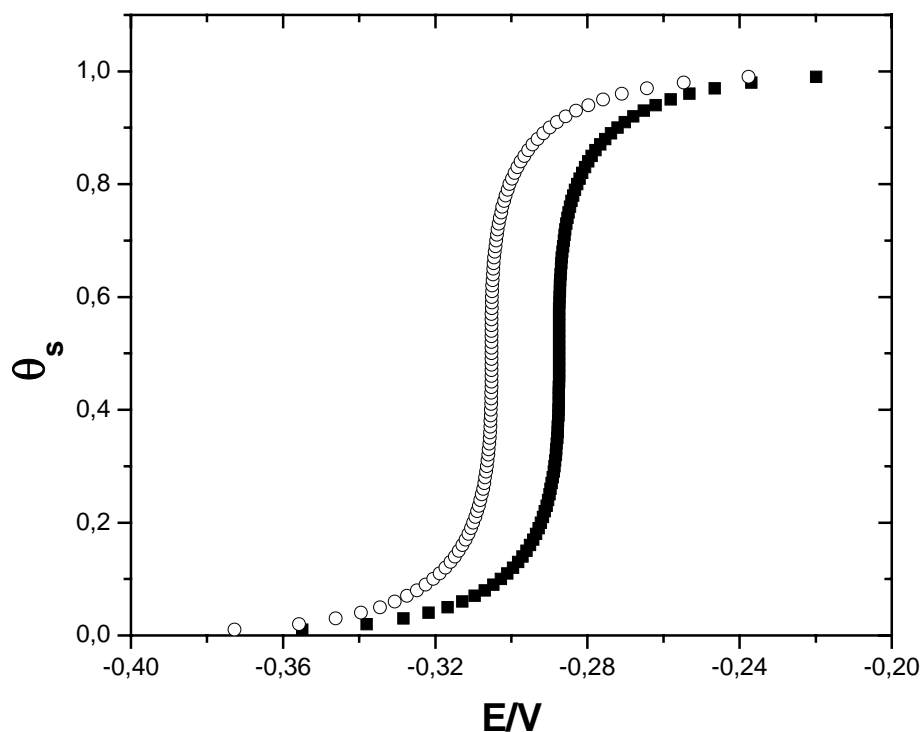


FIGURA 3. Curvas estacionárias de θ/E , θ_s/E , simuladas para diferentes valores de i_0 ((■) 1 mA/cm^2 e (○) 2 mA/cm^2) com valor de β igual a 4. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos parâmetros usados na simulação: $i_{d,0}$ de 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1 e T de 298° K .

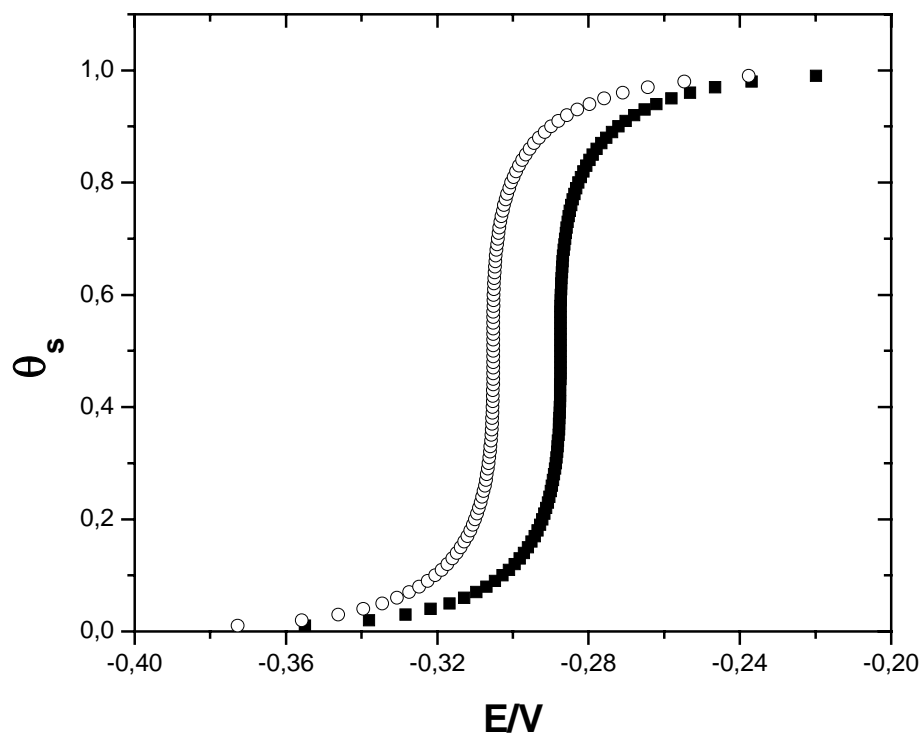


FIGURA 4. Curvas estacionárias de θ/E , θ_s/E , simuladas para diferentes valores de i_d ((■) 10^{-4} mA/cm^2 e (○) $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$) com valor de β igual a 4. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos parâmetros usados na simulação: i_0 de 1 mA/cm^2 , α de 1 e T de 298° K .

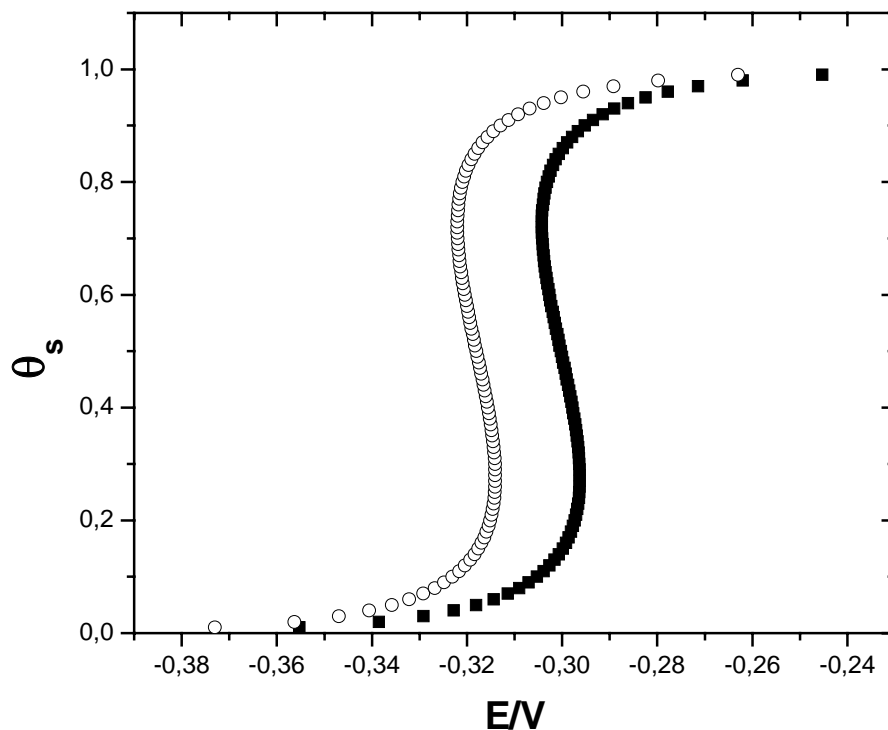


FIGURA 5. Curvas estacionárias de θ/E , θ_s/E , simuladas para diferentes valores de i_0 ((■) 1 mA/cm^2 e (○) 2 mA/cm^2) com valor de β igual a 5. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos parâmetros usados na simulação: $i_{d,0}$ de 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1 e T de 298° K .

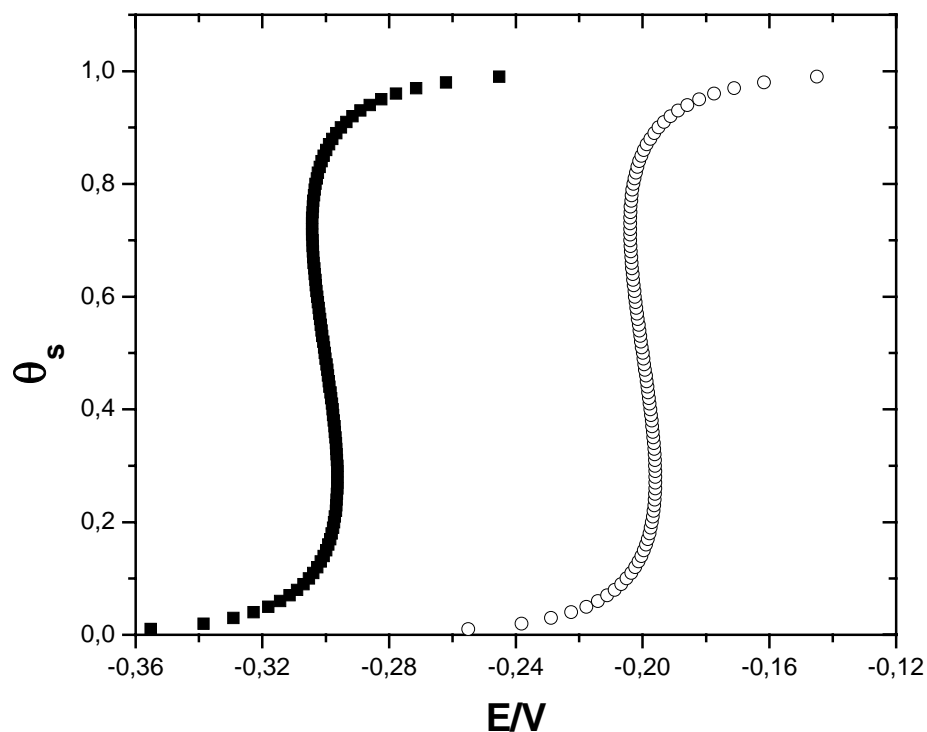


FIGURA 6. Curvas estacionárias de θ/E , θ_s/E , simuladas para diferentes valores de i_d ((■) 10^{-4} mA/cm² e (○) $0,5 \cdot 10^{-4}$ mA/cm²) com valor de β igual a 5. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos parâmetros usados na simulação: i_0 de 1 mA/cm², α de 1 e T de 298° K.

ANEXO IX

Curvas estacionárias de θ_{MO}/E e θ_M/E simuladas com o modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento para verificar o efeito da variação de $i_{ox,0}$ e $i_{d,M}$ (para diferentes valores fixos de β). Os valores de i_p e $i_{d,MO,0}$ foram os mesmos nas simulações das curvas aqui apresentadas.

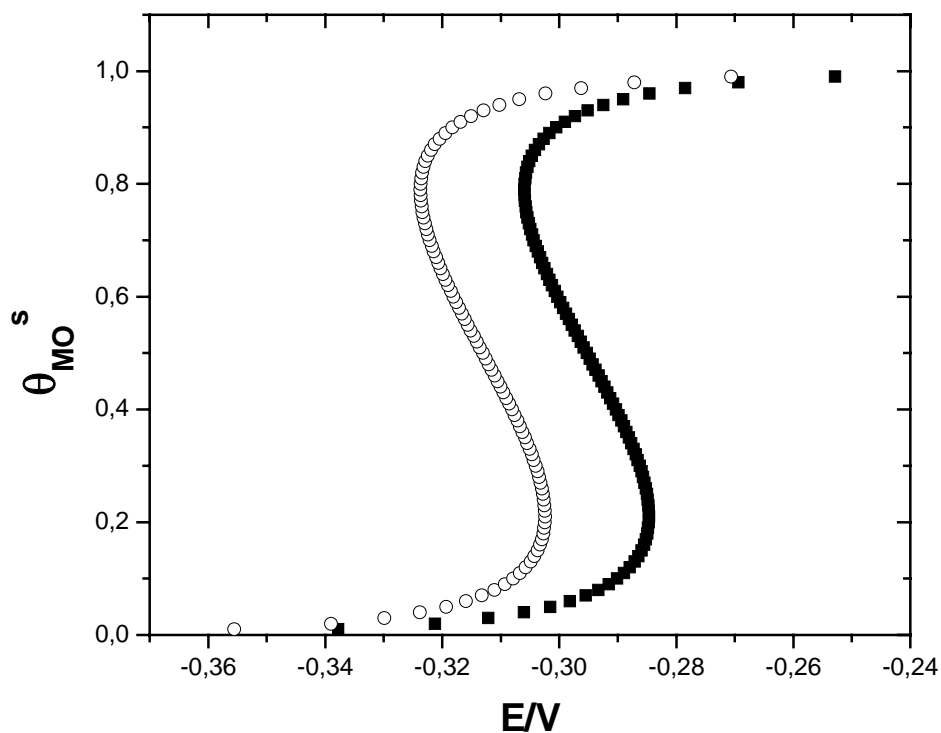


FIGURA 1. Curvas estacionárias de θ_{MO}^s/E , θ_{MO}^s/E_s , calculadas para distintos valores de $i_{ox,0}$ ($1,0 \text{ mA/cm}^2$ (■) e $2,0 \text{ mA/cm}^2$ (○)), com β igual a 6. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: i_p igual a 1 mA/cm^2 , $i_{d,M}$ de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0}$ igual a 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0 e T de 298° K .

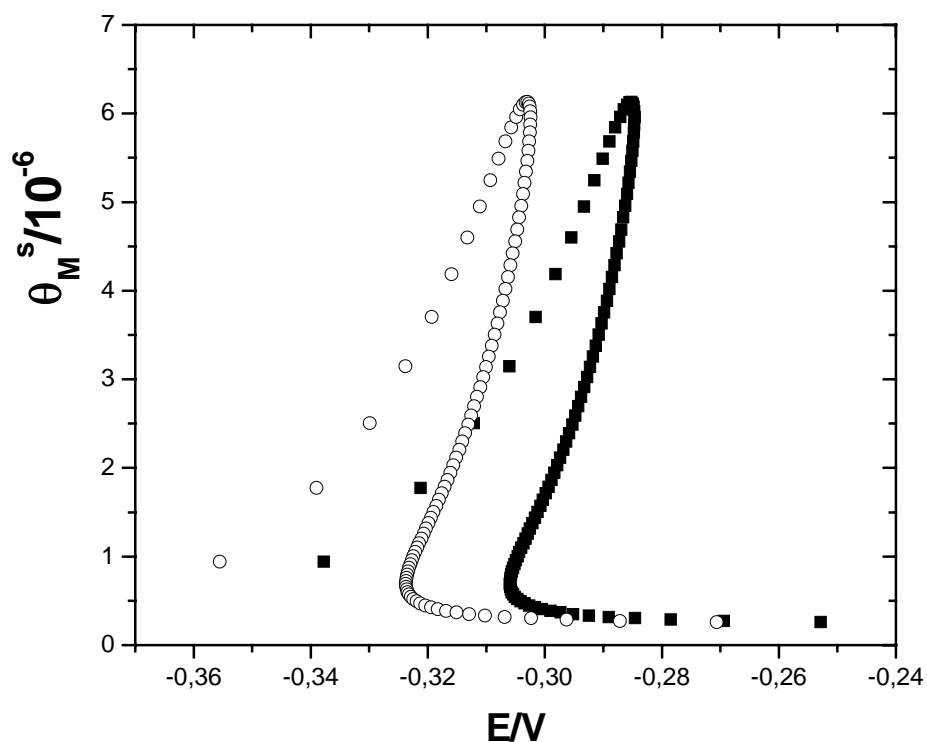


FIGURA 2. Curvas estacionárias de θ_M/E , θ_M^s/E_s , calculadas para distintos valores de $i_{ox,0}$ ($1,0 \text{ mA/cm}^2$ (■) e $2,0 \text{ mA/cm}^2$ (○)), com β igual a 6. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: i_p igual a 1 mA/cm^2 , $i_{d,M}$ de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0}$ igual a 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0 e T de 298° K .

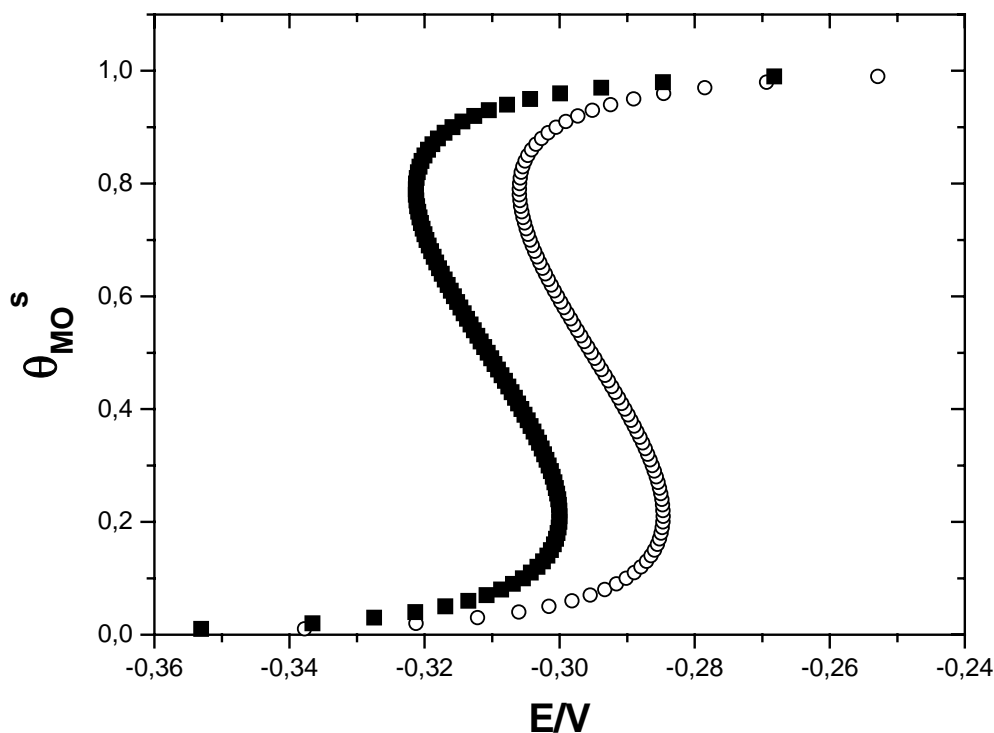


FIGURA 3. Curvas estacionárias de θ_{MO}/E , θ_{MO}^s/E_s , calculadas para distintos valores de $i_{d,M}$ ($0,1 \text{ mA/cm}^2$ (■) e $1,0 \text{ mA/cm}^2$ (○)), com β igual a 6. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0}$ igual a 1 mA/cm^2 , i_p de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0}$ igual a 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0 e T de 298° K .

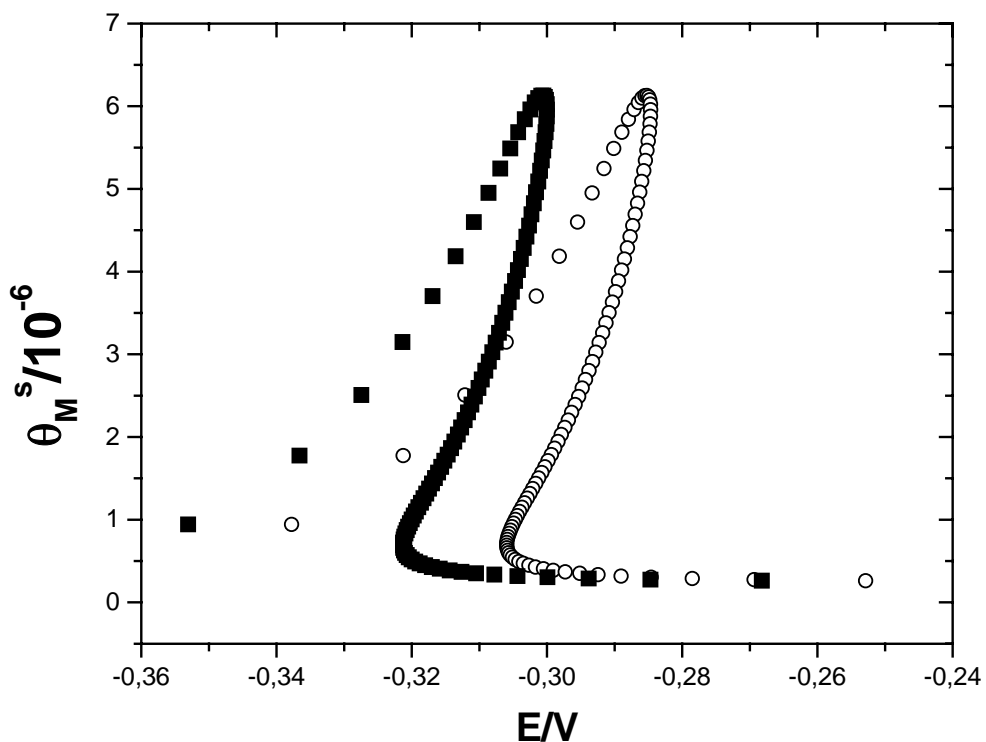


FIGURA 4. Curvas estacionárias de θ_M/E , θ_M^s/E_s , calculadas para distintos valores de $i_{d,M}$ ($0,1 \text{ mA/cm}^2$ (■) e $1,0 \text{ mA/cm}^2$ (○)), com β igual a 6. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0}$ igual a 1 mA/cm^2 , i_p de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0}$ igual a 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0 e T de 298° K .

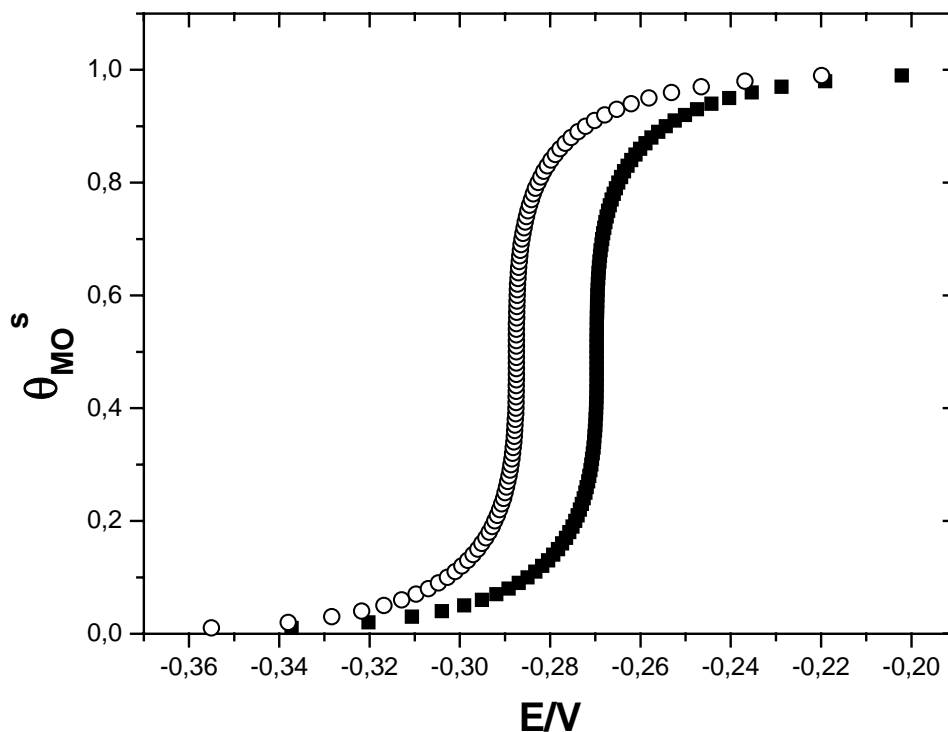


FIGURA 5. Curvas estacionárias de θ_{MO}/E , θ_{MO}^s/E_s , calculadas para distintos valores de $i_{ox,0}$ ($1,0 \text{ mA/cm}^2$ (■) e $2,0 \text{ mA/cm}^2$ (○)), com β igual a 4. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: i_p igual a 1 mA/cm^2 , $i_{d,M}$ de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0}$ igual a 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0 e T de 298° K .

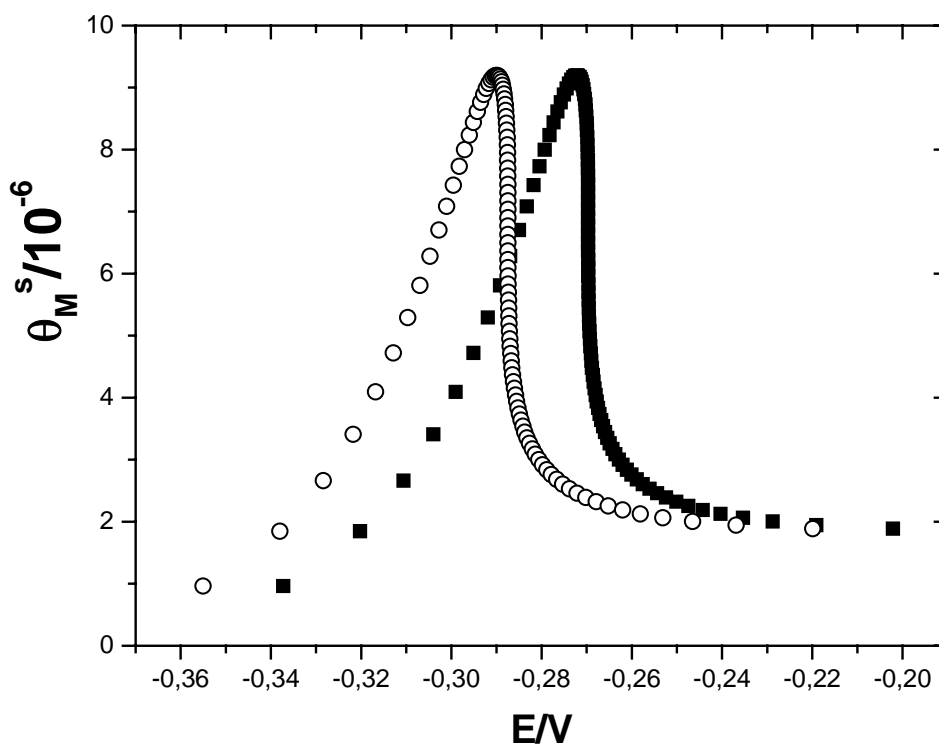


FIGURA 6. Curvas estacionárias de θ_M/E , θ_M^s/E_s , calculadas para distintos valores de $i_{ox,0}$ ($1,0 \text{ mA/cm}^2$ (■) e $2,0 \text{ mA/cm}^2$ (○)), com β igual a 4. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: i_p igual a 1 mA/cm^2 , $i_{d,M}$ de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0}$ igual a 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0 e T de 298° K .

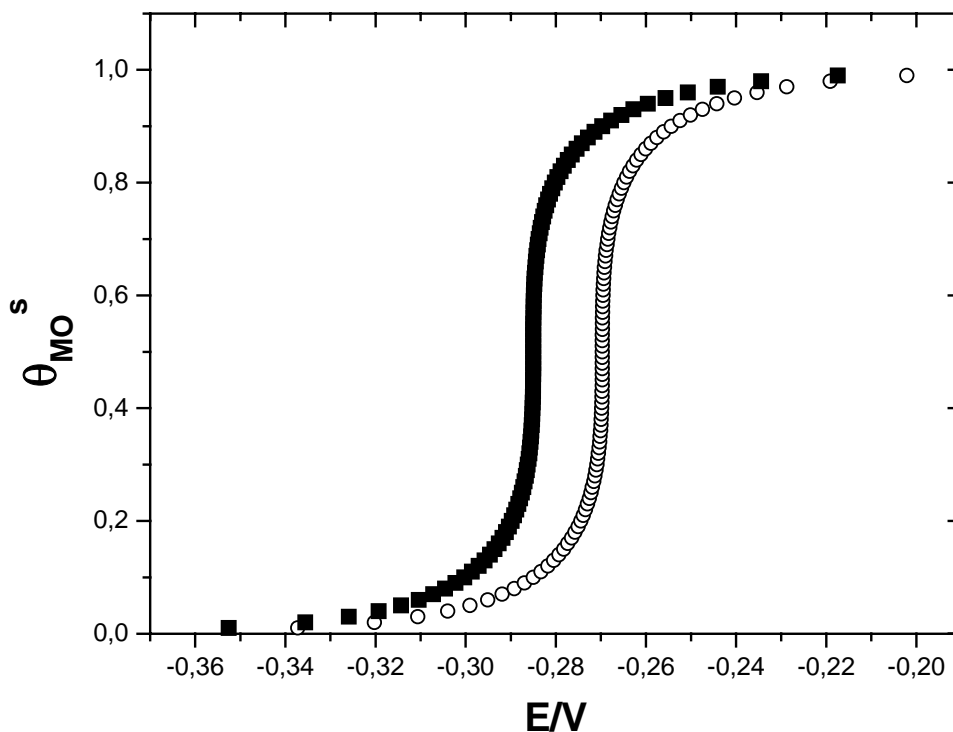


FIGURA 7. Curvas estacionárias de θ_{MO}/E , θ_{MO}^s/E_s , calculadas para distintos valores de $i_{d,M}$ ($0,1 \text{ mA/cm}^2$ (■) e $1,0 \text{ mA/cm}^2$ (○)), com β igual a 4. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0}$ igual a 1 mA/cm^2 , i_p de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0}$ igual a 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0 e T de 298° K .

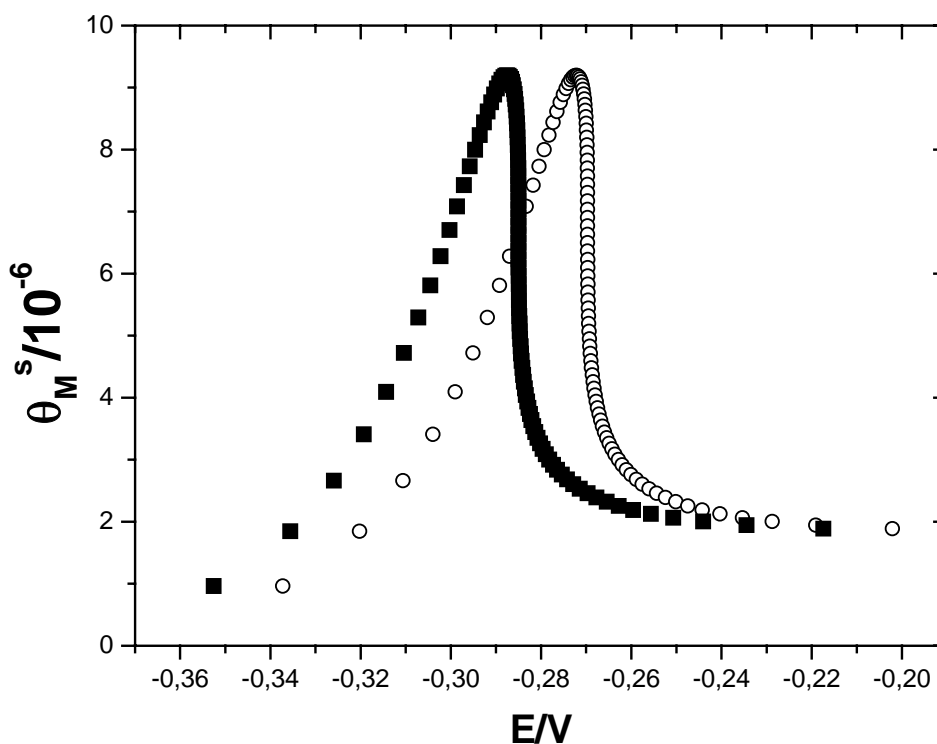


FIGURA 8. Curvas estacionárias de θ_M/E , θ_M^s/E_s , calculadas para distintos valores de $i_{d,M}$ ($0,1 \text{ mA/cm}^2$ (■) e $1,0 \text{ mA/cm}^2$ (○)), com β igual a 4. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0}$ igual a 1 mA/cm^2 , i_p de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0}$ igual a 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0 e T de 298° K .

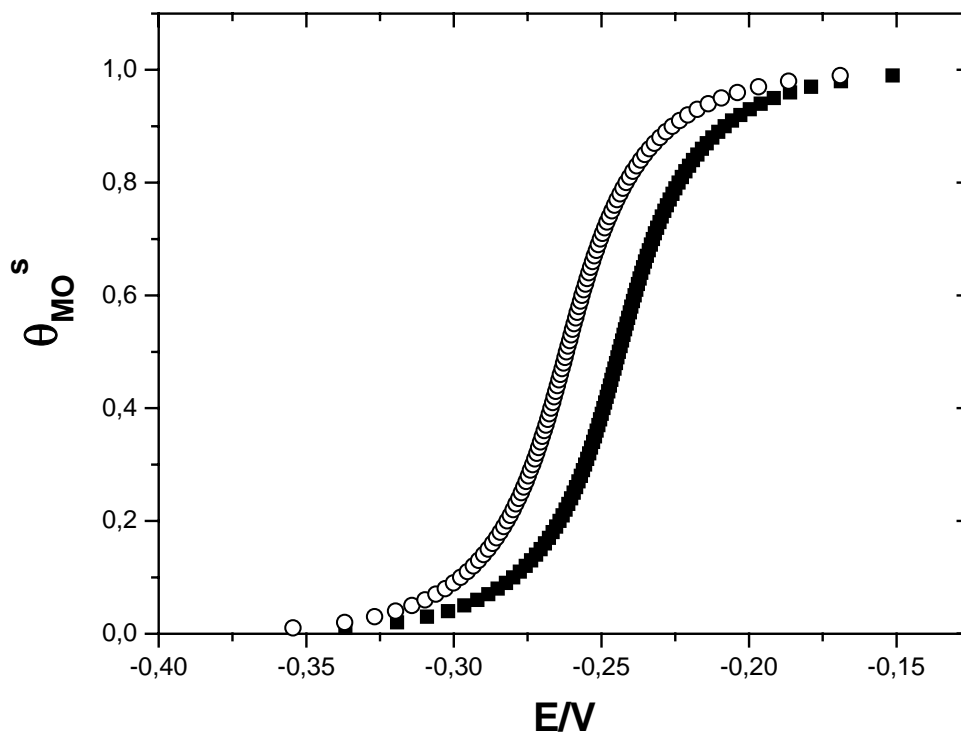


FIGURA 9. Curvas estacionárias de θ_{MO}/E , θ_{MO}^s/E_s , calculadas para distintos valores de $i_{ox,0}$ ($1,0 \text{ mA/cm}^2$ (■) e $2,0 \text{ mA/cm}^2$ (○)), com β igual a 2. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: i_p igual a 1 mA/cm^2 , $i_{d,M}$ de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0}$ igual a 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0 e T de 298° K .

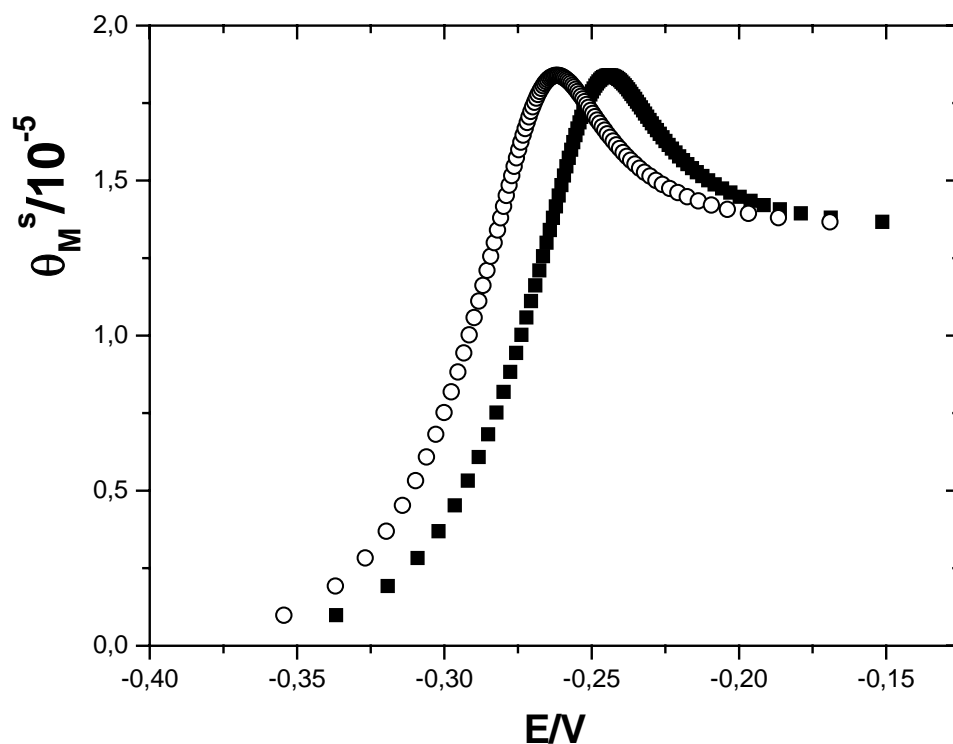


FIGURA 10. Curvas estacionárias de θ_M/E , θ_M^s/E_s , calculadas para distintos valores de $i_{ox,0}$ ($1,0 \text{ mA/cm}^2$ (■) e $2,0 \text{ mA/cm}^2$ (○)), com β igual a 2. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: i_p igual a 1 mA/cm^2 , $i_{d,M}$ de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0}$ igual a 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0 e T de 298° K .

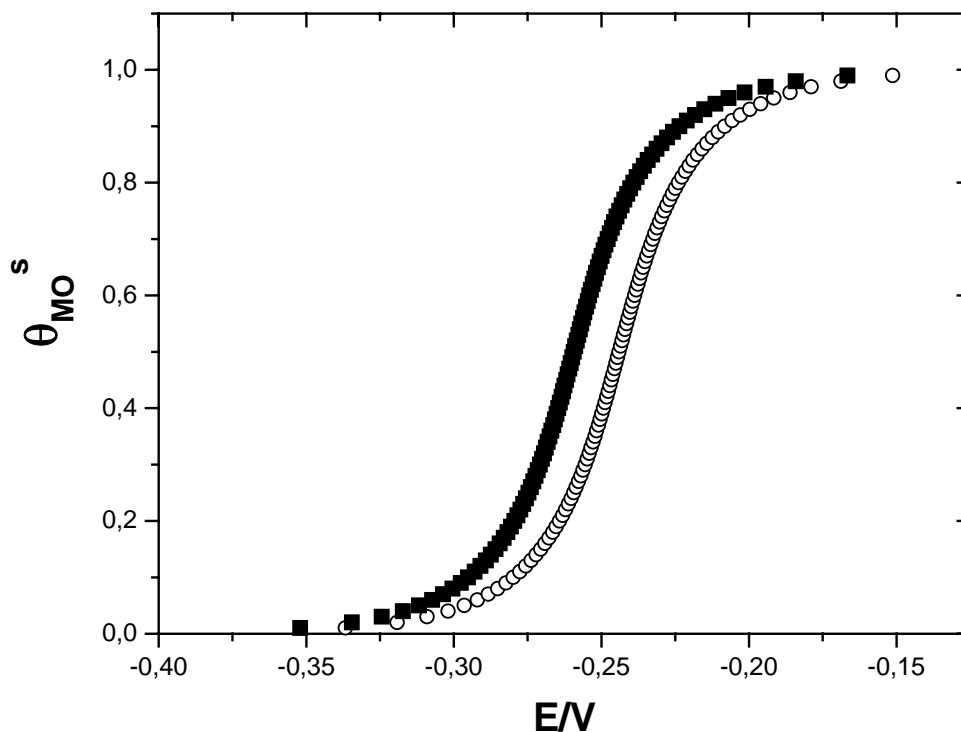


FIGURA 11. Curvas estacionárias de θ_{MO}/E , θ_{MO}^s/E_s , calculadas para distintos valores de $i_{d,M}$ ($0,1 \text{ mA/cm}^2$ (■) e $1,0 \text{ mA/cm}^2$ (○)), com β igual a 2. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0}$ igual a 1 mA/cm^2 , i_p de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0}$ igual a 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0 e T de 298° K .

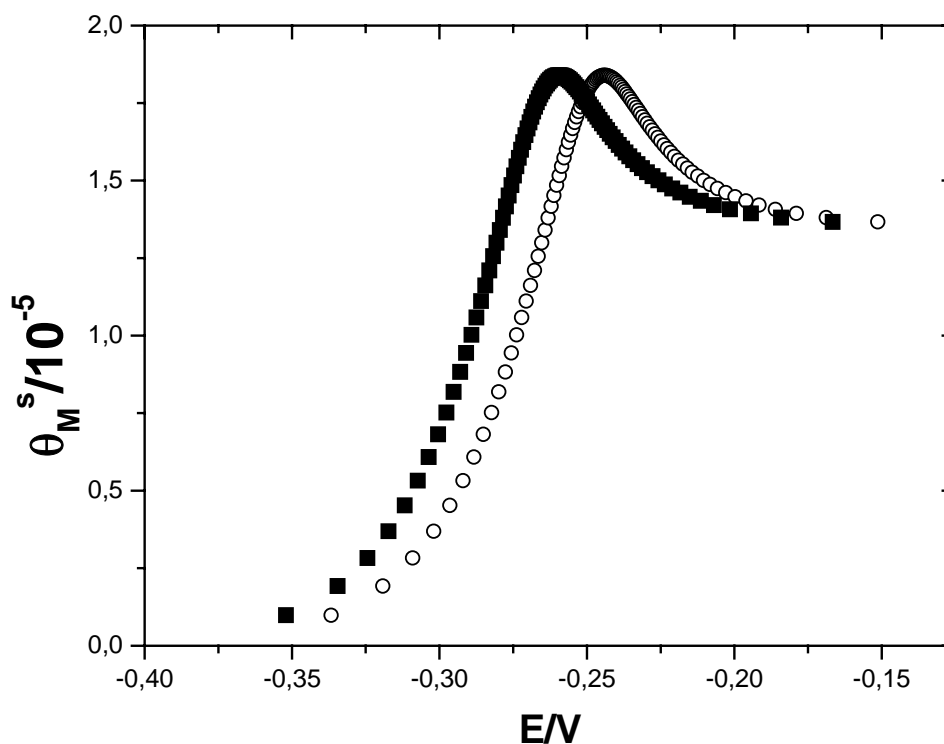


FIGURA 12. Curvas estacionárias de θ_M/E , θ_M^s/E_s , calculadas para distintos valores de $i_{d,M}$ ($0,1 \text{ mA/cm}^2$ (■) e $1,0 \text{ mA/cm}^2$ (○)), com β igual a 2. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0}$ igual a 1 mA/cm^2 , i_p de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,MO,0}$ igual a 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0 e T de 298° K .

ANEXO X

Curvas transientes de θ/E e $\langle i \rangle/E$ resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos e de saltos potencioestáticos catódicos (com o modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento). Apenas as duas últimas curvas não foram simuladas tempos de medida maiores que os tempos de relaxação do modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.

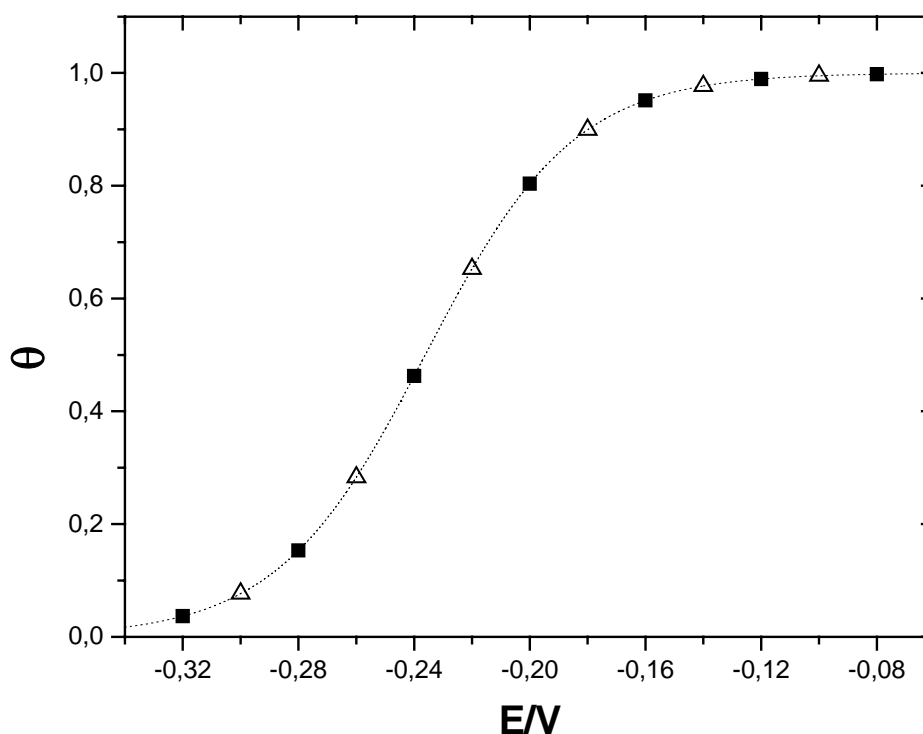


FIGURA 1. Curvas transientes de θ/E resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (■) e de saltos potencioestáticos catódicos (△), e curva estacionária de θ/E (linha pontilhada). Não foram utilizados os mesmos tempos de medida para todos os pontos das curvas, tomando-se valores de θ próximos do valor estacionário. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. O valor de β usado nas simulações foi zero. Valores dos demais parâmetros: i_0 de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,0}$ de 10^{-4} mA/cm^2 , α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

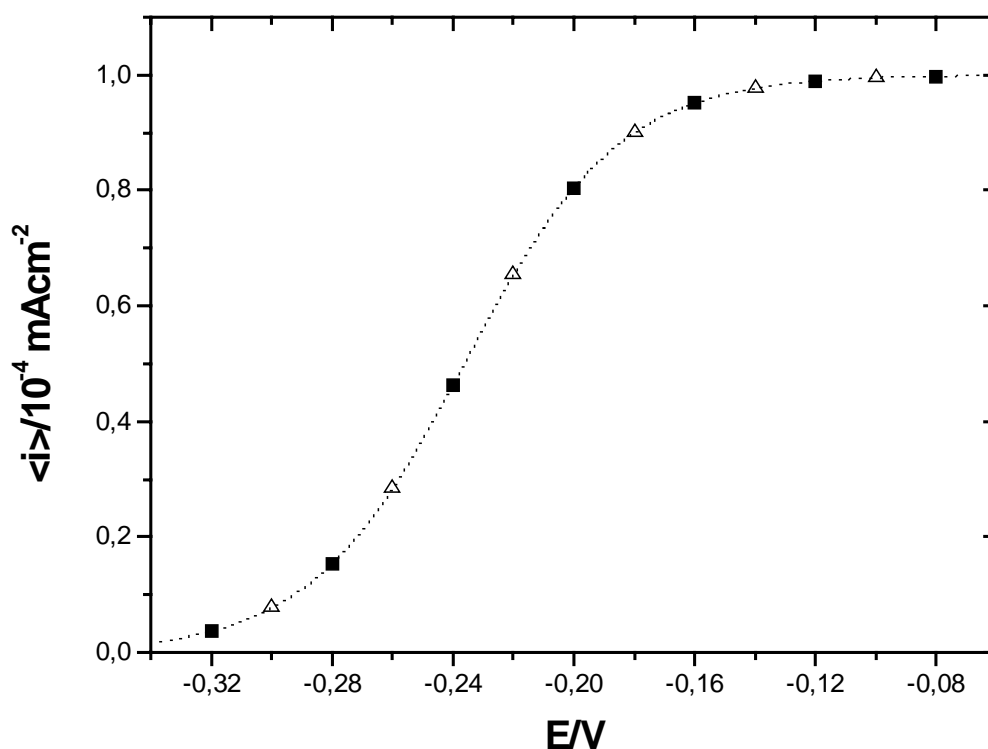


FIGURA 2. Curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (■) e de saltos potencioestáticos catódicos (△), e curva estacionária de θ/E (linha pontilhada). Não foram utilizados os mesmos tempos de medida para todos os pontos das curvas, tomando-se valores de θ próximos do valor estacionário. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. O valor de β usado nas simulações foi zero. Valores dos demais parâmetros: i_0 de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,0}$ de 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

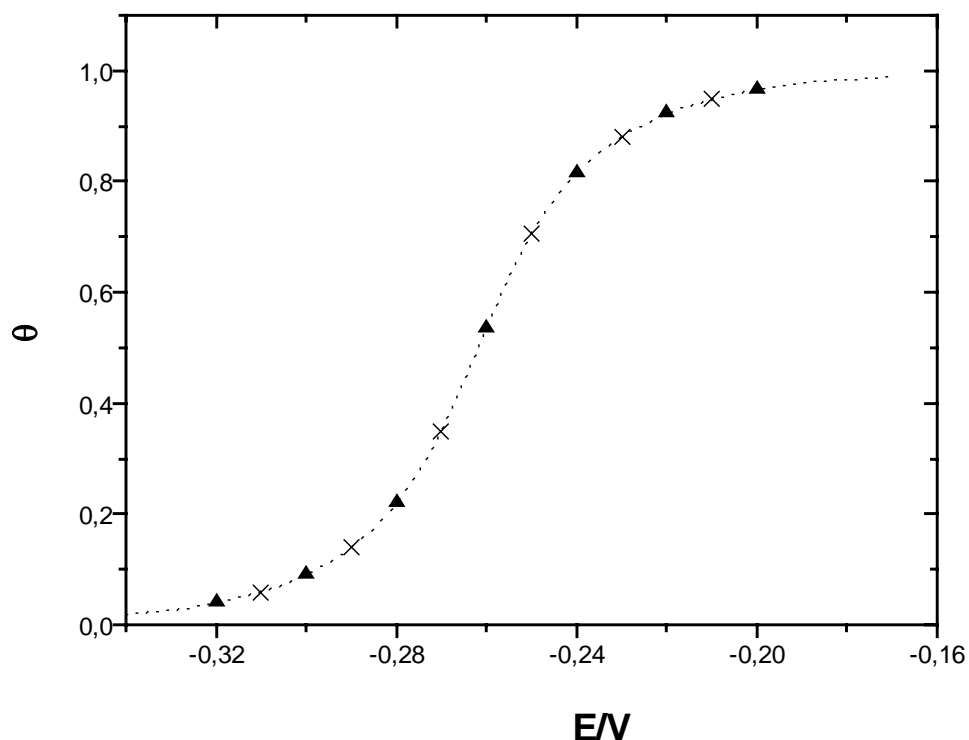


FIGURA 3. Curvas transientes de θ/E resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (▲) e de saltos potencioestáticos catódicos (X), e curva estacionária de θ/E (linha pontilhada). Não foram utilizados os mesmos tempos de medida para todos os pontos das curvas, tomando-se valores de θ próximos do valor estacionário. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. O valor de β usado nas simulações foi 2. Valores dos demais parâmetros: i_0 de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,0}$ de 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

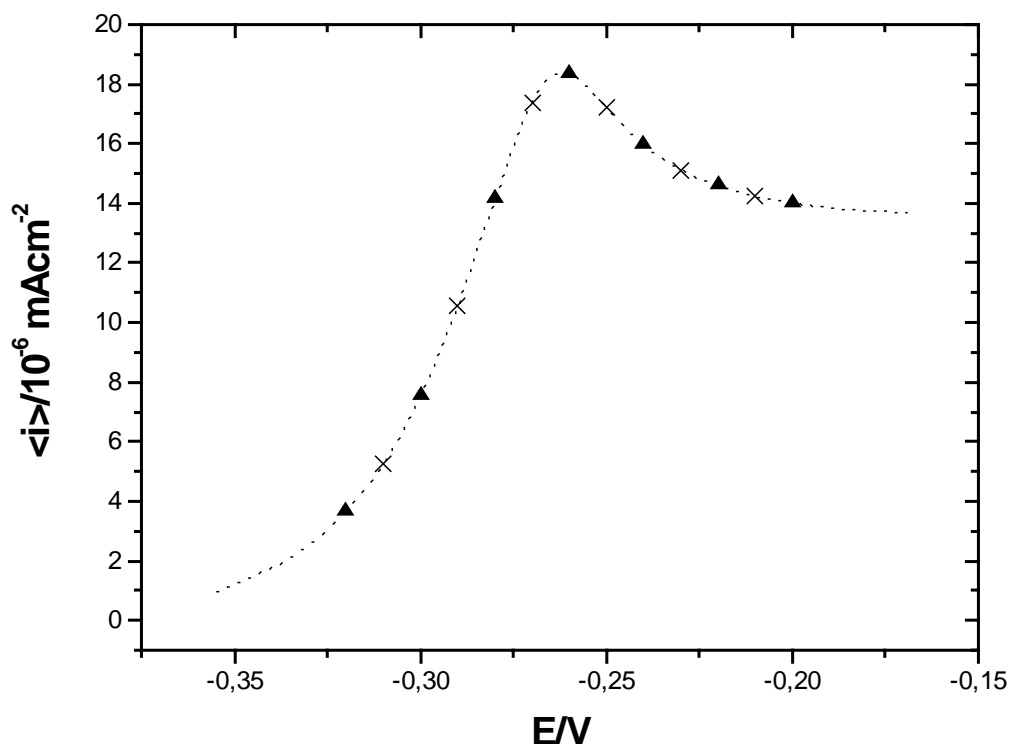


FIGURA 4. Curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (▲) e de saltos potencioestáticos catódicos (X), e curva estacionária de θ/E (linha pontilhada). Não foram utilizados os mesmos tempos de medida para todos os pontos das curvas, tomando-se valores de θ próximos do valor estacionário. Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. O valor de β usado nas simulações foi 2. Valores dos demais parâmetros: i_0 de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,0}$ de 10^{-4} mA/cm^2 , α de 1,0, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

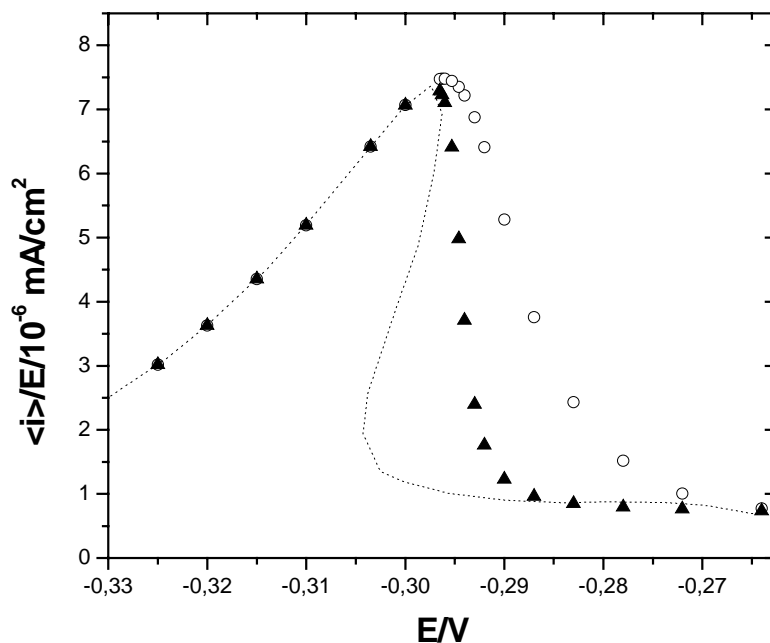


FIGURA 5. Representação de uma curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ (linha pontilhada) e de duas curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ para dois tempos de medida distintos (10^5 s (■) e $2,5 \cdot 10^5$ s (▽)), resultantes da simulação de saltos potencioestáticos anódicos (simuladas nas mesmas condições que a curva de θ/E representada na FIGURA 5.3.1.4). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.

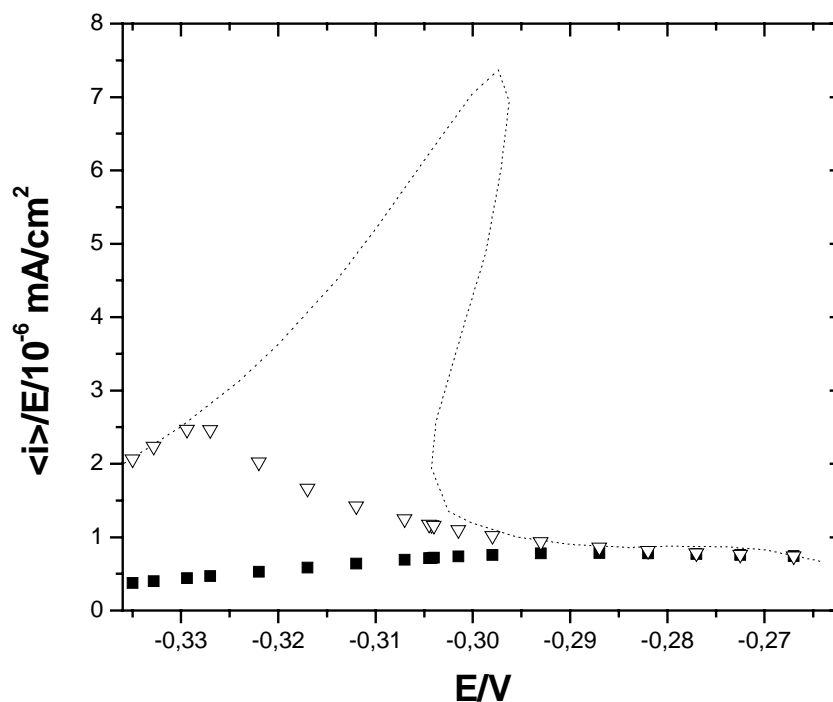


FIGURA 6. Representação de uma curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha pontilhada) e de duas curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ para dois tempos de medida distintos (10^5 s (■) e $2,5 \cdot 10^5 \text{ s}$ (▽)), resultantes da simulação de saltos potencioestáticos catódicos (simuladas nas mesmas condições que a curva de θ/E representada na FIGURA 5.3.1.4). Modelo de uma espécie adsorvida e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.

ANEXO XI

Curvas transientes de θ_M/E com longo tempo de medida resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos e de saltos potencioestáticos catódicos (com o modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento). Também estão neste anexo curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ resultante de simulações de saltos potencioestáticos anódicos e catódicos para tempos de medida menores que o tempo de relaxação do modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.

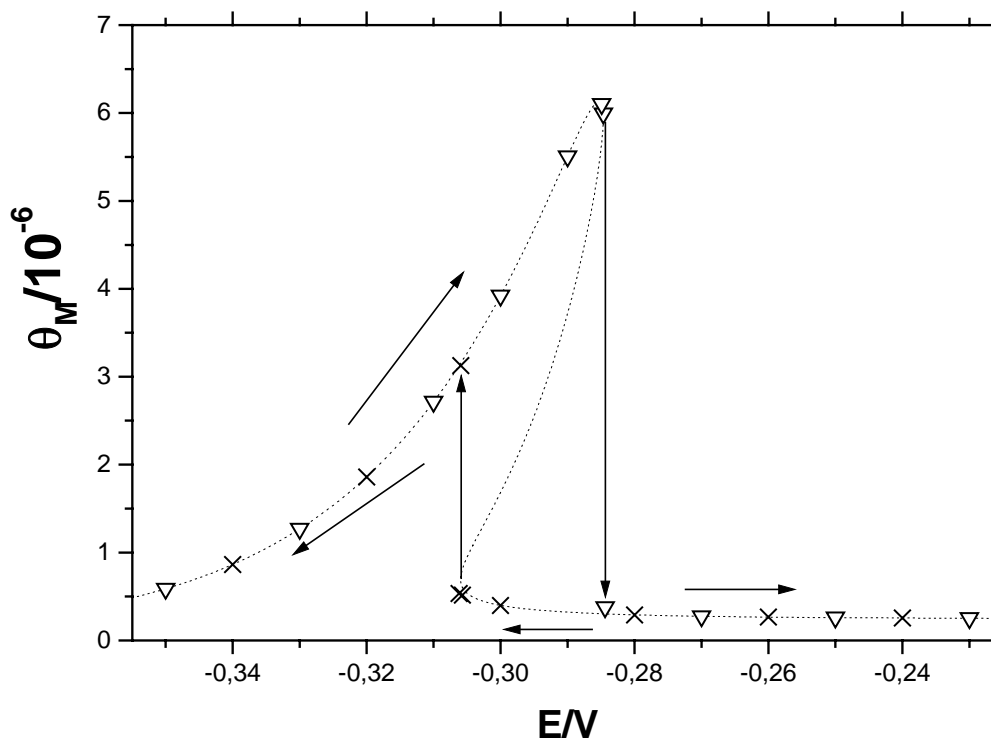


FIGURA 1. Curvas transientes de θ_M/E resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (▲) (realizadas nas mesmas condições que as simulações de curvas transientes de θ_M/E da FIGURA 5.3.2.9) e de saltos potencioestáticos catódicos (X) e curva estacionária de θ_M/E (linha pontilhada). Não foram utilizados os mesmos tempos de medida para todos os pontos das curvas, tomando-se valores de θ_M próximos do valor estacionário. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. O valor de β é igual a 6 e o de $i_{d,MO,0}$ é igual a 10^{-4} mA/cm². Valores dos demais parâmetros: $i_{ox,0}$ de 1,0 mA/cm², i_p de 1,0 mA/cm², $i_{d,M}$ de 1,0 mA/cm², α de 1,0, q_f de 0.44 mC/cm² e T de 298° K.

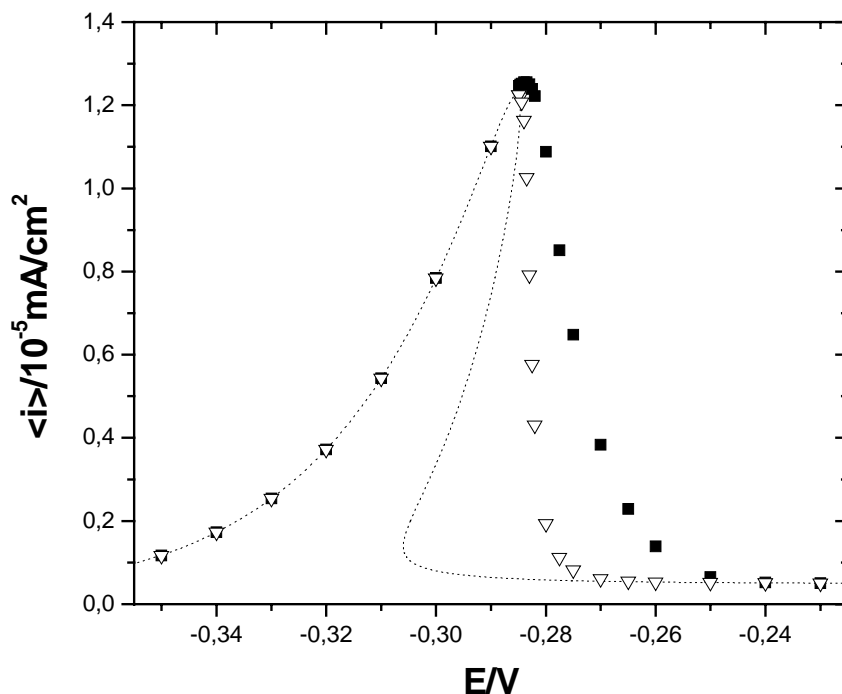


FIGURA 2. Representação de uma curva estacionária de $\langle i \rangle / E$ (linha pontilhada) e de duas curvas transientes de $\langle i \rangle / E$ para dois tempos de medida distintos (10^5 s (■) e $2,5 \cdot 10^5 \text{ s}$ (▽)), resultantes da simulação de saltos potencioestáticos anódicos (foram simuladas nas mesmas condições que a curva transiente de θ_{MO}/E representadas na FIGURA 5.3.2.9). Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento.

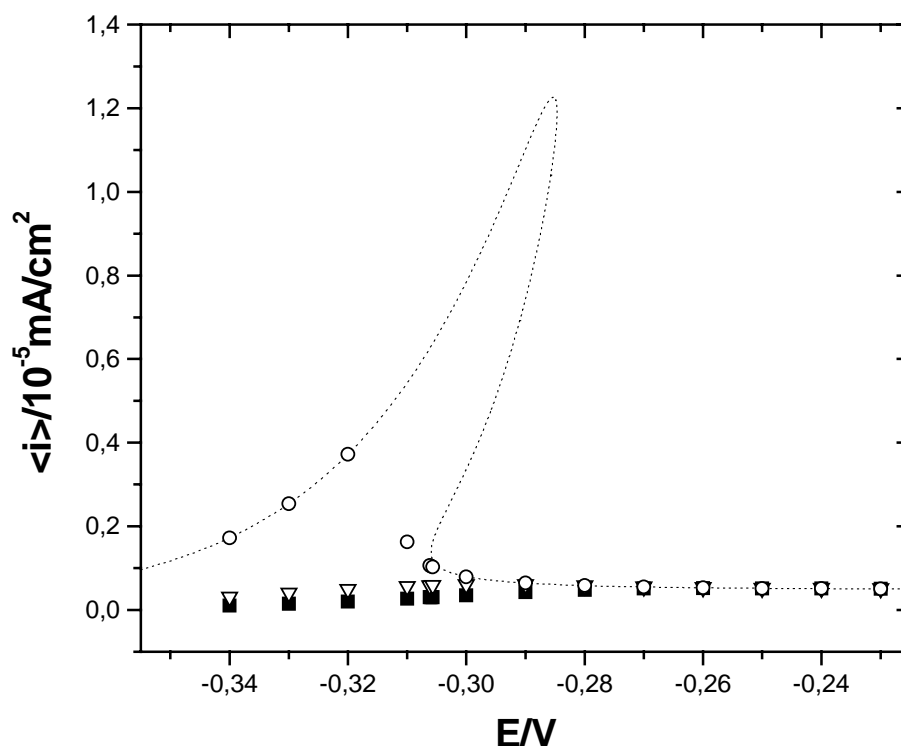


FIGURA 3. Representação de uma curva estacionária de $\langle i \rangle/E$ (linha pontilhada) e de três curvas transientes de $\langle i \rangle/E$ para três tempos de medidas distintos (10^5 s (\circ), $2,5 \cdot 10^5 \text{ s}$ (\blacktriangle) e 10^6 s (\times)), construídas a partir de simulações de saltos potencioestáticos catódicos. Nas simulações das curvas transientes, o valor do potencial inicial E_i foi $-0,1950 \text{ V}$, com $\langle i \rangle_i$ de $4,982 \cdot 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ e $\theta_{\text{MO},i}$ de $0,999$ e $\theta_{\text{M},i}$ de $2,491 \cdot 10^{-7}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. O valor de β é igual a 6 e o de $i_{\text{d,MO},0}$ é igual a 10^{-4} mA/cm^2 . Valores dos demais parâmetros: $i_{\text{ox},0}$ de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, i_p de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{\text{d,M}}$ de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, α de $1,0$, q_f de $0,44 \text{ mC/cm}^2$ e T de 298° K .

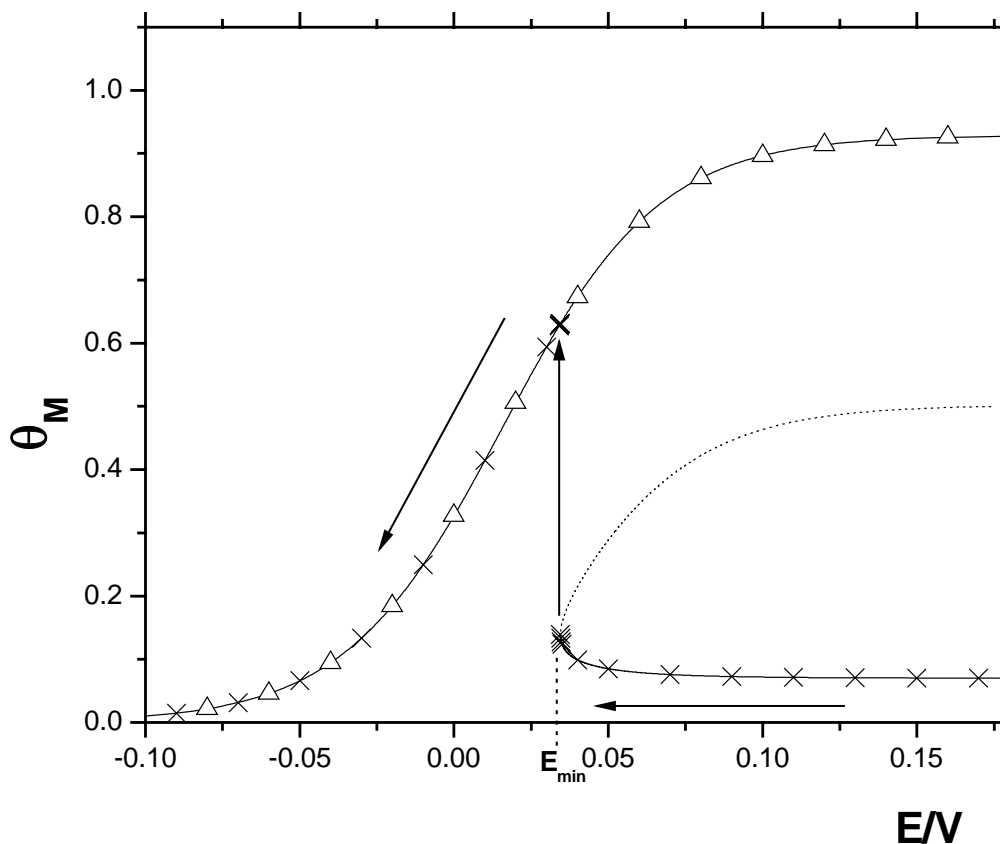


FIGURA 4. Curvas transientes de θ_M/E resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos (Δ) e de saltos potencioestáticos catódicos (X) e curva estacionária de θ_M/E (linha cheia e pontilhada). As duas curvas correspondem às curvas transientes de θ_{MO}/E resultantes de simulações de saltos potencioestáticos anódicos e de saltos potencioestáticos catódicos de θ_{MO}/E e à curva estacionária de θ_{MO}/E representadas na FIGURA 5.3.2.11 Nas simulações, os valores dos parâmetros do modelo foram: $i_{ox,0} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_p = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $i_{d,M} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 1,0$, $q_f = 0.44 \text{ mC/cm}^2$ e $T = 298^\circ \text{ K}$. Modelo de duas espécies adsorvidas e dissolução do óxido dependente do grau de recobrimento. $\beta = 6$, $i_{d,MO,0} = 20 \text{ mA/cm}^2$ e $\frac{i_{d,MO,0}}{i_p} = 20$. Não foram utilizados os mesmos tempos de medida para todos os pontos das curvas, tomando-se valores de θ_{MO} próximos do valor estacionário.