

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

**“MECANISMOS REACIONAIS E OS PROCESSOS DE  
CARGA E DESCARGA NO CASO DE ELETRODOS  
PLANOS DE Pb EM ÁCIDO SULFÚRICO E  
FORMAÇÃO DE ELETRODOS PLANOS DE PbO<sub>2</sub>  
PARTINDO DE ELETRODOS DE Pb”**

Patricia Maria Patrizi Pratta\*

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de  
DOUTOR EM QUÍMICA, área de  
concentração FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine

\* bolsista CNPq

São Carlos – SP  
Outubro/2007

**"Aquele que não tem um objetivo,  
raramente sente prazer em qualquer  
empreendimento."**

Giacomo Leopardi

*Poeta Italiano*

**“Feliz aquele que transfere o que sabe e  
aprende o que ensina”**

Cora Coralina

*Poeta Brasileira*

**A Minha Família**

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

P913mr

Pratta, Patricia Maria Patrizi.

Mecanismos reacionais e os processos de carga e descarga no caso de eletrodos planos de Pb em ácido sulfúrico e formação de eletrodos planos de PbO<sub>2</sub> partindo de eletrodos de Pb / Patricia Maria Patrizi Pratta. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

204 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Eletroquímica. 2. Baterias chumbo-ácido. 3. Mecanismo reacional. 4. Interrupção de filme. I. Título.

CDD: 541.37 (20<sup>a</sup>)

## **Agradecimentos**

Ao **Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine** pela confiança, empenho, preocupação e orientação que fizeram a diferença em minha vida. Pelo exemplo de pessoa e de profissional.

Aos grandes colegas e amigos do **Grupo de Eletroquímica e Polímeros (GEP)** que propiciaram um ambiente agradável onde inúmeras discussões sobre temas diversos resultaram em um grande aprendizado sobre relações pessoais, profissionais e científicas.

Aos amigos, embora distantes, que também deixaram sua contribuição durante esta etapa de aprendizado.

Aos professores do **GEP**, **Prof. Adhemar C. Rúvolo e Profa. Ivani Aparecida Carlos** pelas discussões científicas e pelas facilidades concedidas.

À Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Química pelo auxílio e serviços prestados.

À **Enga Elsa Valim Sampaio** pelo fundamental auxílio com os resultados de infravermelho das amostras de  $\text{PbO}_2$ .

Aos Srs. **Abel Edmundo Chacón Sanhueza da TUDOR e José Claudino Bianchini da Rondopar Energia Acumulada Ltda** por gentilmente cederem as amostras de chumbo utilizadas nesta tese, sem as quais não seria possível realizar os estudos propostos a fim de poder propiciar em um futuro uma comparação com amostras de chumbo puro certificado.

Ao **Celso Adolfo e à Eletran Indústrias e Comércio de Acumuladores Ltda** pela realização das análises das amostras de chumbo.

Ao **CNPq** pela bolsa de Doutorado que permitiu a realização desta tese e dos trabalhos que desta foram gerados.

Aos **Professores Membros da Banca Examinadora**.

## Publicações

Relação de trabalhos de autoria ou co-autoria do candidato baseados nos resultados até a data de defesa.

1) D'Alkaine, C. V.; Pratta, P. M. P. “INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO SUPERFICIAL EM PROCESSOS DE NUCLEAÇÃO DE FILMES DE PASSIVAÇÃO. CASO DO CHUMBO EM ÁCIDO SULFÚRICO” - 59º Congresso Anual – Internacional ABM, São Paulo – SP (2004), Trabalho 4070. (Oral) *(completo)*.

2) D'Alkaine, C. V.; Pratta, P. M. P. “RUPTURA DE FILMES ANÓDICOS QUANDO DA ELIMINAÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO ATRAVES DOS MESMOS. O SISTEMA  $Pb/PbSO_4/H_2SO_4$ ” - XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - SIBEE, Teresópolis - R.J. (2004), CD-ROM trabalho FUN-28. (Painel) *(resumo extendido)*.

3) D'Alkaine, C. V.; Pratta, P. M. P. “INFLUÊNCIA DE PRE-TRATAMENTOS EM PROCESSOS DE NUCLEAÇÃO DE FILMES DE PASSIVAÇÃO. CASO DE UMA LIGA  $Pb/Ca/Sn/Ag$  EM ÁCIDO SULFÚRICO” - XVI CBECIMAT, Porto Alegre - RS (2004), CD-ROM trabalho 868.(Painel) *(completo)*.

4) D'Alkaine, C. V.; Pratta, P. M. P. “IRREPRODUCIBILITY IN SOLID ELECTRODE ELECTROCHEMISTRY AND NUCLEATION. THE CASE OF  $Pb$  IN  $H_2SO_4$ ” - III SBPMat, Foz do Iguaçu - (2004), B-P031. *(resumo)*.

5) D'Alkaine, C. V.; Pratta, P. M. P. “ELECTROCHEMICAL DATA ABOUT DISRUPTION OF PASSIVATING FILMS. THE  $Pb/PbSO_4/H_2SO_4$  SYSTEM” Passivity 9, Paris - França (2005) CD-ROM And in “Passivation of Metals and Semiconductors and Properties of Thin Oxide Layers” Editors Ph. Marcus e V. Maurice, Elsevier, Amsterdam, p. 161-166 (2006). (Oral) *(completo, em livro organizado)*.

6) D'Alkaine, C. V.; Pratta, P. M. P. “EFEITOS DE CICLOS DE FORMAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES DE PASSIVAÇÃO SOBRE SUPERFÍCIES METÁLICAS. CASO DO SISTEMA  $Pb/PbSO_4/H_2SO_4$ ” - 60º Congresso Anual – Internacional ABM, Belo Horizonte - MG (2005), Trabalho 5130. (Oral) *(completo)*.

7) D'Alkaine, C. V.; Pratta, P. M. P. “ESTUDO DE PROCESSOS DE CARGA/DESCARGA DE ELETRODOS PLANOS

DE CHUMBO EM ÁCIDO SULFÚRICO VIA TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS. SIMULAÇÃO DE UM ELETRODO NEGATIVO DE UMA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO” - 6ª Jornada Científica da UFSCar, Congresso de Pós-Graduação, São Carlos - SP(2005), Trabalho P20-004. (Painel) *(resumo)*.

8) D’Alkaine, C. V.; Pratta, P. M. P. e Sampaio, E. V. “FORMAÇÃO DE PbO<sub>2</sub> SOBRE Pb EM NaOH” - XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - SIBEE, Londrina - PR. (2005), CD-ROM trabalho EQF.15, pags 725-727. (Painel) *(resumo extendido)*.

9) D’Alkaine, C. V.; Pratta, P. M. P. “REDUÇÃO DE PbO<sub>2</sub> EM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> A PARTIR DE ELETRODO ELETROQUÍMICAMENTE FORMADO” - XVII Congresso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica - SIBAE 2006, La Plata, Argentina (2006), CD-ROM trabalho E-1. (Oral) *(resumo)*.

10) D’Alkaine, C. V.; Pratta, P. M. P. “PROCESSOS DE DIRUPÇÃO DE FILMES DE PASSIVAÇÃO.O CASO VOLTAMÉTRICO DO Pb EM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>” - XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - SIBEE, Águas de Lindóia - SP. (2007), CD-ROM trabalho R0358-2. (Oral) *(resumo extendido)*.

11) D’Alkaine, C. V.; Garcia, C. M.; Brito, G. A. O.; Pratta, P. M. P. and Fernandes, F. P. “DISRUPTION PROCESSES AT FILMS ELECTROCHEMICALLY GROWN ON METALS” *J. Solid State Electroch.*, **11**(11):1575-1583, 2007. *(artigo)*.

## SÍMBOLOS

$\tau_{E_i}^c$  = Tempo Crítico Para o Reaparecimento dos Fenômenos de Nucleação em um Potencial Suficientemente Catódico  $E_i$  - minutos

$\tau_{E_i}$  = Tempo que o Eletrodo Permanece em Potencial Constante Inicial - minutos

$\eta_i$  = sobrepotencial inicial aplicado sobre o sistema.

$\tau_{im}$  = Tempo que o Eletrodo é Mantido Imerso em uma Dada Solução - minutos

4E = quarto eletrodo

CE = contra eletrodo

$C_{H_2SO_4}^N$ ,  $C_{HSO_4^-}^N$  e  $C_{SO_4^{2-}}^N$  = Concentrações Nominais das Espécies em Sub-Índice

$E_\lambda$  = Potencial de Inversão da Varredura Voltamétrica - Volts

$E_{EHN}$  = Potencial Reversível com Relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio - Volts

$E_i$  = Potencial inicial de varredura voltamétrica - Volts

$E_{im}$  = Potencial de Imersão do eletrodo em uma dada solução - Volts

ER = Eletrodo de Referência

$E_R$  = Potencial de Repouso

$E_{rev}$  = potencial de Equilíbrio ou Reversível

ET = Eletrodo de Trabalho

$i_a$  = Densidade de Corrente Anódica - mA.cm<sup>-2</sup>

$i_i$  = Densidade de Corrente Inicial - mA.cm<sup>-2</sup>

$i_{i,c}$  = Densidade de Corrente Inicial Catódica Estacionária - mA.cm<sup>-2</sup>

$i_p$  = Densidades de Corrente de Pico - mA.cm<sup>-2</sup>

$q_a$  = Densidades de Cargas Anódicas - mC.cm<sup>-2</sup>

$q_{a,t}$  = Densidades de Cargas Anódicas Totais - mC.cm<sup>-2</sup>

$q_c$  = Densidades de Cargas Catódicas - mC.cm<sup>-2</sup>

$q_{pot, E_\lambda}$  = Densidades de Cargas Potenciostática no Potencial de Inversão de Varredura Voltamétrica - mC.cm<sup>-2</sup>

R% =  $(q_c/q_a + q_{pot, E_\lambda}) \times 100\%$  = Rendimento do Processo

$t_\lambda$  = Tempo de Permanência do ET no Potencial de Inversão de Varredura - minutos

$t_i$  = Tempo de Permanência do ET no Potencial Inicial de Varredura - minutos

$v_a$  = Velocidade de Varredura de Potencial no Sentido Anódico - mV.s<sup>-1</sup>

$v_c$  = Velocidade de Varredura de Potencial no Sentido Catódico - mV.s<sup>-1</sup>

## LISTAS DAS LEGENDAS DAS FIGURAS

**FIGURA 2.1:** Chumbo metálico cúbico de face centrada (*ccf*) [BODE, 1977]. (pág. 8)

**FIGURA 2.2:** Diagrama de Pourbaix para o chumbo em meio aquoso a 25 °C [POURBAIX, 1974]. (pág. 10)

**FIGURA 2.3:** Diagrama de equilíbrio de fases de uma mistura Pb-Sb [http://www.infomet.com.br/diagramas\_fases\_vista.php?id\_diagrama=371 acesso em 25/10/2007].(pág. 13)

**FIGURA 2.4:** Diagrama De Fase Para O Sistema Pb-Sn [BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS]. (pág. 16)

**FIGURA 2.5:** Diagrama De Fase Para O Sistema Pb-Ca [BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS]. (pág. 17)

**FIGURA 2.6:** Solubilidade do sulfato de chumbo em ácido sulfúrico para 25 e 0°C versus concentração do ácido [BODE, 1977.]. (pág. 19)

**FIGURA 2.7:** Gráfico mostrando a proporção das espécies H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> livres em soluções aquosas de ácido sulfúrico em função da molaridade do ácido [ROBINSON & STOKES, 1955]. (pág. 21)

**FIGURA 2.8:** Resultados voltamétricos esquemáticos mostrando - 1- pico de formação (ida) e de redução (volta) de um filme de passivação; -2- caso de uma voltametria com retorno nos estágios iniciais de crescimento quando não existe nucleação e -3- caso de uma voltametria com retorno nos estágios iniciais de crescimento quando existe nucleação. (pág. 27)

**FIGURA 2.9:** Representação esquemática da distribuição de potencial interno através de um sistema metal/filme/solução polarizado anódicamente. (pág. 31)

**FIGURA 2.10:** Esquema de crescimento e ruptura do filme durante o tempo de crescimento, (a) o filme é formado, (b) o filme começa a crescer até uma espessura “limite”, (c) parte do filme se rompe a partir de uma espessura onde o campo elétrico já não sustenta a sua estrutura, porém o filme contínuo continua a crescer, (d) o filme roto se cristaliza na superfície do filme contínuo



que continua crescendo, (e) ocorre nova ruptura do filme entre a estrutura cristalizada porosa e a região contínua passiva amorfa. (pág. 33)

**FIGURA 4.1:** Representação Esquemática do Eletrodo de Trabalho. (pág. 53)

**FIGURA. 4.2.1:** Representação Esquemática do Eletrodo de Referência (ER) Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M. (pág. 56)

**FIGURA 4.2.2:** Representação Esquemática do Eletrodo de Referência (ER) de Dupla Camisa Para Hg/HgO/NaOH 1 M/NaOH 1 M. (pág. 57)

**FIGURA 4.3:** Representação Esquemática da Cella Eletroquímica Onde ER Indica o Eletrodo de Referência, 4E o Quarto Eletrodo, ET o Eletrodo de Trabalho e CE o contra Eletrodo. (pág. 58)

**FIGURA 4.4:** Representação esquemática do borbulhador de N<sub>2</sub> utilizado (A - saída de gás para saturar a solução com N<sub>2</sub>, B - saída de N<sub>2</sub> sob a solução, C - entrada de gás N<sub>2</sub> no borbulhador). (pág. 59)

**FIGURA 4.5:** Voltamograma típico da oxidação/redução do Pb em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M onde se encontram assinalados os parâmetros denominados densidade de carga anódica (q<sub>a</sub>), densidade de carga catódica (q<sub>c</sub>), potencial de inversão de varredura (E<sub>λ</sub>) e potencial inicial (E<sub>i</sub>). (pág. 60)

**FIGURA 4.6:** Múltiplas voltametrias de Pb puro em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M preparado com água deionizada. E<sub>im</sub>=E<sub>i</sub>=-1,3 Volts; E<sub>λ</sub>=-0,2 Volts (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M), v=5 mV.s<sup>-1</sup> i<sub>i,c</sub>=0,37 mA.cm<sup>-2</sup> (ampliação em 10 vezes da escala). Curva 4 com inversão de varredura no início do pico para observação de fenômenos de nucleação, no caso, ausente. (pág. 64)

**FIGURA 4.7:** Voltametria de Pb puro em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M preparado com água deionizada. E<sub>im</sub>=E<sub>i</sub>=-1,3 Volts; E<sub>λ</sub>=-0,2 Volts (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M), v=50 mV.s<sup>-1</sup> i<sub>i,c</sub>=1 mA.cm<sup>-2</sup>. (pág. 65)

**FIGURA 4.8:** Voltametria de Pb puro em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,1 M preparado com água deionizada. E<sub>im</sub>=E<sub>i</sub>=-1,3 Volts; E<sub>λ</sub>=-0,2 Volts (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M), v=50 mV.s<sup>-1</sup> i<sub>i,c</sub>=1 mA.cm<sup>-2</sup>. (pág. 66)

**FIGURA 4.9:** Múltiplas voltametrias de Pb puro em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M preparado com água milli-Q.  $E_{im}=E_i=-1,3$  Volts;  $E_\lambda=-0,2$  Volts (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M),  $v = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$   $i_{i,c} = 0,37 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (ampliação em 10 vezes da escala). Curva 4 com inversão de varredura no início do pico para observação de fenômenos de nucleação, no caso, ausente. (pág. 67)

**FIGURA 4.10:** Representação das densidades de corrente de pico  $i_p$  de múltiplas voltametrias anódicas de Pb em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M a diferentes velocidades de varredura anódica com polimento prévio a cada uma delas. (pág. 73)

**FIGURA 4.11:** Voltametrias sucessivas de crescimento/redução/dissolução redutiva, com intervalos potenciostáticos em  $E_i$  de 5 minutos. Sistema Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M.  $E_i = -1,3$  Volts.  $E_\lambda = -0,7$  Volts (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M).  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . E o programação de potencial voltamétrico utilizado, ao lado. (pág. 74)

**FIGURA 4.12:** Representação das densidades de carga dos picos anódicos das FIGURAS 4.11 para os dados (a) quando  $E_i = -1,3$  Volts e  $\tau_i=5'$  e para os dados (b) quando  $E_i = -1,2$  Volts e  $\tau_i=5'$  versus o número de ciclos de crescimento/redução/dissolução redutiva. (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). (pág. 77)

**FIGURA 4.13.** Voltametria típica de Pb puro em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M mostrando a existência de nucleação na formação do filme de PbSO<sub>4</sub> quando o ET permanece polarizado por 5 min em  $E_i$  com evolução de H<sub>2</sub>.  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $E_i = -1,2$  Volts. (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). (a) Pre-tratamento: polimento com lixa 600.; (b). Pre-tratamento: polimento com lixa 600, seguido por imersão em acetato de amônio saturado. (pág. 80)

**FIGURA 4.14:** Voltametria anódico/catódica (curvas 1) de uma liga de Pb/Ca/Sn/Ag em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M.  $E_i = -1,2$  Volts.  $i_i = 0,025 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .  $E_\lambda = -0,5$  Volts por 5 minutos. Varredura catódica até um potencial de -1,3 Volts onde se esperou durante 10 minutos sob razoável evolução de hidrogênio.  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção da varredura para cada corrente. Para comparação, se tem colocado também toda a parte anódica de uma voltametria (curva 1). (a) Curva 2 (a continuação da anterior), mas com um  $E_\lambda$  de -0,92 Volts. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. (b) Curva 2 (a continuação da anterior), mas com um  $E_\lambda$  de -0,82 Volts. Pre-tratamento: polimento com lixa 600, seguido de mergulhamento em solução de acetato de amônio saturada. (pág. 81)

**FIGURA 4.15:** Voltametria típica de Pb puro em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M. Pre-tratamento: polimento com lixa 600.  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ .  $E_i = -1,2 \text{ Volts}$  (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). (pág. 82)

**FIGURA 4.16:** Representação das densidades de cargas potenciostáticas a tempo constante de 5 min registradas ao final da varredura de potencial no sentido anódico, com  $v_c = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ , versus a respectiva velocidade de varredura anódica. Regressão polinomial realizada para indicar tendência de valor constante para  $v_a > 50 \text{ mV.s}^{-1}$ . (pág. 84)

**FIGURA 4.17:** Voltametria típica de Pb puro **(a)** e liga Pb/Sn/Ca/Ag **(b)** em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M. Previa à varredura de catódica de retorno e após a de formação anódica se manteve constante o potencial do eletrodo em -0,7 Volts durante 5 minutos. Pre-tratamento: polimento com lixa 600.  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ .  $E_i = -1,2 \text{ Volts}$  (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). (pág. 85)

**FIGURA 4.18:** Voltametria anódico/catódica de uma liga de Pb/Ca/Sn/Ag em 4,6 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $E_i = -1,2 \text{ Volts}$ .  $i_i = 0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  $E_\lambda = -0,5 \text{ Volts}$  (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). Tempo de espera em  $E_\lambda$  de 5 minutos.  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção da varredura para cada corrente. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E o programação de potencial voltamétrico utilizado, ao lado. (pág. 86)

**FIGURA 4.19:** Voltametrias típicas de **(a)** eletrodo de Pb puro em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M a  $v_a = 20 \text{ mV.s}^{-1}$  no sentido anódico com tempo de espera até  $q_\lambda$  constante em  $E_\lambda$  de +1,5 Volts e **(b)** eletrodo previamente formado em **(a)** agora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v_c = 20 \text{ mV.s}^{-1}$  no sentido catódico a partir de  $E_i = +1,3 \text{ Volts}$  (ER=Hg/HgO/NaOH 1 M/ NaOH 1 M). Polimento mecânico em lixa 600 antes das voltametrias em **(a)**. (pág.89)

**FIGURA 4.20.1:** Voltametrias típicas de **(a)** eletrodo de Pb puro em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M a  $v_a = 20 \text{ mV.s}^{-1}$  no sentido anódico com tempo de espera até  $q_\lambda$  constante em  $E_\lambda$  de +1,0 Volts (ER=Hg/HgO/NaOH 1 M/ NaOH 1 M) e **(b)** eletrodo previamente formado em **(a)** agora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v_c = 20 \text{ mV.s}^{-1}$  no sentido catódico a partir de  $E_i = +1,1 \text{ Volts}$  (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). Polimento mecânico em lixa 600 antes das voltametrias em **(a)**. (pág. 92)

**FIGURA 4.20.2:** Voltametrias típicas de **(a)** eletrodo de Pb puro em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M a  $v_a = 20 \text{ mV.s}^{-1}$  no sentido anódico com tempo de espera até  $q_\lambda$  constante em  $E_\lambda$  de +1,5 Volts e **(b)** eletrodo previamente formado em **(a)**

agora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v_c=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido catódico a partir de  $E_i=+1,3$  Volts. Polimento mecânico em lixa 600 antes das voltametrias em **(a)**. (pág. 93)

**FIGURA 4.20.3:** Voltametrias típicas de **(a)** eletrodo de Pb puro em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M a  $v_a=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido anódico com tempo de espera até  $q_\lambda$  constante em  $E_\lambda$  de +1,5 Volts e **(b)** eletrodo previamente formado em **(a)** agora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v_c=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido catódico a partir de  $E_i=+1,2$  Volts. Polimento mecânico em lixa 600 antes das voltametrias em **(a)**. (pág. 94)

**FIGURA 4.20.4:** Voltametrias típicas de **(a)** eletrodo de Pb puro em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M a  $v_a=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido anódico com tempo de espera até  $q_\lambda$  constante em  $E_\lambda$  de +1,3 Volts e **(b)** eletrodo previamente formado em **(a)** agora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v_c=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido catódico a partir de  $E_i=+1,3$  Volts. Polimento mecânico em lixa 600 antes das voltametrias em **(a)**. (pág. 95)

**FIGURA 4.20.5:** Voltametrias típicas de **(a)** eletrodo de Pb puro em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M a  $v_a=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido anódico com tempo de espera até  $q_\lambda$  constante em  $E_\lambda$  de +1,1 Volts e **(b)** eletrodo previamente formado em **(a)** agora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v_c=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido catódico a partir de  $E_i=+1,4$  Volts. Polimento mecânico em lixa 600 antes das voltametrias em **(a)**. (pág. 96)

**FIGURA 4.20.6:** Voltametrias típicas de **(a)** eletrodo de Pb puro em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M a  $v_a=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido anódico com tempo de espera até  $q_\lambda$  constante em  $E_\lambda$  de +1,1 Volts e **(b)** eletrodo previamente formado em **(a)** agora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v_c=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido catódico a partir de  $E_i=+1,3$  Volts até  $E_\lambda$  de -1,2 Volts. Polimento mecânico em lixa 600 antes das voltametrias em **(a)**. (pág. 97)

**FIGURA 4.21:** Voltametrias anódicas **(a)** e **(b)** de um eletrodo de Pb puro em  $\text{NaNO}_3$  1 M e pH 4 a  $v=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  desde  $E_i=-1,2$  Volts até  $E_\lambda$  com espera até carga constante neste potencial, no sentido anódico, e catódica **(c)** de eletrodo previamente formado em **(a)** agora reduzido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , no sentido catódico, desde  $E_i=0$  Volts até  $E_\lambda$  de -1,2 Volts. Polimento mecânico em lixa 600 antes das voltametrias em **(a)** e **(b)**. (pág. 99)

**FIGURA 4.22:** Voltametrias catódicas **(a)** e **(b)** em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M com eletrodo previamente formado anódicamente em  $\text{NaNO}_3$  1 M e pH 4 conforme **FIGURA 4.20(a)**.  $v_a=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  desde  $E_i=-1,2$  Volts até  $E_\lambda$  de -0,2 Volts, agora reduzido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v_c=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , no sentido catódico **(a)** e **(b)**, desde  $E_i=0$  Volt até  $E_\lambda$  de +1,2 Volts. Polimento mecânico em lixa 600 antes da voltametria anódica. (pág. 100)

**FIGURA 4.23:** Voltametria anódica/catódica do chumbo em meio alcalino, neste caso NaOH 0,5 M, onde se apresentam três picos anódicos  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ , para potenciais crescentes. O  $a_3$  se recobre com a evolução de oxigênio.  $v_a = 100 \text{ mV.s}^{-1}$  desde  $E_i = -1,5 \text{ Volts}$  até  $E_\lambda$  de  $+1,9 \text{ Volts}$ ,  $v_c = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ , no sentido catódico, até  $E_\lambda$  de  $-1,9 \text{ Volts}$ . Polimento mecânico em lixa 600 antes da voltametria anódica. (pág. 103)

**FIGURA 4.24:** Voltametria anódica/catódica do chumbo em meio alcalino, NaOH 1 M, onde se apresentam três picos anódicos  $a_1$ ,  $a_2$  e início do  $a_3$ , para potenciais crescentes.  $v_a = 100 \text{ mV.s}^{-1}$  desde  $E_i = -1,5 \text{ Volts}$  até  $E_\lambda$  de  $+1,1 \text{ Volts}$ ,  $v_c = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ , no sentido catódico, até  $E_\lambda$  de  $-1,9 \text{ Volts}$ .  $i_d$  na redução entre os picos  $a_2$  e  $a_1$ . Polimento mecânico em lixa 600 antes da voltametria anódica. (pág. 104)

**FIGURA 4.25:** Voltametria anódica/catódica do chumbo em meio alcalino, NaOH 1 M, onde se apresenta apenas o pico anódico  $a_1$ .  $v_a = 100 \text{ mV.s}^{-1}$  desde  $E_i = -1,5 \text{ Volts}$  até  $E_\lambda$  de  $-0,1 \text{ Volts}$ ,  $v_c = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ , no sentido catódico, até  $E_\lambda$  de  $-1,9 \text{ Volts}$ .  $i_d$  na redução anterior ao pico  $a_1$ . Polimento mecânico em lixa 600 antes da voltametria anódica. (pág. 105)

**FIGURA 5.1:** Medida de potencial após 20 minutos de imersão do eletrodo de trabalho  $\text{Pb}^1$  em diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ER =  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M/  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M). Multímetro desconectado durante o tempo de espera. (pág. 111)

**FIGURA 5.2:** Evolução de potencial com o tempo para um sistema  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$  10 M medido contra ER =  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  10 M. Multímetro desconectado durante o tempo de espera e conectado somente para medida de potencial nos tempos assinalados no gráfico. (pág. 112)

**FIGURA 5.3:** Resultados de medidas de  $E_{im}$ , potencial imediatamente medido após a imersão do ET na solução de trabalho para diferentes  $C^N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ . Os pontos assinalados foram medidos contra ER com concentração de ácido igual a solução de trabalho, os demais pontos foram medidos contra ER de dupla camisa com solução de ácido na concentração de 4,6 M. Multímetro conectado durante imersão do ET. (pág. 115)

**FIGURA 5.4:** Resultados de medidas de  $E_R$ , potencial medido após a imersão do ET após um tempo  $t=30 \text{ min}$  na solução de trabalho para diferentes

---

<sup>1</sup> eletrodo nº 1, chumbo 1 (ver apêndice B)

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{N}}$ . Os pontos assinalados foram medidos contra ER com concentração de ácido igual a solução de trabalho, os demais pontos foram medidos contra ER de dupla camisa com solução de ácido na concentração de 4,6 M. Multímetro desconectado durante o tempo de espera. (pág. 117)

**FIGURA 5.5:** Resultados de medidas de  $E_{\text{R}}$  para diferentes  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{N}}$  e conseqüentemente diferente  $C_{\text{HSO}_4^-}$ , em qual valor os  $E_{\text{R}}$  são registrados. Valores de  $C_{\text{HSO}_4^-}$  calculados a partir do Diagrama de Robinson & Stokes (**FIGURA 2.7**).  $E_{\text{R}}$ , potencial medido após a imersão do ET após um tempo  $t=30$  min na solução de trabalho para diferentes  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{N}}$ . Os pontos assinalados foram medidos contra ER com concentração de ácido igual a solução de trabalho, os demais pontos foram medidos contra ER de dupla camisa com solução de ácido na concentração de 4,6 M. (pág. 118)

**FIGURA 5.6:** Medidas Voltamétricas para o eletrodo de trabalho  $\text{Pb}^*$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 M com velocidades de varredura  $v= 5, 10, 20$  e  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (ER= $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M/  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M). Medidas realizadas sem o tratamento do eletrodo em solução  $\text{NH}_4\text{Ac}$  saturada.  $E_i = -1,1$  Volts;  $i_i = 0,0842 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Varredura a partir de  $-1,3$  Volts até  $-1,1$  Volts a  $v= 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  não registrada. (pág. 121)

**FIGURA 5.7:** Medidas Voltamétricas para o eletrodo de trabalho  $\text{Pb}^*$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 M com velocidades de varredura  $v= 5, 10, 20$  e  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (ER= $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M/  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M). Medidas realizadas sem o tratamento do eletrodo em solução  $\text{NH}_4\text{Ac}$  saturada.  $E_i = -1,1$  Volts;  $i_i = 0,0842 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Varredura a partir de  $-1,3$  Volts até  $-1,1$  Volts a  $v= 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  não registrada. (pág. 121)

**FIGURA 5.8:** Conjunto de voltametrias de  $\text{Pb}$  puro em 4,6 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com diferentes velocidades de varredura anódica ( $v_a$ ) entre  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , porém a uma mesma velocidade de varredura catódica ( $v_c$ ) de  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e a programação voltamétrica utilizada.  $E_i = -1,3$  Volts,  $t_i = 5'$ ;  $v_a$  variáveis,  $v_c = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $E_{\lambda,a} = -0,7$  Volts,  $t_{\lambda,a} = 5'$ ;  $E_{\lambda,c} = -1,3$  Volts. (ER:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M). (pág. 123)

**FIGURA 5.9:** Densidades de cargas  $q_a$  e  $q_c$  correspondentes às voltametrias da **FIGURA 5.8** para ciclos de formação e redução do filme de  $\text{PbSO}_4$  em diferentes  $v_a$  e mesmo  $v_c$ .  $E_i = -1,3$  Volts,  $t_i = 5'$ ;  $v_a$  variáveis,  $v_c = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $E_{\lambda,c} = -1,3$  Volts;  $E_{\lambda,a} = -0,7$  Volts,  $t_{\lambda,a} = 5'$ . (pág. 123)

\* eletrodo  $n^0$  1, chumbo 1 (ver apêndice B)

**FIGURA 5.10:** Conjunto de voltametrias de Pb puro em 4,6 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com mesma velocidade de varredura anódica ( $v_a$ ) de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ , porém a diferentes velocidades de varredura catódica ( $v_c$ ) entre  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  e  $200 \text{ mV.s}^{-1}$ .  $E_i = -1,3 \text{ Volts}$ ,  $t_i = 5'$ ;  $E_{\lambda} = -0,7$ ,  $t_{\lambda,a} = 5'$ ; Volts e  $E_f = -1,5 \text{ Volts}$ . E a programação voltamétrica utilizada, ao lado. (ER:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M). (pág. 125)

**FIGURA 5.11:** Densidades de cargas  $q_a$  e  $q_c$  correspondentes às voltametrias da **FIGURA 5.10** para ciclos de formação e redução do filme de  $\text{PbSO}_4$  em mesma  $v_a$  e diferentes  $v_c$ .  $E_i = -1,3 \text{ Volts}$ ,  $t_i = 5'$ ;  $v_a = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $v_c$  variáveis;  $E_{\lambda,c} = -1,3 \text{ Volts}$ ,  $t_{\lambda,c} = 5'$ ;  $E_{\lambda,a} = -0,7 \text{ Volts}$ ,  $t_{\lambda,a} = 5'$ . (pág. 124)

**FIGURA 5.11:** Densidades de cargas  $q_a$  e  $q_c$  correspondentes às voltametrias da **FIGURA 5.10** para ciclos de formação e redução do filme de  $\text{PbSO}_4$  em mesma  $v_a$  e diferentes  $v_c$ .  $E_i = -1,3 \text{ Volts}$ ,  $t_i = 5'$ ;  $v_a = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $v_c$  variáveis;  $E_{\lambda,c} = -1,3 \text{ Volts}$ ,  $t_{\lambda,c} = 5'$ ;  $E_{\lambda,a} = -0,7 \text{ Volts}$ ,  $t_{\lambda,a} = 5$ . (pág. 126)

**FIGURA 5.12:** Conjunto de voltametrias de Pb puro em 4,6 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com mesma velocidade de varredura anódica ( $v_a$ ) de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ , no quadro maior; porém a diferentes velocidades de varredura catódica ( $v_c$ ), entre  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  e  $250 \text{ mV.s}^{-1}$ , no quadro menor acima. E a programação voltamétrica utilizada, no quadro menor. A curva 1 de  $v_c = 10 \text{ mV.s}^{-1}$  não foi registrada neste conjunto de voltametrias. (ER:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M). (pág. 127)

**FIGURA 5.13: (a)** Densidades de cargas  $q_a$  e  $q_c$  correspondentes às voltametrias da **FIGURA 5.12** para ciclos de formação e redução do filme de  $\text{PbSO}_4$  em mesma  $v_a$  e diferentes  $v_c$ .  $E_i = -1,3 \text{ Volts}$ ,  $t_i = 5'$ ;  $v_a = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $v_c$  variáveis;  $E_{\lambda,c} = -1,3 \text{ Volts}$ ,  $t_{\lambda,c} = 5'$ ;  $E_{\lambda,a} = -0,7 \text{ Volts}$ ,  $t_{\lambda,a} = 5'$ . **(b)** Ampliação do início das curvas. (pág. 128)

**FIGURA 5.14:** Voltametria anódico/catódica de Pb puro em 4,6 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $E_i = -1,2 \text{ Volts}$ .  $i_i = 0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  $E_{\lambda} = -0,7 \text{ Volts}$  por 5 minutos. Varredura catódica até um potencial de  $-1,2 \text{ Volts}$  para imediatamente reiniciar a varredura anódica. Curva 4 (a continuação das anteriores), mas com um  $E_{\lambda}$  na região de potenciais de nucleação.  $v_a$  e  $v_c = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E a programação voltamétrica utilizada, ao lado. (ER:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M). (pág. 131)

**FIGURA 5.15:** Voltametria anódico/catódica de Pb puro em 4,6 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $E_{im} = -1,3 \text{ Volts}$ ,  $\tau_{im} = 5 \text{ min}$ .  $E_i = -1,2 \text{ Volts}$ .  $i_i = 0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  $E_{\lambda} = -$

0,92 Volts para a curva 3.  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção da varredura para cada corrente. Para comparação, se tem colocado também toda a parte anódica das voltametrias. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E a programação voltamétrica utilizada, ao lado. (ER: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). (pág. 134)

**FIGURA 5.16:(a)** Voltametria típica de Pb puro em 4,6 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mostrando a existência de nucleação na formação do filme de PbSO<sub>4</sub>. Pre-tratamento: polimento com lixa 600.  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ .  $E_i = -1,2 \text{ Volts}$ . **(b)** Voltametria típica de Pb puro em 4,6 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mostrando a existência de nucleação na formação do filme de PbSO<sub>4</sub>. Pre-tratamento: polimento com lixa 600 seguido por imersão em acetato de amônio saturado.  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ .  $E_i = -1,2 \text{ Volts}$ . E a programação voltamétrica utilizada, ao centro. (ER: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). (pág. 135)

**FIGURA 5.17:** Tempo crítico para o reaparecimento dos fenômenos de nucleação em um potencial suficientemente catódico  $E_i$  ( $\tau_{E_i}^c$ ) para se detectar nucleação na voltametria subsequente, versus a velocidade de varredura anódica ( $v_a$ ), para o crescimento anterior do filme de passivação de PbSO<sub>4</sub> sobre Pb em 4,6 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  $v_c = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . (ER: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). (pág. 137)

**FIGURA 5.18:** Voltametria anódico/catódica de uma liga de Pb/Ca/Sn/Ag em 4,6 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  $E_i = -1,2 \text{ Volts}$ .  $i_i = 0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  $E_\lambda = -0,5 \text{ Volts}$ .  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção da varredura para cada corrente. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E a programação voltamétrica utilizada, ao lado. (ER: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M).. (pág. 139)

**FIGURA 5.19:** Voltametria anódico/catódica de uma liga de Pb/Ca/Sn/Ag em 4,6 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  $E_i = -1,2 \text{ Volts}$ .  $i_i = 0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  $E_\lambda = -0,92 \text{ Volts}$  para a curva 2.  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção da varredura para cada corrente. Para comparação, se tem colocado também toda a parte anódica de uma voltametria (curva 1). Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E a programação voltamétrica utilizada, ao lado. (ER: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). (pág. 141)

**FIGURA 5.20:** Voltametrias cíclicas (curvas 1, 2 e 3) anódico/catódica de uma liga de Pb/Ca/Sn/Ag em 4,6 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  $E_i = -1,2 \text{ Volts}$ .  $i_i = 0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  $E_\lambda = -0,5 \text{ Volts}$ . Curva 4 (a continuação das anteriores) com  $E_\lambda$  de  $-0,96 \text{ Volts}$ .  $v_a$  e  $v_c = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção das varreduras para cada corrente. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E a



programação voltamétrica utilizada, ao lado. (ER: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). (pág. 142)

**FIGURA 5.21:** Voltametrias cíclicas (curvas de 1 a 5) anódico/catódicas sucessivas de uma liga de Pb/Ca/Sn/Ag em 4,6 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  $E_i = -1,2$  Volts.  $i_i = 0,025$  mA.cm<sup>-2</sup>.  $E_\lambda = -0,5$  Volts. Entre cada varredura anódico/catódica se varreu até um potencial de -1,3 Volts onde se esperou durante 5 minutos sob razoável evolução de hidrogênio. Curva 6 (a continuação das anteriores, e tendo também procedido a provocar a evolução de hidrogênio previamente), mas com um  $E_\lambda$  de -0,91 Volts.  $v_a$  e  $v_c = 20$  mV.s<sup>-1</sup>. As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E a programação voltamétrica utilizada, ao lado. (ER: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). (pág. 143)

**FIGURA 5.22:** Voltametria anódico/catódica (curvas 1) de uma liga de Pb/Ca/Sn/Ag em 4,6 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  $E_i = -1,2$  Volts.  $i_i = 0,025$  mA.cm<sup>-2</sup>.  $E_\lambda = -0,5$  Volts por 5 minutos. Varredura catódica até um potencial de -1,3 Volts onde se esperou durante 10 minutos sob razoável evolução de hidrogênio. Curva 2 (a continuação da anterior), mas com um  $E_\lambda$  de -0,82 Volts.  $v = 20$  mV.s<sup>-1</sup>. As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600 seguido de mergulhamento em acetato de amônio. E a programação voltamétrica utilizada, ao lado. (ER: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M) (pág. 144)

**FIGURA 5.23:** Modelo de formação/redução/dissolução redutiva para o sistema Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> proposto com base em resultados voltamétricos. (pág. 146)

**FIGURA 5.24:** Representação esquemática do campo elétrico através de um sistema metal/filme/solução polarizado anódicamente onde a migração dos íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> vai contra a orientação do campo elétrico local. (pág. 152)

**FIGURA 5.25:** Voltametria anódica desde a região de potencial de evolução de H<sub>2</sub> até a região de potencial de evolução de O<sub>2</sub> onde ocorre a transformação PbO/PbO<sub>2</sub> para a formação do eletrodo de PbO<sub>2</sub> crescido sobre Pb em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M.  $v_a = 100$  mV.s<sup>-1</sup>, ER Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M.  $E_i - 1,2$  Volts,  $E_\lambda + 2,0$  Volts por 5 min. (pág. 154)

**FIGURA 5.26:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do PbO<sub>2</sub>/PbO de eletrodo de PbO<sub>2</sub> crescido sobre Pb em solução

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, conforme **FIGURA 5.25**. Redução em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, com  $v_c=10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $v_a= 5 \text{ a } 40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M. E<sub>i</sub> +1,7 Volts, E<sub>λ</sub> +1,3 Volts. (pág. 155)

**FIGURA 5.27:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do PbO<sub>2</sub>/PbO de eletrodo de PbO<sub>2</sub> crescido sobre Pb em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, conforme **FIGURA 5.25**. Redução em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, com  $v_c=10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $v_a= 80 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M. E<sub>i</sub> +1,8 Volts, E<sub>λ</sub> ~ +0,9 Volts. (pág. 156)

**FIGURA 5.28:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do PbO<sub>2</sub>/PbO de eletrodo de PbO<sub>2</sub> crescido sobre Pb em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, conforme **FIGURA 5.25**. Redução em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, com  $v_c=10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $v_a= 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M. E<sub>i</sub> +1,9 Volts, E<sub>λ</sub> ~ +0,9 Volts (pág. 156)

**FIGURA 5.29:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do PbO<sub>2</sub>/PbO de eletrodo de PbO<sub>2</sub> crescido sobre Pb em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, conforme **FIGURA 5.25**. Redução em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, com  $v_c=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $v_a= 5 \text{ a } 40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M. E<sub>i</sub> +1,7 Volts, E<sub>λ</sub> +1,3 Volts. (pág. 157)

**FIGURA 5.30:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do PbO<sub>2</sub>/PbO de eletrodo de PbO<sub>2</sub> crescido sobre Pb em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, conforme **FIGURA 5.25**. Redução em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, com  $v_c=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $v_a= 80 \text{ a } 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M. E<sub>i</sub> +2,0 Volts, E<sub>λ</sub>+0,7 Volts. (pág. 158)

**FIGURA 5.31:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do PbO<sub>2</sub>/PbO de eletrodo de PbO<sub>2</sub> crescido sobre Pb em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, conforme **FIGURA 5.25**. Redução em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, com  $v_c=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $v_a= 5 \text{ a } 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M. E<sub>i</sub> +2,0 Volts, E<sub>λ</sub> +0,7 Volts. (pág. 159)

**FIGURA 5.32:** Densidades de cargas anódicas e catódicas envolvidas nos processos de redução/formação das **FIGURAS 5.29 e 5.30**. Redução em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, com  $v_c= 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $v_a= 120 \text{ e } 160 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M. E<sub>i</sub> +2,0 Volts, E<sub>λ</sub> +0,7 Volts. (pág. 160)

**FIGURA 5.33:** Voltametria anódica desde a região de potencial de evolução de H<sub>2</sub> até o início da região de potencial de evolução de O<sub>2</sub> onde ocorre

a transformação PbO/PbO<sub>2</sub> para a formação do eletrodo de PbO<sub>2</sub> crescido sobre Pb em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M.  $v_a = 200 \text{ mV.s}^{-1}$  e  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $v_c = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . ER: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M.  $E_i = -1,5 \text{ Volts}$ ,  $E_\lambda = +1,7 \text{ Volts}$  por 5 min. (pág. 161)

**FIGURA 5.34:** Voltametria anódico/catódica de um eletrodo de Pb em 1,0 M de NaOH.  $E_i = -1,5 \text{ Volts}$ .  $E_\lambda = +1,1 \text{ Volts}$ . Varredura catódica até um potencial de -1,9 Volts (também potencial de imersão do eletrodo antes da medida)  $v_a = v_c = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. ER: Hg/HgO/NaOH 1,0 M. (pág. 164)

**FIGURA 5.35:** Voltametria anódico/catódica de um eletrodo de Pb em 1,0 M de NaOH.  $E_i = -1,5 \text{ Volts}$ .  $E_\lambda = -0,1 \text{ Volts}$  Varredura catódica até um potencial de -1,9 Volts (também potencial de imersão do eletrodo antes da medida)  $v_a = 100 \text{ mV.s}^{-1}$  entre  $E_i$  e  $E_\lambda$ .  $v_c = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. (pág. 168)

**FIGURA 5.36:** Voltametria anódico/catódica de um eletrodo de Pb em 1,0 M de NaOH.  $E_i = -1,5 \text{ Volts}$ .  $E_\lambda = -0,1 \text{ Volts}$  Varredura catódica até um potencial de -1,9 Volts (também potencial de imersão do eletrodo antes da medida)  $v_a = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  entre  $E_i$  e  $E_\lambda$ .  $v_c = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ .  $\tau_1$  e  $\tau_2$  são os tempos, em minutos, que se manteve o ET nos potenciais assinalados na figura a para estabilização da densidade de corrente. As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600 (pág. 169)

**FIGURA 5.37:** Voltametria anódico/catódica de um eletrodo de Pb em 1,0 M de NaOH.  $E_i = -1,5 \text{ Volts}$ .  $E_\lambda = +0,8 \text{ Volts}$  Varredura catódica até um potencial de -1,9 Volts (também potencial de imersão do eletrodo antes da medida)  $v_a = 100 \text{ mV.s}^{-1}$  entre  $E_i$  e  $E_\lambda$ .  $v_c = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E ampliação do detalhe (pág. 170)

**FIGURA 5.38:** Voltametria anódico/catódica de um eletrodo de Pb em 1,0 M de NaOH.  $E_i = -1,5 \text{ Volts}$ .  $E_\lambda = +1,1 \text{ Volts}$  Varredura catódica até um potencial de -1,9 Volts (também potencial de imersão do eletrodo antes da medida)  $v_a = 100 \text{ mV.s}^{-1}$  entre  $E_i$  e  $E_\lambda$ .  $v_c = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E ampliação do detalhe. (pág. 171)

**FIGURA 5.39:** Voltametria anódica e curva potenciostática sobreposta, em potencial  $E_{\lambda} = +1,1$  Volts, de um eletrodo de Pb em 1,0 M de NaOH.  $E_i = +1,5$  Volts.  $v_a = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. (pág. 172)

**FIGURA 5.40:** Voltametria catódica na região do  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  de eletrodo de  $\text{PbO}_2$  crescido sobre Pb em solução alcalina conforme **FIGURA 5.39**, porém após 2:00 h de potenciostática. Redução em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, com  $v_c = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ , ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M.  $E_i +1,3$  Volts,  $E_{-\lambda} +0,9$  Volts. (pág. 173)

**FIGURA 5.41:** Infravermelho (a) de amostra do filme crescido eletroquimicamente sobre Pb em meio alcalino segundo texto; (b) de  $\text{PbO}_2$  químico (pág. 174)

**FIGURA 5.42:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  de eletrodo de  $\text{PbO}_2$  crescido sobre Pb em solução NaOH 1 M conforme **FIGURA 5.39**. Redução em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, com  $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ , ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M.  $E_i +1,65$  Volts,  $E_{\lambda} \sim +1,18$  Volts. (pág. 175)

**FIGURA 5.43:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  de eletrodo de  $\text{PbO}_2$  crescido sobre Pb em solução NaOH 1 M conforme **FIGURA 5.39**. Redução em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, com  $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ , ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M.  $E_i +1,65$  Volts,  $E_{\lambda} \sim +1,05$  Volts. (pág. 176)

**FIGURA 5.44:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  de eletrodo de  $\text{PbO}_2$  crescido sobre Pb em solução NaOH 1 M conforme **FIGURA 5.39**. Redução em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, com  $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ , ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M.  $E_i +1,65$  Volts,  $E_{\lambda} \sim +1,05$  Volts com polarização interrompida neste potencial por 15 segundos. (pág. 176)

**FIGURA 5.45:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  de eletrodo de  $\text{PbO}_2$  crescido sobre Pb em solução NaOH 1 M conforme **FIGURA 5.39**. Redução em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, com  $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ , ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M.  $E_i +1,65$  Volts,  $E_{\lambda} \sim +0,9$  Volts com polarização interrompida neste potencial por 15 segundos. (pág. 177)

**FIGURA A.1:** Esquema do sistema de vácuo para borbulhar ar através das soluções montado dentro de uma capela. (pág. 195)

**FIGURA A.2:** Esquema de gotejamento do mercúrio através das soluções do procedimento de purificação do mesmo. (pág. 194)

**FIGURA A.3:** Esquema do eletrodo de referência invertido para a formação do  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  “*in situ*”. (pág. 197)

**FIGURA A.4:** Esquema da formação “*ex situ*” do  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  para a montagem do eletrodo de referência. (pág. 200)

## LISTAS DOS TÍTULOS DAS TABELAS

**TABELA 4.1:** Tipos de Chumbo metálico utilizados como amostras na confecção dos eletrodos de trabalho. Análises completas das amostras de Pb se encontram do **Apêndice B**. (pág. 50)

**TABELA 4.2:** Tipos de água e parâmetros analisados segundo especificações de normas publicadas e citadas anteriormente [<http://www.pncq.org.br/atualização/docs/H2O.doc> (30/09/2003)]: (pág. 61)

**TABELA 5.1:** Medida de potencial após 20 minutos de imersão do eletrodo de trabalho Pb\* em diferentes concentrações nominais de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ER =  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M/  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M). (pág. 108)

**TABELA B.1.1:** Eletrodos de chumbo confeccionados com chumbo puro 1 e suas dimensões. (pág. 202)

**TABELA B.1.2:** Resultado da análise via emissão ótica – limite de detecção: 5%, centelha ótica 400.000 Volts, área de análise: 1 cm diâmetro. (pág. 202)

**TABELA B.2.1:** Eletrodos de chumbo confeccionados com chumbo puro 2 e suas dimensões. (pág. 203)

**TABELA B.2.2:** Resultado da análise via emissão ótica – limite de detecção: 5%, centelha ótica 400.000 Volts, área de análise: 1 cm diâmetro. (pág. 203)

**TABELA B.3.1:** Eletrodos de chumbo confeccionados com a liga de chumbo Pb/Sn/Ca + Ag e suas dimensões. (pág. 204)

**TABELA B.3.2:** Resultado da análise via emissão ótica – limite de detecção: 5%, centelha ótica 400.000 Volts, área de análise: 1 cm diâmetro. (---- ---- valores não fornecidos). (pág. 204)

## LISTAS DOS TÍTULOS DAS TABELAS

**TABELA 4.1:** Tipos de Chumbo metálico utilizados como amostras na confecção dos eletrodos de trabalho. Análises completas das amostras de Pb se encontram do **Apêndice B**. (pág. 50)

**TABELA 4.2:** Tipos de água e parâmetros analisados segundo especificações de normas publicadas e citadas anteriormente [<http://www.pncq.org.br/atualização/docs/H2O.doc> (30/09/2003)]: (pág. 62)

**TABELA 5.1:** Medida de potencial após 20 minutos de imersão do eletrodo de trabalho Pb\* em diferentes concentrações nominais de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ER = Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). (pág. 110)

**TABELA B.1.1:** Eletrodos de chumbo confeccionados com chumbo puro 1 e suas dimensões. (pág. 202)

**TABELA B.1.2:** Resultado da análise via emissão ótica – limite de detecção: 5%, centelha ótica 400.000 Volts, área de análise: 1 cm diâmetro. (pág. 202)

**TABELA B.2.1:** Eletrodos de chumbo confeccionados com chumbo puro 2 e suas dimensões. (pág. 203)

**TABELA B.2.2:** Resultado da análise via emissão ótica – limite de detecção: 5%, centelha ótica 400.000 Volts, área de análise: 1 cm diâmetro. (pág. 203)

**TABELA B.3.1:** Eletrodos de chumbo confeccionados com a liga de chumbo Pb/Sn/Ca + Ag e suas dimensões. (pág. 204)

**TABELA B.3.2:** Resultado da análise via emissão ótica – limite de detecção: 5%, centelha ótica 400.000 Volts, área de análise: 1 cm diâmetro. (---- valores não fornecidos). (pág. 204)

## **LISTAS DAS LEGENDAS DAS FOTOS**

**FOTO 4.1:** Cinco ampolas fechadas a vácuo com as estruturas metálicas dos eletrodos de trabalho, após tratamento térmico até uma temperatura de 60<sup>0</sup>C por 264 horas (11 dias), seguido de resfriamento lento até temperatura ambiente em estufa comum. (pág. 52)

**FOTO 4.2:** Vistas superior (a) e lateral (b) do eletrodo embutido com resina epóxi Araldite® cura lenta atacada pela solução de ácido sulfúrico 4,6 M (resina exposta pela quebra de parte do vidro de suporte do eletrodo). (pág. 54)

**FOTO 4.3:** Sistema de destilação e purificação da água com etapa em permanganato de potássio em meio alcalino, no primeiro balão de fundo redondo e somente água destilada e condensada do primeiro no segundo balão de fundo redondo com coletor ao final do sistema (da direita para a esquerda). (pág. 68)

## RESUMO

Neste trabalho se estudaram dois sistemas eletroquímicos que constituem a base do funcionamento das baterias chumbo-ácido. O primeiro mais simples, se refere à interface plana  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$  que corresponde ao eletrodo negativo da bateria. O segundo, mais complexo, se refere à interface plana  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  e se relaciona com o eletrodo positivo da bateria. Várias tentativas de formação deste segundo eletrodo foram realizadas via oxidação do Pb em diferentes meios incluindo o meio alcalino, para garantir a formação somente do  $\text{PbO}_2$  sobre o Pb. Em ambos os casos os estudos foram realizados por meio de técnicas fundamentalmente eletroquímicas, mas também se utilizou-se da FTIR (infravermelho com transformada de Fourier) para a caracterização do  $\text{PbO}_2$  eletroquimicamente formado. Todos estes resultados foram obtidos para que se pudesse compreender os mecanismos dos processos nas interfaces destes sistemas. Para o caso do sistema  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$ , a reprodutibilidade foi alcançada de maneira satisfatória, independente da utilização da liga  $\text{Pb}/\text{Ca}/\text{Sn}/\text{Ag}$  ou Pb puro. A comparação qualitativa dos resultados entre estes dois eletrodos não apresentou qualquer alteração. Para se obter a reprodutibilidade se desenvolveu uma metodologia de estabilização do eletrodo previamente a cada dia de medidas. Ainda para este sistema, foram observados fenômenos de nucleação que só ocorrem após a eliminação completa de filmes disruptos sobre a superfície eletródica. E para eliminar tal estrutura de filme também se desenvolveu uma metodologia onde a superfície do eletrodo se apresenta livre destas espécies. Para o sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  o problema experimental inicialmente encontrado foi o de se formar eletroquimicamente sobre Pb, de maneira reprodutível, o  $\text{PbO}_2$ . Além disto este filme deveria ser o mais plano possível. Isto só foi obtido com a formação desta espécie em  $\text{NaOH}$  1 M, apesar da dissolução do filme que ocorre neste meio.



**ABSTRACT**

Two systems that form the basis of the lead-acid batteries were studied. The first system was the lead/sulfuric acid ( $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) interface. This interface is equivalent to negative electrode of lead acid batteries. The second system was the lead oxide/sulfuric acid ( $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) interface. This interface is equivalent to the positive electrode of lead acid batteries. Of these two interfaces the  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  interface is the more complex. In order to devise a reproducible method of synthesizing this complex electrode (and guaranteeing the production of only  $\text{PbO}_2$ ), various tests were performed probing the electro-oxidation of Pb in many different media, including alkaline solution. For both the Pb and  $\text{PbO}_2$  interfaces, mechanisms of reaction were studied via electrochemical and spectro-electrochemical methods including Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The behavior of the  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$  system was reproducible and independent of whether the electrode was pure Pb or an alloy of Pb/Ca/Sn/Ag. The reproducibility of measurements in the  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$  system depended on a method developed to remove disrupted films on the electrode surface. In fact nucleation phenomena were only observed after complete removal of disrupted films from the electrode surface. The formation of reproducible  $\text{PbO}_2$  films was the main obstacle to obtaining reliable measurements in the  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  system. Measurements were sensitive to the planarity of the film and to the presence of excess acid in the solution in which the film was grown.

---

**SUMÁRIO**

1. Introdução.....	01
2. Estado Da Arte Do Sistema Pb/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	05
2.1. Objetivos Da Tese Em Relação Ao Sistema Pb/PbSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , A Luz Do Analisado.....	05
2.2. Estrutura e Propriedades Do Chumbo.....	08
2.3. Ligas De Chumbo E Algumas De Suas Propriedades.....	12
2.4. Estrutura E Propriedades Do PbSO <sub>4</sub> .....	17
2.5. Aspectos Gerais De Soluções De H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	19
2.6. Estrutura E Propriedades Eletroquímicas Do Sistema Pb/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> E Seus Processos.....	22
2.7. O Filme Eletroquímico De PbSO <sub>4</sub> .....	23
A Nucleação.....	25
A Dirupção.....	29
3. Estado Da Arte Do Sistema PbO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	35
3.1. Introdução.....	35
3.2. A Estrutura E Propriedades Do PbO E Óxidos de Pb(II).....	39
3.3. A Estrutura E Propriedades Do PbO <sub>2</sub> E Óxidos de Pb(IV).....	41
3.4. O Sistema PbO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	41
3.5. O Sistema Pb/ Meio Alcalino.....	42
3.5.1 Estrutura E Propriedades Eletroquímicas Do Sistema Pb/Meio Alcalino (Diferentemente de Soluções de NaOH) E Seus Processos.....	43
3.5.2 Estrutura E Propriedades Eletroquímicas Do Sistema Específico Pb/NaOH E Seus Processos.....	44
A Nucleação.....	45
4. Materiais E Métodos.....	47
4.1. Introdução.....	47
4.2. Materiais.....	49
4.2.1. Eletrodos De Trabalho.....	49
4.2.2. Eletrodos De Referência E Contra Eletrodo.....	55

4.2.3. Célula Eletroquímica.....	57
4.2.4. Soluções De Trabalho.....	60
4.2.4.1. O Grau De Pureza Da Água Utilizada No Preparo Das Soluções.....	60
4.2.4.2. O Grau De Pureza Dos Reagentes.....	70
4.3. Métodos.....	70
4.3.1. Introdução.....	70
4.3.2. Estudo Das Condições Iniciais Para O Sistema Pb/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na Região De Potencial Do PbSO <sub>4</sub> .....	71
4.3.2.1 Polimento Do Eletrodo De Trabalho De Pb.....	71
4.3.2.2 Método Para Estabilização Do Eletrodo De Trabalho.....	72
4.3.2.3 Pré-Tratamento Do Eletrodo De Trabalho Via Polimento Químico (Utilização De Uma Solução Saturada De Acetato De Amônio).....	78
4.3.2.4 O Problema Da Reativação Do Filme Durante Sua Redução Voltamétrica.....	82
4.3.3 Estudo Das Condições Iniciais Para A Formação Eletroquímica Do PbO <sub>2</sub> - O Uso De Soluções Alternativas Ao NaOH.....	87
A. O sistema Pb/NaHCO <sub>3</sub> 0,4 M.....	88
B. O sistema Pb/NaNO <sub>3</sub> 1 M de pH 4.....	98
4.3.4 Estudo Das Condições Iniciais Para A Formação Eletroquímica Do PbO <sub>2</sub> Para o Sistema Pb/NaOH.....	100
4.3.5 Estudo Das Condições Iniciais Para A Formação Eletroquímica Do PbO <sub>2</sub> Para o Sistema Pb/ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na Região De Potencial Do PbO <sub>2</sub> .....	105
5. Resultados E Discussão.....	107
Introdução.....	107
5.1. O Sistema Pb/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na Região De Potencial Do PbSO <sub>4</sub> .....	108
5.1.1. Medidas De Potencial De Repouso Para O Eletrodo De Pb Em Diferentes Soluções De Ácido Sulfúrico.....	108
5.1.2. Medidas De Potencial De Imersão Para O Eletrodo De Pb Em Diferentes Soluções De Ácido Sulfúrico.....	113

5.1.3. Medidas Voltamétricas Para O Eletrodo De Pb Em Diferentes Soluções De Ácido Sulfúrico.....	119
5.1.4. A Dirupção Do Filme De Passivação De PbSO <sub>4</sub> Voltamétrico Formado Sobre Pb Em Meio De H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	128
5.1.5. A Recuperação Do Eletrodo De Pb Após A Dirupção Do Filme De PbSO <sub>4</sub> .....	133
5.1.6. Resultados Para Ligas De Chumbo.....	137
Liga Pb/Sn/Ca/Ag.....	137
5.1.7. O Modelo De Formação/Redução/ Dissolução Redutiva Para O Sistema Pb/PbSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	145
5.1.8. Conclusões Parciais Para O Sistema Pb/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	147
5.2. O Sistema PbO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na Região De Potencial Do PbO <sub>2</sub> .....	151
5.2.1. Conclusões Parciais Para O Sistema PbO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na Região De Potencial Do PbO <sub>2</sub> .....	162
5.3. A Formação Eletroquímica Do Eletrodo de PbO <sub>2</sub> Em Meio Alcalino.....	162
5.3.1. Conclusões Parciais Para O Sistema Pb/Meio Alcalino Para A Formação Eletroquímica Do Eletrodo De PbO <sub>2</sub> .....	177
6. Conclusões.....	179
7. Sugestões Para Trabalhos Futuros.....	180
Para O Sistema Pb/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	180
Para O Sistema PbO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	181
8. Referências Bibliográficas.....	182
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>194</b>
<b>APÊNDICE A- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS EXTRAS...194</b>	
A.1. Procedimento Experimental Para a Purificação de Mercúrio Metálico (Tratamento Químico).....	194
A.2. Procedimento Experimental Para a Formação Eletroquímica do Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Utilizado na Confecção dos Eletrodos de Referência Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	197
<b>APÊNDICE B - ANÁLISE DOS ELETRODOS DE CHUMBO.....202</b>	
B.1. Análise Via Emissão Ótica Para o Pb Puro 1 (99,988%).....	202

<b>B.2. Análise Via Emissão Ótica Para o Pb Puro 2 (99,988% ).....</b>	<b>203</b>
<b>B.3. Análise Via Emissão Ótica Para a Liga Pb/Sn/Ca+Ag (99,512%)....</b>	<b>204</b>

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

A bateria chumbo-ácido e seus componentes tem sido há muito tempo estudados, devido a sua utilização como acumuladores aplicados em sistemas de “no-break” para computadores, em sistemas de serviços essenciais como alarmes, subestações de energia, como baterias de carros, etc.

O primeiro modelo de bateria chumbo-ácido foi apresentado à Academia Francesa de Ciências em 1860 por Planté, desde então muitas inovações tecnológicas foram incorporadas à primeira bateria chumbo-ácido melhorando assim não só a sua produção, mas também a sua capacidade. O seu peso foi diminuindo ao se preparar suas caixas e seus separadores com materiais poliméricos além de utilizar aditivos e ligas de chumbo permitindo uma maior vida útil para seus eletrodos. Porém até hoje não se conhece completamente os mecanismos de funcionamento desta bateria, como podemos observar o grande número de artigos sobre baterias chumbo-ácido e seus componentes.

Ainda hoje existe muita confusão no que se refere à proposição de modelos que descrevam os mecanismos reacionais que ocorrem em seus eletrodos durante os processos de carga e descarga em meio de ácido sulfúrico. Muitas vezes estes modelos são aplicados erroneamente; por exemplo, utilizando os resultados obtidos a partir de sistemas formados por eletrodos porosos de chumbo (também chamados de placas de baterias ou de eletrodos empastados) para dar suporte às observações proveniente de eletrodos maciços de chumbo e vice-versa; ou mesmo para eletrodos eletrodepositados de chumbo.

Outro comum engano é desconsiderar o fator tempo para o estudo cinético dos processos dos sistemas em estudo e não separar em fenômenos transientes e estacionários.

Para evitar problemas como os assinalados acima, é necessário definir de maneira clara o tipo de sistema que se deseja estudar. Assim como a maneira em que se desenvolverá o estudo, pois principalmente para condições transientes, a evolução do processo durante o tempo analisado define uma série de efeitos inerentes a estas condições.

Para elucidar os mecanismos reacionais que ocorrem durante o funcionamento de uma bateria chumbo-ácido se propõem neste estudo a utilização de eletrodos planos para observar os processos de carga e descarga de dois sistemas: eletrodo maciço de Pb em ácido sulfúrico e eletrodo de PbO<sub>2</sub>, oxidado a partir de eletrodo maciço de Pb, em ácido sulfúrico. Ambos os sistemas possuem o objetivo de procurar esclarecer os mecanismos reacionais envolvidos durante os processos de carga e descarga para cada sistema. Para isto serão empregadas técnicas fundamentalmente eletroquímicas transientes.

No que se refere ao sistema Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se espera obter reprodutibilidade dos resultados, uma vez que este sistema costuma apresentar este tipo de problema devido a natureza mole do metal em estudo. Deseja-se ainda compreender melhor os fenômenos de nucleação que são comumente observados neste tipo de sistema. Também será investigada a possibilidade de dirupção de filmes formados neste sistema que poderá esclarecer o motivo da dificuldade da recuperação da carga para baterias chumbo-ácido.

No âmbito dos processos de carga e descarga dos eletrodos planos de PbO<sub>2</sub> em ácido sulfúrico existe ainda a dificuldade da formação de complexas camadas de filmes anódicos até a região de potencial de estabilidade do PbO<sub>2</sub> e o questionamento da formação do PbSO<sub>4</sub> sobre esta fase de PbO<sub>2</sub> ser causada pela entrada de íons sulfato na direção contrária ao campo elétrico local. Para isto se propõe a formação de PbO<sub>2</sub> em uma solução com ausência de íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (processo de carga) e a redução deste filme em ácido sulfúrico (processo de descarga).

Tendo em conta todos estes aspectos mencionados, pretende-se com este estudo sinalizar no sentido de promover uma maior elucidação dos mecanismos reacionais e os processos de carga e descarga no caso de eletrodos planos de Pb e PbO<sub>2</sub> em ácido sulfúrico.

Para tornar mais clara toda a apresentação e descrição dos estudos realizados, este trabalho foi dividido em 10 capítulos e dois apêndices.

O Capítulo 2, denominado **Estado da Arte do Sistema Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**, apresenta inicialmente o objetivo da tese, em seguida se inicia uma breve revisão bibliográfica do sistema Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, as propriedades do chumbo e suas ligas, uma breve apresentação das propriedades do produto de oxidação do mesmo em ácido sulfúrico, o PbSO<sub>4</sub>. Também são apresentados alguns modelos encontrados na literatura. Ainda são discutidos alguns aspectos gerais sobre as propriedades de soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

No Capítulo 3, denominado **Estado da Arte do Sistema PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**, encontra-se uma breve revisão bibliográfica do sistema PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e alguns dos trabalhos publicados sobre a formação eletroquímica do PbO<sub>2</sub> a partir do eletrodo de Pb maciço. Também se discute as propriedades do PbO<sub>2</sub> e uma breve apresentação das propriedades do produto de oxidação do mesmo em ácido sulfúrico, o PbSO<sub>4</sub>, conforme a teoria do duplo sulfato.

No Capítulo 4, denominado **Materiais e Métodos**, será encontrada a descrição dos materiais utilizados bem como a maneira de como foram preparados além da discussão das metodologias experimentais utilizadas e a discussão de alguns resultados preliminares para exemplificá-las e também justificar a não utilização de algumas soluções, já encontradas na literatura.

O Capítulo 5, denominado **Resultados e Discussão**, foi dividido em três para melhor apresentação e discussão dos resultados. A divisão foi realizada em função do sistema analisado.



No Capítulo 6 estão as **Conclusões** dos sistemas em estudo neste trabalho, também divididas em função de cada sistema analisado.

No Capítulo 7 estão algumas linhas de pesquisas abertas no presente trabalho que poderão servir de **Sugestões Para Trabalhos Futuros**.

No Capítulo 8 encontram-se as **Referências Bibliográficas** utilizadas.

Para encerrar, ao final dos capítulos, em forma de **APÊNDICES**, estão alguns procedimentos experimentais preparatórios para a parte experimental deste estudo e os resultados de técnicas de análise do chumbo para a determinação de sua pureza.

## CAPÍTULO 2

### ESTADO DA ARTE DO SISTEMA Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 2.1. OBJETIVOS DA TESE EM RELAÇÃO AO SISTEMA Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, A LUZ DO ANALISADO

O objetivo da tese é investigar dois sistemas eletroquímicos que constituem a base do funcionamento das baterias chumbo-ácido. O primeiro, mais simples, se refere à interface Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que corresponde ao eletrodo negativo da bateria. O segundo, mais complexo, será estudado em uma segunda etapa. Este segundo sistema se refere à interface PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e se relaciona com o eletrodo positivo da bateria. Este eletrodo de PbO<sub>2</sub> deverá ser formado pela oxidação do Pb maciço, o mesmo do primeiro sistema estudado mas agora em um meio que garanta a formação somente desta espécie (PbO<sub>2</sub>) sobre o Pb. Este sistema será tratado em um capítulo específico.

Apesar das baterias chumbo-ácido terem sido introduzidas no mercado a mais de 100 anos e desde então serem estudadas, não se conseguiu ainda propor modelos satisfatórios sobre o seu funcionamento e muitos artigos tentam, ainda sem sucesso, propor modelos que possam descrever os processos de formação de PbSO<sub>4</sub> em ambos os eletrodos das baterias chumbo-ácido. As técnicas utilizadas dão conta de mecanismos complexos como os propostos por Varela e colaboradores [VARELA, et al., 1992] [VARELA, et al., 1993] [VARELA, et al., 1994] [VARELA, et al., 1997] [VARELA, et al., 1997] e defendido também por Espinoza-Ramos e colaboradores [ESPINOZA-RAMOS, et al., 2002] ou ainda modelos como o proposto por Pavlov [PAVLOV & DINEV, 1980] onde o eletrodo é considerado um sistema do tipo Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Neste sistema os mecanismos ocorrem diferentemente

para cada tipo de recobrimento do metal e mesmo quando este recobrimento é parcial o mecanismo referente à parte parcialmente recoberta é diferente de quando o eletrodo se recobre totalmente por aquela fase. Existe ainda o modelo utilizado por Stewart e colaboradores [STEWART, et al., 1994] que propõe duas regiões diferentes sobre um mesmo eletrodo (poros e filme contínuo), para o caso dos eletrodos negativos. Tais modelos são contraditórios com aqueles que propõem mecanismos de dissolução-precipitação simples [TAKEHARA, 2000] e de mecanismos de nucleação e crescimento [AVACA, et al., 1990]. Ou ainda para outros tipos de eletrodos também com estrutura complexa, porém com propostas de processos diferentes daquelas feitas por Varela e colaboradores, como por exemplo as propostas de Guo e colaboradores [GUO, 1992a] [GUO, 1992b] [GUO, 1995a] [GUO, 1995b] onde o PbSO<sub>4</sub> é formado via nucleação e crescimento para baixos sobrepotenciais. Mas, ainda segundo esta proposta, a medida que a polarização aumenta a velocidade de nucleação e crescimento se torna cada vez mais rápida e portanto eletrodo pode ser totalmente passivado em um período muito curto. Neste ponto o mecanismo é comandado por fenômenos de dissolução-precipitação; ou seja o mecanismo de formação e crescimento dependerá do tipo de polarização sobre o sistema. Além disto, estes artigos consideram o eletrodo poroso e o PbO é formado pela alcalinização da solução no interior dos poros. Existem ainda outros estudos [MURUGAN, et al., 1995] que envolvem dois passos de transferência eletrônica (transferência de um elétron por passo) no mecanismo de formação do PbSO<sub>4</sub>. Quando a corrente de descarga é muito alta, o eletrodo negativo de PbSO<sub>4</sub> se comporta como um eletrodo positivo da bateria chumbo-ácido com suas limitações e por isto a difusão dos íons Pb<sup>2+</sup> não pode ser descartada [KIM & HONG, 1999] [STERNBERG, et al., 1990]. Outros estudos consideram ainda mecanismos de reação de estado sólido [GUO, et al., 1996] [D'ALKAINE, et al., 2000a] [D'ALKAINE, et al., 2000b] uma vez que o sobrepotencial e a resistência

ômica observados na região de descarga da placa negativa são independente da concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Todos estes modelos propostos geram uma confusão quanto à aplicação de resultados experimentais obtidos eletroquimicamente, por isto estes modelos de mecanismos devem ser melhores investigados. Para isto se busca compreender os processos deste sistema Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Para eletrodos positivos, os mecanismos são ainda mais complexos devido às diferentes camadas de óxidos e dióxidos de chumbo que podem ser formadas sobre o chumbo durante o processo de formação eletroquímica destas fases. Estes serão discutidos em capítulos próprios sobre Estado Da Arte Dos Sistemas Pb/Meio Alcalino e PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

As técnicas que foram utilizadas para esta investigação são basicamente as técnicas eletroquímicas, pois se tratam de técnicas de amplo conhecimento e que permitem observar fenômenos cinéticos “*in-situ*” e ainda permitem a observação durante um estágio transiente; requisitos importantes para nosso estudo.

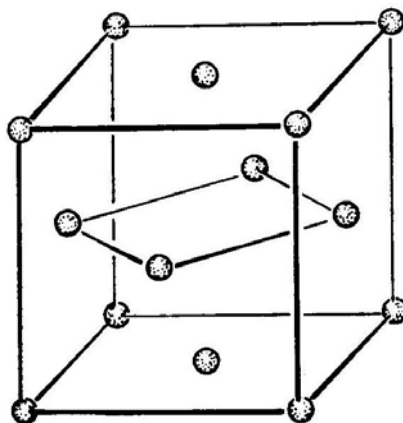
Tendo considerado todos estes aspectos no desenvolvimento do presente estudo, pretende-se sinalizar no sentido da elucidação dos mecanismos reacionais e dos processos de carga e descarga no caso de eletrodos planos de Pb em ácido sulfúrico.

Com relação ao sistema Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, um problema residirá na reprodutibilidade das medidas, devido à baixa dureza do chumbo e de sua facilidade de formar óxido sobre a superfície recém polida, característica de metal não nobre. Estas características tornam difícil reproduzir o polimento na superfície do eletrodo, uma vez que qualquer variação, por menor que seja, durante o polimento de sua superfície pode imprimir grandes variáveis. Por isto, pretende-se contornar este problema fazendo uso de uma liga de Pb como eletrodo, mas que, ao aumentar a dureza, reduzindo a maleabilidade e a ductibilidade, não dê lugar a fases de agente ligante. A composição da liga

selecionada para este estudo será apresentada em materiais e a justificativa desta escolha será apresentada em um item específico mais adiante, ainda neste capítulo.

## 2.2. ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO CHUMBO

O elemento chumbo possui número atômico 82, sua massa atômica relativa é de 207,19 g.mol<sup>-1</sup> e seu volume molar é 18,25 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> [BODE, 1977]. É o 5<sup>o</sup> elemento do grupo 4B. Ele possui uma configuração eletrônica [Xe] 4f<sup>14</sup>, 5d<sup>10</sup>, 6s<sup>2</sup>, 6p<sup>2</sup>, raio atômico metálico 1,75 Å e raio iônico (M<sup>2+</sup>) 1,21 Å e (M<sup>4+</sup>) 0,84 Å. O seu ponto de fusão é de 327,5 °C e de ebulição é de 1740 °C [WEAST, 1991]. O chumbo pode sofrer hibridização *sp*<sup>3</sup> e devido a sua estrutura eletrônica possui estrutura cristalina *cfc*, conforme mostra a **FIGURA 2.1**. Este tipo de estrutura cristalina permite que seus orbitais vazios *d* sejam utilizados em ligações  $\sigma$  e  $\pi$  e podem formar assim compostos com número de coordenação até 12 [BODE, 1977].



Pb cúbico de face centrada

**FIGURA 2.1:** Chumbo metálico cúbico de face centrada (*cfc*) [BODE, 1977.]

Por sua posição no grupo 4B na tabela periódica, devido ao fato do Pb possuir 4 elétrons na sua camada de valência (6s<sup>2</sup>, 6p<sup>2</sup>), se esperaria que este elemento apresentasse uma valência normal de +4, comum a todos os demais

elementos deste grupo. No entanto, os dois elétrons *s* do chumbo mostram uma dificuldade para ionizar e por isto são, algumas vezes, referidos como “par inerte”. Isto significa que a valência mais comum do chumbo é +2 e em casos especiais de +4. O chumbo tetravalente existe como um íon positivo livre somente em baixas concentrações. Já o chumbo bivalente difere dos outros íons bivalentes do grupo 4B por ter propriedades não redutoras. Os íons bivalentes de chumbo também possuem uma notável tendência de formar sais alcalinos, tanto anidros como hidratados, bem como complexos de misturas de seus sais (Pb(OH)<sub>2</sub>.2PbCO<sub>3</sub>) [KIRK-OTHMER, 1963].

O chumbo em meio altamente alcalino forma espécies solúveis de plumbitos [BODE, 1977]. Porém a literatura parece não dar a importância devida ao fato amplamente conhecido de que em meio alcalino os compostos de Pb<sup>2+</sup> se dissolvem como plumbitos (HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup>), como mostra claramente o diagrama de Pourbaix na **FIGURA 2.2**.



O chumbo ocorre na natureza como uma mistura de isótopos estáveis. Alguns de seus isótopos podem ser preparados artificialmente por processos radioativos naturais uma vez que estes tipos de processos produzem isótopos de chumbo como produto de reação [BODE, 1977].

O minério galena (PbS) é a fonte natural e mais importante de chumbo [BODE, 1977], apesar disto, o chumbo utilizado em baterias industriais é derivado principalmente do tratamento do refugo de baterias usadas. O processo para este tipo de reciclagem tem sido tema de estudos e recentemente foi introduzido em nosso grupo [SANTIN, 2006]. O chumbo proveniente deste tipo de material contém outros metais, especialmente antimônio, de ligas utilizadas na confecção das grades das baterias seladas [BODE, 1977], além do eletrólito e seu imobilizador, e precisam ser devidamente separados.

O chumbo puro pode ser obtido a partir do minério bem como do refugo de baterias. Diferentes técnicas de redução podem ser empregadas como por exemplo, o processo de Harris, que permite remover antimônio, arsênio e estanho; ou processo de Pattinson ou de Parkes, que remove a prata; já o cobre é removido por liquefação ou por adição de sulfato e seus compostos. O processo de Kroll-Betterton permite remover o bismuto, porém remover esta impureza apresenta alguma dificuldade, pois o chumbo se oxida antes do bismuto e por isto a etapa de oxidação não pode ser completa. O processo que produz um chumbo de maior pureza consiste no refino por eletrólise [BODE, 1977], mesmo assim não se consegue obter pureza com uma quantidade de bismuto menor que 0,005 % [GOMES & BRESCIANI, 1980].

A presença de outros metais no chumbo, mesmo em pequenas quantidades, pode modificar algumas características mecânicas e físicas importantes do chumbo. Estes tipos de misturas, chamados ligas, mantêm algumas propriedades básicas semelhantes as do chumbo puro, porém permite uma maior resistência à fluência e à tração [GOMES & BRESCIANI, 1980]. O



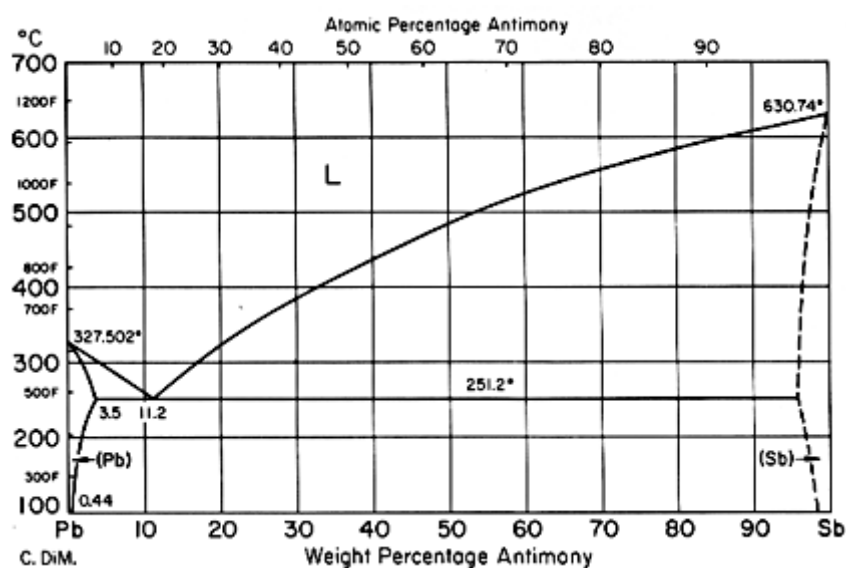
tipo de liga a ser utilizada dependerá das características que se deseja obter do material. Um tópico sobre ligas e como seus elementos influenciam nas características do chumbo será apresentado a seguir.

### **2.3. LIGAS DE CHUMBO E ALGUMAS DE SUAS PROPRIEDADES**

No que se referem às ligas, alguns de seus elementos alteram suas características tanto físicas quanto elétricas [SIVARAMAIAH & SUBRAMANIAH, 1988] [YAMASHITA, et al., 1988] [TAKAHASHI, et al., 1989] [PRENGAMAN, 1999] [PRENGAMAN, 1992] [HIRASAWA, et al., 2000] [LAMBERT, et al., 2000] [MONAHOV, et al., 2000] [SLAVKOV, et al., 2002], imprimindo assim maior ou menor dureza, que pode influenciar o processo de polimento de sua superfície. Ou ainda uma maior ou menor condutividade pela formação ou não de compostos isolantes elétricos, por exemplo, no que se refere às características elétricas [SMITH & KUBALAK, 1979]. Para isto, é necessária uma seleção do material a ser estudado de acordo com as propriedades que se deseja estudar.

As ligas Pb-Sb estão sendo substituídas por ligas Pb-Ca na aplicação de grades de baterias chumbo ácido principalmente devido a sua melhor resposta para este emprego [PRENGAMAN, 1990]. Sabemos que, quanto maior for o sobrepotencial de evolução de hidrogênio, mais eficiente será a carga e menor será a autodescarga sobre uma placa. Em função disto, estudo sobre ligas neste sentido indicam que as ligas do tipo Pb-Ca possuem um sobrepotencial mais negativo com relação a ligas do tipo Pb-Sb [HOFMANN, 1970]. Por isto a seleção da liga de chumbo a ser utilizada poderá influenciar as medidas a serem obtidas.

As ligas Pb-Sb com 3 a 12 % de antimônio têm sido muito utilizadas para a confecção das grades das baterias chumbo/ácido. O motivo é a característica da liga que tem sua dureza sensivelmente aumentada com o aumento do teor de Sb até a composição eutética (**FIGURA 2.3**). O antimônio, além de aumentar a rigidez do componente fundido (ou seja, diminui a fluidez do fundido), melhora sensivelmente a resistência à corrosão ao ácido sulfúrico e a ação da corrente de carga, para o caso da placa positiva. Já o arsênio, como elemento de liga, melhora a resistência à corrosão pela corrente de carga e diminui a contração da peça fundida. A fluidez é sensivelmente melhorada pela presença de estanho [GOMES & BRESCIANI, 1980] [SMITH & KUBALAK, 1979]. A adição de estanho a uma liga Pb-Ca também reduz dramaticamente a velocidade de corrosão [PRENGAMAN,1999].



(Fonte: Metals Handbook, editado pela ASM International)

**FIGURA 2.3:** Diagrama de equilíbrio de fases de uma mistura Pb-Sb [http://www.infomet.com.br/diagramas\_fases\_vista.php?id\_diagrama=371 acesso em 25/10/2007].

Analisando o diagrama de equilíbrio Pb-Sb da **FIGURA 2.3**, podemos observar que o Pb e o Sb formam duas soluções sólidas (fases  $\alpha$  e  $\beta$ )

com a formação de uma liga eutética com 11,1 % em peso de Sb e 88,9 % em peso de Pb em uma temperatura de fusão de 252 °C [GOMES & BRESCIANI, 1980]. As ligas Pb-Sb são formadas por duas fases consistindo de  $\alpha$ -Pb e a fase eutética. A presença do antimônio estaria facilitando o aparecimento de uma região de potencial de oxidação do PbSO<sub>4</sub> em uma região entre -0,8 e ~-1,2 Volts (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) onde é formado o Pb<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>n</sub> (não estequiométrico). Isto também leva a mudança do potencial de oxidação do PbSO<sub>4</sub> a PbO<sub>2</sub> de -1,0 Volts, para eletrodos de Pb, para ~-1,2 Volts, para os de Pb-Sb [HIRASAWA, et al, 2000] [MONAHOV & PAVLOV, 1994].

A adição de Cu, Ag e As às ligas Pb-Sb aumenta a resistência à corrosão e a vida do acumulador [GOMES & BRESCIANI, 1980] [SMITH & KUBALAK, 1979]. A adição de Sn aumenta o tamanho dos grãos da liga [LAMBERT, et al., 2000] e também melhora a fundibilidade; já o Cd aumenta a resistência mecânica (através de mecanismos de endurecimento por precipitação) neste caso, adicionando Al evita-se a perda de Cd por oxidação durante a fundição da liga [GOMES & BRESCIANI, 1980] [SMITH & KUBALAK, 1979]. A adição de Al às ligas Pb-Ca também impede a perda de Ca durante a fundição da liga [SIVARAMAIAH & SUBRAMANIAH, 1988].

A razão da corrosão de ligas Pb-Sn-Ca em soluções H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aumenta (em medidas de voltametrias cíclicas) [SLAVKOV, et al., 2002] com o aumento da quantidade de Ca e para cada aumento de 20 °C na temperatura a velocidade de corrosão dobra [PRENGAMAN, 1999].

Nas ligas Pb-Ca com baixo teor de Ca a estrutura dos grãos é grande com bordas serrilhadas; a medida que aumenta o teor de Ca observa-se uma movimentação das bordas de grãos com a precipitação do Ca por trás deste movimento, promovendo assim o endurecimento desta região na liga. Pode ocorrer também a formação de Pb<sub>3</sub>Ca por precipitação [LAMBERT, et al., 2000] [DIMARTINI, 1990] para muito alto teor de Ca. Isto promove um aumento da

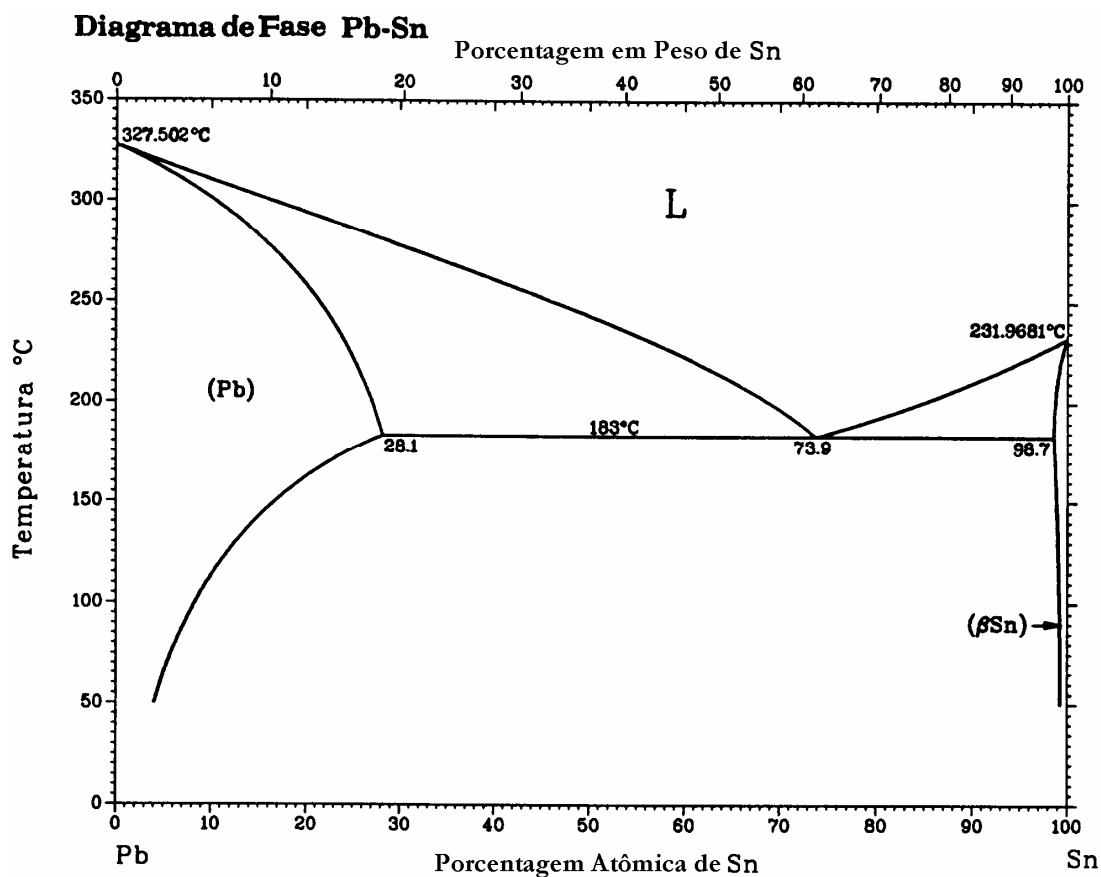
velocidade de envelhecimento com estrutura refinada dos grãos [SIVARAMAIAH & SUBRAMANIAH, 1988]. Adicionando também Sn, a precipitação do Ca se torna complexa, e aumentando o teor de Sn pode também levar a precipitação de Sn<sub>3</sub>Ca. A precipitação de Sn<sub>3</sub>Ca pode formar uma nova fase dentro da estrutura da liga Pb-Ca-Sn [SIVARAMAIAH & SUBRAMANIAH, 1988] como também pode levar ao aumento do tamanho dos de grãos [PRENGAMAN, 1992]. A adição de Sn aumenta a resistência à corrosão, porém baixas quantidades de Sn não dá propriedades mecânicas adequadas, mas aumenta a estabilidade pela reação com o Ca em ligas com este elemento [PRENGAMAN, 1999].

A adição de Ba às ligas Pb-Ca-Sn permitem aumentar dramaticamente as propriedades mecânicas e também estabiliza a estrutura dos grãos prevenindo a recristalização dos grãos e a movimentação das bordas dos grãos [PRENGAMAN, 1999] [SIVARAMAIAH & SUBRAMANIAH, 1988].

A adição do Bi aumenta a densidade de corrente de passivação, para um processo potenciodinâmico em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e modifica a condutividade da superfície passivada do eletrodo. A quantidade de Bi adicionado à uma liga Pb-Ca-Sn-Al depende essencialmente do processo cinético ou de equilíbrio que governa o processo de mistura. Esta adição pode beneficiar o processo de recarga das baterias chumbo/ácido, dificultando o processo de passivação. A morfologia do PbO<sub>2</sub> (na reação PbSO<sub>4</sub>→PbO<sub>2</sub>) e do PbSO<sub>4</sub> (na reação liga Pb→PbSO<sub>4</sub>) leva a formação de um filme mais condutivo e poroso na superfície do eletrodo conforme aumenta o teor de Bi na liga [ZONG, et al., 1997].

Optou-se por utilizar uma liga Pb/Sn/Ca, pois tal liga, em comparação com o chumbo puro possui uma dureza de 90 a 95 HR contra 80 a 85 HRR (usando uma bola de 10 mm e 100 kg de carga por 30 segundos de duração) [SMITH & KUBALAK, 1979].

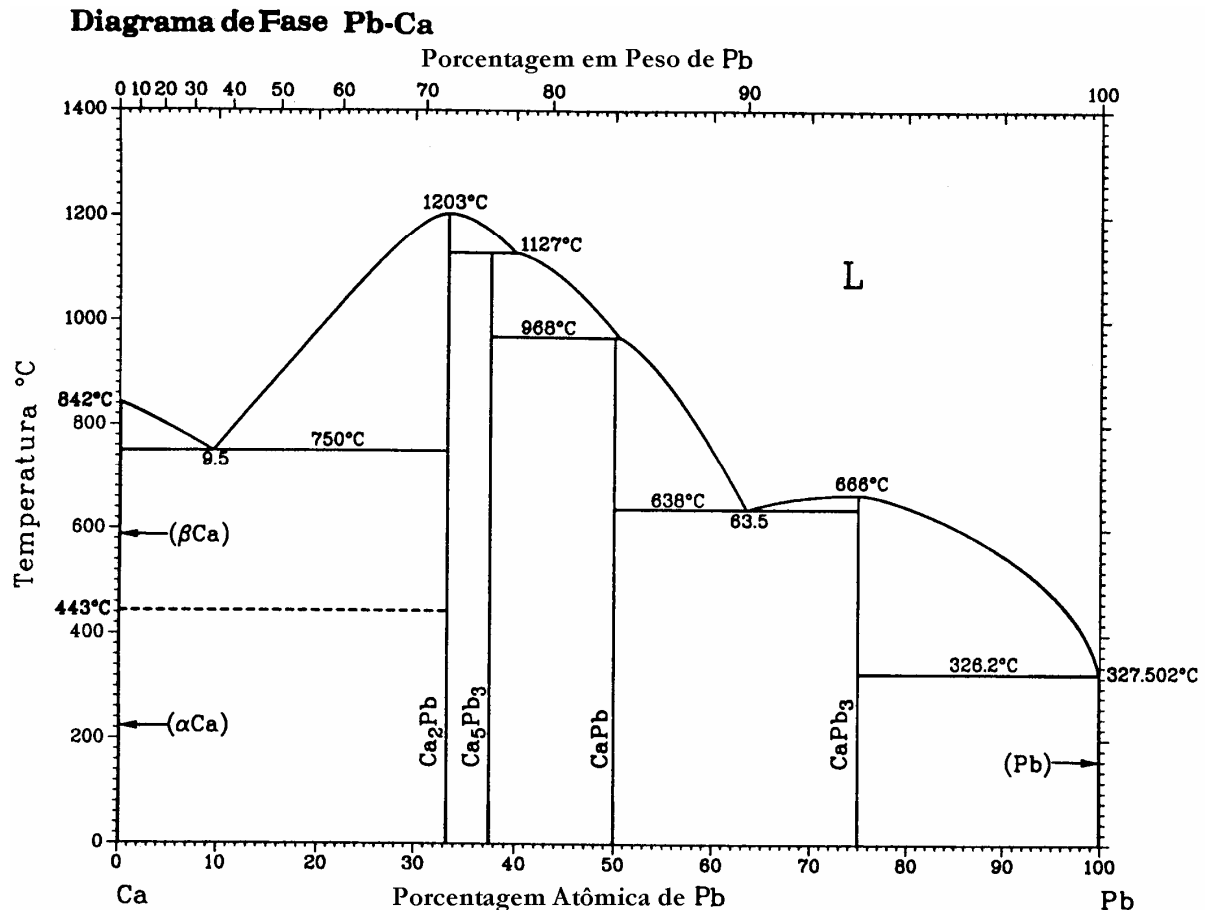
O diagrama de fases para o sistema Pb-Sn está mostrado na **FIGURA 2.4** onde podemos observar a máxima solubilidade do Sn em Pb ocorre na temperatura do eutético a 183 °C a 28,1 % de Pb [BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS]. Porém as ligas Pb-Sn utilizadas em baterias possuem muito menos teo de Sn que o eutético.



**FIGURA 2.4:** Diagrama De Fase Para O Sistema Pb-Sn [BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS]

Já o diagrama de fase para o sistema Pb-Ca é muito mais complexo, como mostrado na **FIGURA 2.5** o que torna ainda mais difícil chegar ao diagrama para um sistema Pb-Ca-Sn.

Para o sistema Pb-Ca (**FIGURA 2.5**) vários intermediários são formados com vários pontos eutéticos e peritéticos [BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS].



**FIGURA 2.5:** Diagrama De Fase Para O Sistema Pb-Ca [BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS]

## 2.4. ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO PbSO<sub>4</sub>

Durante a descarga de uma bateria chumbo/ácido ocorre a formação do PbSO<sub>4</sub> em ambas as placas positiva e negativa (teoria do duplo sulfato). Porém, o PbSO<sub>4</sub> também pode ser encontrado na forma de minério, a anglesita [BODE, 1977]. Uma outra forma de se obter o PbSO<sub>4</sub> é através da ação de uma solução concentrada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sobre uma solução de acetato de chumbo [GREENWOOD & EARNSAW, 1985] ou pela oxidação da galena (PbS mineral) [KIRK-OTHMER, 1963].

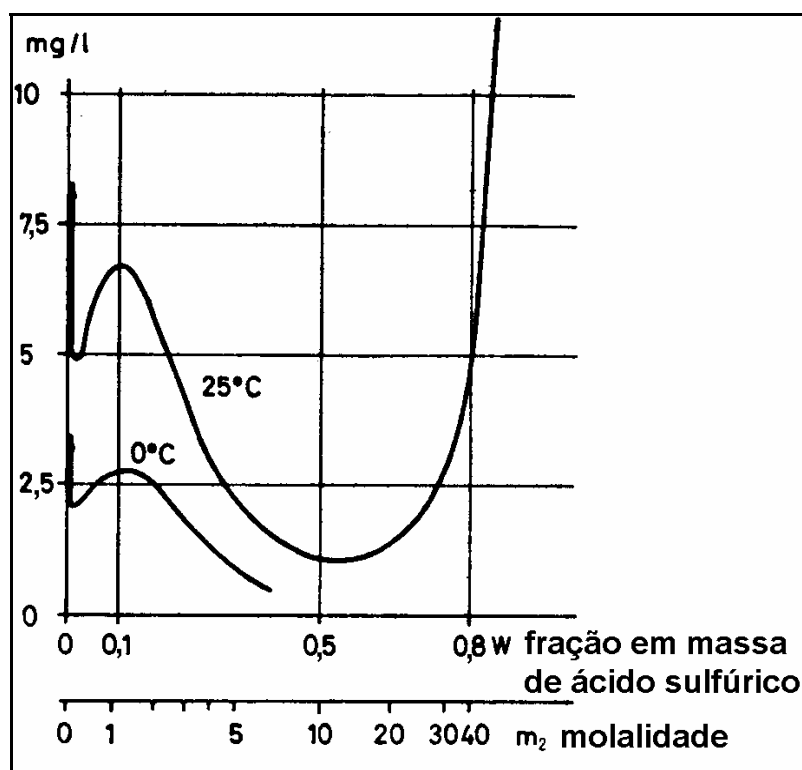
O PbSO<sub>4</sub> possui estrutura cristalina ortorrômbica, com 4 moléculas de PbSO<sub>4</sub> por célula unitária apresentando os octaedros formados pelos grupos

de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e cujos átomos de oxigênio apresentam um número de coordenação de 12 ao redor dos átomos de chumbo. O chumbo permite este tipo de coordenação devido a sua configuração eletrônica, conforme já discutido anteriormente. A massa atômica do PbSO<sub>4</sub> é 303,26 g.mol<sup>-1</sup>, seu volume molar\* é 48,2 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> (2,64 vezes maior que o volume molar do Pb e 1,92 vezes maior que o volume molar do PbO<sub>2</sub>) e a sua densidade específica é 6,3 g.cm<sup>-3</sup> [BODE, 1977].

A solubilidade do PbSO<sub>4</sub> em ácido a 25 °C é de 44x10<sup>-3</sup> g.l<sup>-1</sup>, porém a curva de solubilidade varia com a concentração de ácido sulfúrico e possui um comportamento decrescente passando por um mínimo em torno de 3 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aproximadamente 0,5 molal). Após esta região, a curva de solubilidade aumenta rapidamente até atingir um máximo em torno de 10 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aproximadamente 1,0 molal) e torna a diminuir lentamente para altas concentrações deste ácido e torna a aumentar a partir de 60 % em massa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esta curva está representada na **FIGURA 2.6** [BODE, 1977].

---

\* volume molar: volume ocupado por 1 mol ou peso de 1 grama molecular; para qualquer gás, em condição padrão, o volume molar é 22,414 L.



**FIGURA 2.6:** Solubilidade do sulfato de chumbo em ácido sulfúrico para 25 e 0°C versus concentração do ácido [BODE, 1977.]

O PbSO<sub>4</sub> também é solúvel em soluções contendo sais de amônio, bem como em soluções concentradas alcalinas levando à formação de hidroxiplumbitos básicos, para esta segunda espécie, que são também espécies solúveis [KIRK-OTHMER, 1963].

## 2.5. ASPECTOS GERAIS DE SOLUÇÕES DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

O ácido sulfúrico concentrado comum contém cerca de 97 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, já o ácido sulfúrico anidro puro possui 100 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e é um líquido incolor, oleoso, cuja densidade a 25 °C é 1,8 g.ml<sup>-3</sup> (cerca de duas vezes maior que a da água). Os íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> possuem arranjo tetraédrico, quando em solução. Já o ácido anidro consiste de moléculas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> covalentes ligadas entre si devido a pontes de hidrogênio [QUAGLIANO & VALARINO, 1973].

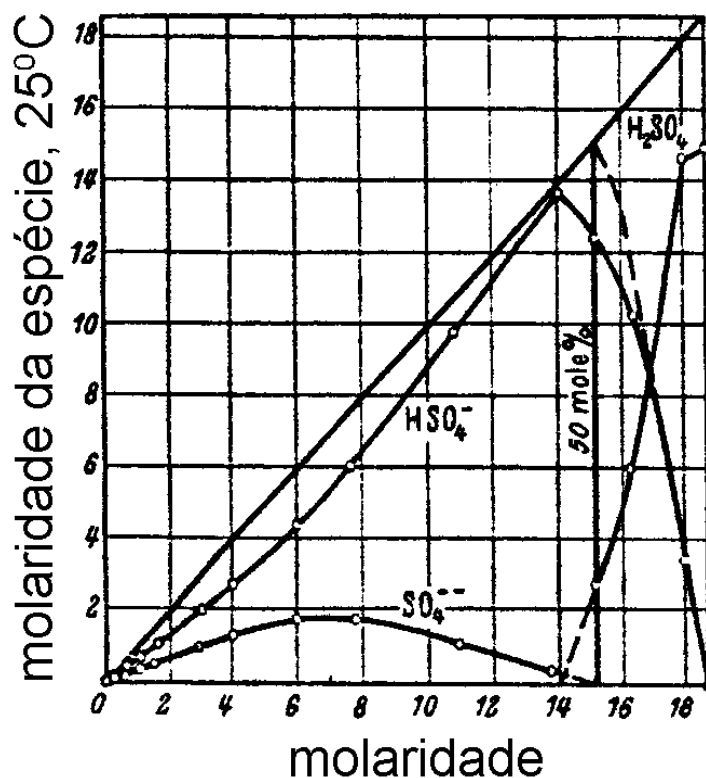


Independente da origem do ácido sulfúrico (se anidro ou concentrado), ele é considerado um ácido poliprótico, ou seja, possui duas constantes de dissociação ácida, a primeira tão alta quanto a de um ácido forte. Já a segunda constante é da ordem de  $10^{-2}$  mol.l<sup>-1</sup>, conforme mostram as equações abaixo:



Alguns valores de  $K_{a2}$  variam um pouco de acordo com a literatura, muito provavelmente pela diferença de concentrações que não foram assinaladas.

O ácido sulfúrico desperta um interesse particular, pois possui um comportamento de se dissociar que varia para diversas concentrações, conforme mostra a **FIGURA 2.7** [ROBINSON & STOKES, 1955].



**FIGURA 2.7:** Gráfico mostrando a proporção das espécies H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> livres em soluções aquosas de ácido sulfúrico em função da molaridade do ácido [ROBINSON & STOKES, 1955].

Este gráfico da **FIGURA 2.7**, proposto por YOUNG com base em dados de espectrografia RAMAN, mostra que, exceto para soluções extremamente diluídas, a espécie SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> não é a maior constituinte na solução, mas sim a espécie HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Além disto, para concentrações acima de 14 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a molécula não dissociada contribui significativamente na solução [ROBINSON & STOKES, 1955].

A variação das espécies SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> em solução, além da característica poliprótica do ácido e onde a atividade dos íons em equilíbrio depende da concentração nominal do ácido sulfúrico em solução, conforme mostra a **FIGURA 2.7** [ROBINSON & STOKES, 1955], também ocorre a medida que o PbSO<sub>4</sub> se forma sobre a superfície do Pb em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Isto ocorre pois, durante a reação de formação do PbSO<sub>4</sub> ocorre o consumo do íon

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> fazendo com que a concentração deste íon varie próximo à superfície do chumbo onde a reação ocorre [SOUZA, 1994].

Todos estes fatores influenciam a cinética de formação de PbSO<sub>4</sub> sobre a superfície do Pb. Por exemplo, o aumento da concentração de ácido sulfúrico que leva também o aumento do sobrepotencial catódico formando uma camada compacta de PbSO<sub>4</sub>. Já para baixas concentrações de ácido sulfúrico a tendência é a formação de PbSO<sub>4</sub> poroso [MURUGAN, et al., 1995]. Com base nestas informações e na idéia de reação de estado sólido para o crescimento de um filme passivo, se tem demonstrado que, a concentração do ácido sulfúrico influencia a capacidade de oxidação das placas negativas [D'ALKANE, et al., 2000a].

## **2.6. ESTRUTURA E PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DO SISTEMA Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> E SEUS PROCESSOS**

O eletrodo de Pb em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> levando à formação de PbSO<sub>4</sub> é considerado um eletrodo de segundo tipo, onde íons metálicos reagem com ânions em solução formando uma espécie insolúvel sobre sua superfície [BODE, 1977]. O mecanismo que descreve a formação do PbSO<sub>4</sub> sobre Pb em meio ácido corresponde ao processo que ocorre em um eletrodo negativo de uma bateria chumbo-ácido.

Segundo Bode [BODE, 1977], os compostos de chumbo contendo hidrogênio são instáveis. Durante a evolução de hidrogênio sobre o chumbo, a potenciais abaixo de -1,2 Volts um intermediário, PbH<sub>2</sub>, pode ser formado tornando escura a superfície limpa do metal, ou ainda reagir com o hidrogênio atômico formando o PbH<sub>4</sub>. Porém, o que se tem observado, e que isto será demonstrado mais adiante, é que, mantendo o eletrodo de Pb imerso em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

em potencial de evolução de H<sub>2</sub> por tempo suficiente, se consegue remover substâncias aderidas à superfície metálica, quer seja por um processo de dissolução redutiva quer seja por remoção mecânica devido à turbulência na interface eletrodo/solução causada pela evolução de H<sub>2</sub>.

## 2.7. O FILME ELETROQUÍMICO DE PbSO<sub>4</sub>

O potencial de repouso,  $E_{rep}$ , é uma medida de potencial de um eletrodo, quando através deste não há passagem de corrente líquida de um circuito externo e o sistema medido está estabilizado. Esta medida de potencial tem sua importância, pois, pode sugerir, em conjunto com o Diagrama de Pourbaix ou com o cálculo do potencial reversível  $E_{rev}$  (quando a reação anódica é a mesma da catódica), qual o tipo de processo pode estar ocorrendo neste eletrodo [KUHN, 1987].

O  $E_{rep}$  quando medido sob condições ativas (como um fluxo de gás na célula, por exemplo, ou uma simples rotação do eletrodo) pode sofrer interferência desta condição no resultado da medida, pois este potencial é determinado pelas reações que ocorrem no eletrodo. A velocidade desta condição ativa também influenciará a velocidade de mudança deste  $E_{rep}$  [KUHN, 1987]. Da mesma forma, o pH da solução também pode influenciar o resultado desta medida de  $E_{rep}$ . Se este eletrodo obedece a relação de Nernst o  $E_{rep}$  pode ser calculado em termos da concentração de uma ou mais espécies [KUHN, 1987] [SCULLI, 1968].

Para o caso de uma bateria chumbo-ácido, o potencial de repouso  $E_{rep}$  também é considerado potencial misto  $E_{mis}$ , pois neste caso dois eletrodos que formam o sistema, mesmo sem que haja passagem de corrente entre estes, contribuem para a medida deste potencial  $E_{rep}$  ou  $E_{mis}$ . O potencial misto é composto pelo potencial do eletrodo positivo que tem um valor levemente

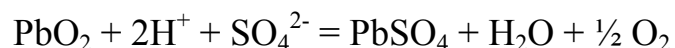
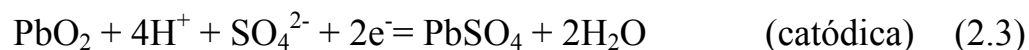
abaixo do potencial termodinâmico e do eletrodo negativo levemente acima do potencial termodinâmico, para o caso da descarga ainda não ter ocorrido. O potencial de repouso é, portanto, um potencial misto cujo valor se encontra entre dois potenciais termodinâmicos de dois processos parciais [BODE, 1977].

Se as reações ocorrem com diferentes correntes de troca, o potencial de repouso, para este caso, se aproxima do valor do potencial da reação de maior corrente de troca. A reação mais irreversível (a de maior polarização) será a mais afetada pelo aumento da densidade de corrente global do processo. Para o caso desta reação ser a anódica, a corrosão será fortemente acelerada [BODE, 1977].

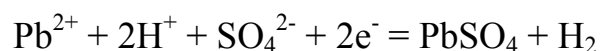
O potencial de equilíbrio ou potencial reversível (quando as reações anódica e catódica são a mesma) ocorre quando existe em solução uma considerável concentração do íon que participa da reação do eletrodo, o que não é o caso de processos de corrosão, já que a concentração do íon metálico é muito baixa, da ordem de 10<sup>-8</sup> M [BODE, 1977].

O filme eletroquímico de PbSO<sub>4</sub>, conforme já visto, é formado durante a descarga tanto do eletrodo positivo como o do negativo. Isto ocorre mesmo durante a auto-descarga, com circuito aberto, devido a instabilidade dos eletrodos carregados.

No eletrodo positivo o potencial misto é dado em função das duas reações estequiométricas abaixo 2.3 e 2.4 [BODE, 1977]:



Para o eletrodo negativo as reações estequiométricas que determinam o potencial misto são [BODE, 1977]:



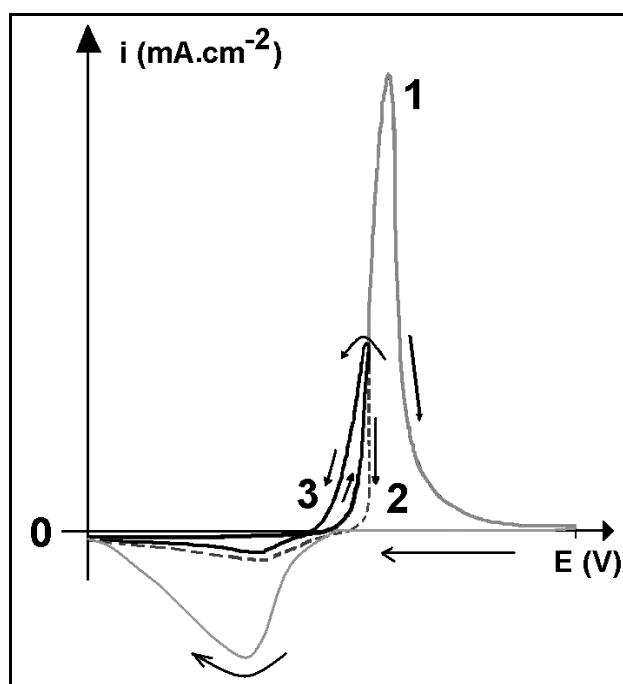
Na última década, se tem demonstrado que o primeiro estágio no processo de descarga dos eletrodos das baterias industriais é a formação de um filme de passivação que avança desde a superfície de qualquer placa, na direção do interior da mesma, através da formação desses filmes na superfície dos poros do material ativo [D'ALKAINÉ, et al., 2003a] [D'ALKAINÉ, et al., 2003b]. Neste sentido os mecanismos, tanto de formação quanto de redução dos filmes formados sobre metais ou semicondutores, que implicam reações de estado sólido, chegando a incluir processos de nucleação e crescimento, dirupção dos filmes e transporte de massa [D'ALKAINÉ, et al., 2003a] [D'ALKAINÉ, et al., 2003b], necessitam ser mais amplamente estudados e em certos aspectos, no estágio atual, mesmo de um ponto de vista qualitativo.

## A NUCLEAÇÃO

No estudo do crescimento inicial de filmes de passivação sobre metais e semicondutores podem ou não aparecer os fenômenos de nucleação e crescimento da nova fase. Dado que estes filmes podem ter espessuras de poucas décimas de nanômetro e dado que a nucleação e o crescimento correspondem a um dos estágios das condições transientes de crescimento, seu estudo é difícil e a ele se tem acesso por técnicas eletroquímicas. Considerando que tudo isto ocorra entre o estágio inicial sem filme e aquele no qual o filme cobre toda a superfície e tem atingido um estado estacionário de crescimento, ou seja, onde sua velocidade de formação se volta igual à de dissolução.

Na maioria dos casos se utiliza condições potencioestáticas. Neste sentido foi importante quando Fletcher [FLETCHER, 1981] propôs uma técnica voltamétrica para detectar a presença de núcleos em crescimento nestes processos por ser esta um procedimento tipicamente de transientes. No entanto, esta técnica tem sido pouco ou nada utilizada para explorar a existência ou não de processos de nucleação e crescimento nos filmes de passivação [AVACA, et al., 1990]. Múltiplas experiências sobre vários metais mostram que quando o que cresce é um filme de algum de seus óxidos, nunca se tem observado o fenômeno de nucleação [D'ALKAINE, 2002]. Isto deve estar vinculado ao fato de que nunca estamos em uma condição que exista a interface metal/solução, para o caso de metais não nobres, mas que existiria sobre a superfície do metal não nobre alguma forma química que facilitaria o crescimento do óxido sem a necessidade da nucleação do filme, mesmo partindo de condições catódicas. Porém, cada vez que se estudam crescimentos de outros tipos de filmes (por exemplo, sais) sempre se consegue detectar, pela técnica de Fletcher, o estágio de nucleação no transiente de crescimento inicial [D'ALKAINE, 2002].

A técnica eletroquímica proposta por Fletcher [FLETCHER, 1993] para detectar fenômenos de nucleação de filmes e que utiliza o método voltamétrico de pode ser compreendido através da **FIGURA 2.8**.



**FIGURA 2.8:** Resultados voltamétricos esquemáticos mostrando - 1- pico de formação (ida) e de redução (volta) de um filme de passivação; -2- caso de uma voltametria com retorno nos estágios iniciais de crescimento quando não existe nucleação e -3- caso de uma voltametria com retorno nos estágios iniciais de crescimento quando existe nucleação.

Quando no início da formação voltamétrica de um filme, ao inverter a direção da varredura, a corrente diminui. Isto significa que ao atingirem-se potenciais já previamente alcançados na varredura de ida se tem menor corrente, como era de esperar-se, pois entre a ida e a volta ocorreu formação do filme, inibindo a reação de crescimento. Neste caso, por tanto, o mecanismo reacional não está mostrando nucleação.

Pelo contrário, quando após a inversão da varredura, a corrente para toda uma zona de potenciais resulta maior, isto só pode ser explicado pelo fato de que se tem maior área reacional para os mesmos potenciais. Isto é totalmente compatível com o fenômeno de nucleação e crescimento se, durante a varredura de ida os núcleos são menores que durante a varredura de volta (porque entre um estágio e outro cresceram os núcleos) e por tanto, apresentam maiores áreas, sempre que não tenham começado a colapsar. É porque os núcleos crescem e



porque terminam colapsando que para observar o fenômeno por esta técnica se deve buscar os intervalos de potencial, o potencial de inversão e a velocidade de varredura convenientes. Isto quer dizer que para fazer a afirmação de que não existe em um caso particular nucleação e crescimento, devem ter-se investigado em forma ampla os possíveis potenciais de inversão e velocidades de varredura compatíveis com as características do filme em estudo.

Em casos onde não existe nucleação, como não existe variação da área eletródica (não existe o fenômeno dos núcleos), as correntes na varredura catódica de volta, qualquer que sejam as velocidades e os potenciais de inversão, serão sempre iguais ou menores que as correntes na varredura anódica de ida. A importância desta técnica é que, respeitando a condição de fenômeno transiente da nucleação, ela permite detectar a mesma se pesquisam-se cuidadosamente as condições convenientes de velocidade de varredura e potencial máximo a ser atingidos.

Observa-se, então, que a presença ou não de nucleação no caso do sistema Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para a formação de PbSO<sub>4</sub> tem uma série de aspectos científicos, e conseqüências tecnológicas, que devem ser aprofundadas. Nesse sentido, no presente trabalho, utilizando-se uma técnica voltamétrica para a detecção da nucleação descrita em Materiais e Métodos, produzindo-se o crescimento do filme de passivação de PbSO<sub>4</sub> sobre Pb em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sobre um eletrodo submetido a distintos pre-tratamentos. Se estuda este fenômeno em uma forma qualitativa buscando compreender tanto as características do filme, como a presença da nucleação e os fenômenos ligados à redução do mesmo.

## A DIRUPÇÃO

Basicamente, os filmes crescem sob a influência de um campo elétrico gerado pelo aparecimento de cargas nas interfaces metal/filme/solução do sistema. Este campo elétrico promove o movimento destas cargas (íons) através de defeitos pontuais existentes [CABRERA & MOTT, 1948] em maior ou menor quantidade, respectivamente, na estrutura amorfa ou cristalina do filme. O movimento destas cargas induz o aparecimento de corrente através do sistema. Esta corrente é responsável por injetar mais defeitos na forma de defeitos pontuais na estrutura do filme [BATTAGLIA & NEWMAN, 1995].

A formação de filmes em metais ocorre por vários caminhos o que torna complexo o estudo da cinética de sua formação e crescimento [SATO & OKAMOTO, 1981] [D'ALKANE, 1991]. A formação de um filme exige certas condições, como a estabilidade termodinâmica da espécie formada, mas também que os processos de formação e crescimento prevaleçam sobre o processo de dissolução do filme.

Os filmes também podem recobrir totalmente a superfície metálica, caso no qual se aplicam modelos de crescimento de filmes contínuos, ou podem recobrir parcialmente a superfície metálica, caso no qual aplicam-se os modelos de crescimento de filmes de grau de recobrimento variável.

Uma vez formado um filme, este poderá ser, morfologicamente, de dois tipos: poroso externo ou contínuo interno, sendo que o filme poroso pode ainda possuir uma camada interna de filme contínuo, pois devido à maioria dos metais reagirem espontaneamente com a umidade atmosférica, não se pode ignorar a formação de uma camada prévia de filme contínuo [DIGGLE, et al., 1969] [HATCH, 1993a e b].

O filme poroso poderá ser formado, por exemplo, por um mecanismo de dissolução-precipitação do íon metálico, ou através de uma

nucleação controlada por uma camada de difusão dos íons em solução (nucleação limitada por colisão branda), ou ainda, por um processo de crescimento e ruptura do filme formado [D'ALKAINE, 1991] [SATO & OKAMOTO, 1981] [SATO, 1978]. Esta ruptura do filme é ocasionada pela ausência de uma força denominada eletroestrição, produzida pela ação do campo elétrico dentro do filme [ORD, et al., 1978] [SATO, 1978], [SATO, 1971] [BIAGGIO, et al., 1987], sendo responsável por manter a estrutura do filme unida, devido a uma contração, se é que se pode dizer assim, do volume do filme. Quando a espessura do filme aumenta, o campo elétrico através do filme diminui e junto com ele diminui também a densidade de corrente (*i*) através do filme como mostra a equação 2.7, considerando uma expressão tipo Tafel.

$$i_f = i_f^0 \exp(\alpha f a \hat{E}) \quad (2.7)$$

onde  $i_f^0$  é a densidade de corrente de troca através do filme,  $\alpha$  o coeficiente de troca ou de transferência de carga (que inclui o coeficiente de simetria da barreira de energia e a carga do íon ( $\alpha = \beta Z$ )),  $f = F/RT$ ,  $a$  é a distância de saltos. O filme cresce até um estágio em que o filme se rompe, pois o valor do campo elétrico cai abaixo de um valor crítico [D'ALKAINE, 1991].

O campo elétrico através do filme, em geral, não pode ser diretamente medido, devido às diferenças de potenciais internos entre as interfaces metal/filme e filme/solução, que podem estar variando, mas seu cálculo pode ser feito através da diferença de potencial.

$$\hat{E} = \eta_f / \ell_f \quad (2.8)$$

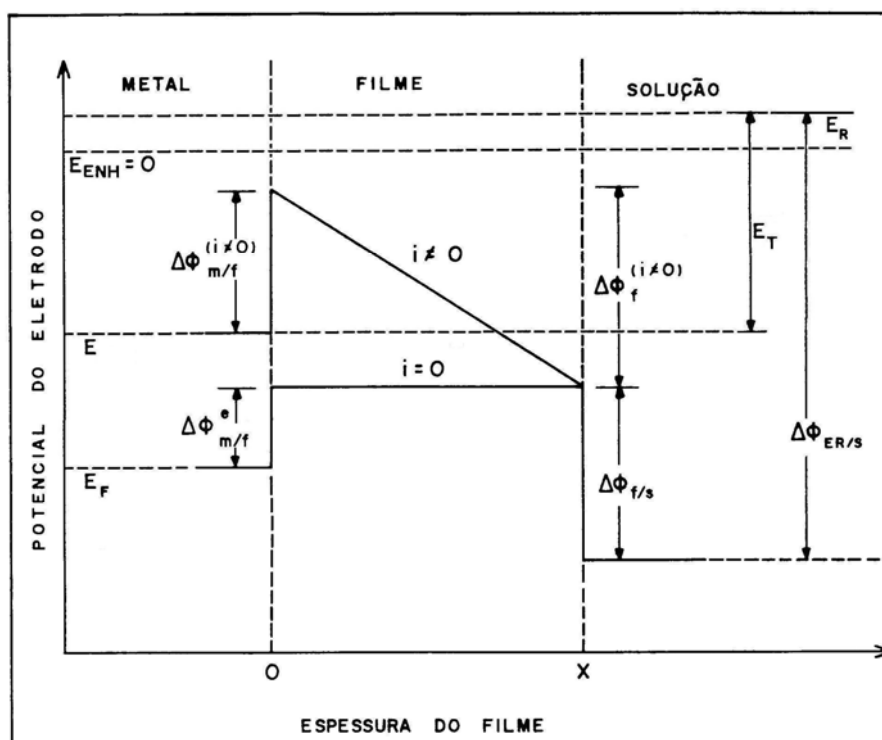
onde  $\hat{E}$  é o campo elétrico através do filme,  $\eta_f$  é o sobrepotencial através do filme e  $\ell_f$  é a espessura do filme.

Como foi citada anteriormente, a eletroestrição é responsável por manter a estrutura do filme, mas a eletroestrição está relacionada ao campo elétrico através do filme, que por sua vez está relacionado à corrente; então, a

partir de uma dada  $\ell$ , a densidade de corrente é baixa o suficiente para que a eletrostrição não mantenha mais a estrutura do filme, e, em função disto, parte do filme se rompe [SATO, 1971] [ORD, et al, 1978] [SATO, 1978].

A dirupção em filmes de passivação pode aparecer na formação de algumas monocamadas. Ela está relacionada à interação do campo elétrico durante a formação do filme (galvanostático, voltamétrico ou potencioestático) ou ainda durante a sua redução.

Para que um filme de passivação cresça em espessura é necessário à aplicação de um alto campo elétrico para que ocorra a movimentação dos íons através deste filme. A distribuição de potencial interno para o sistema Pb/filme PbSO<sub>4</sub>/solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pode ser vista na **FIGURA 2.9**. Nestas condições, o excesso de carga nas interfaces induzem a ação de um campo elétrico no interior do filme de forma que o deslocamento das cargas seja favorecida através do mesmo [PRATTA, 2002].



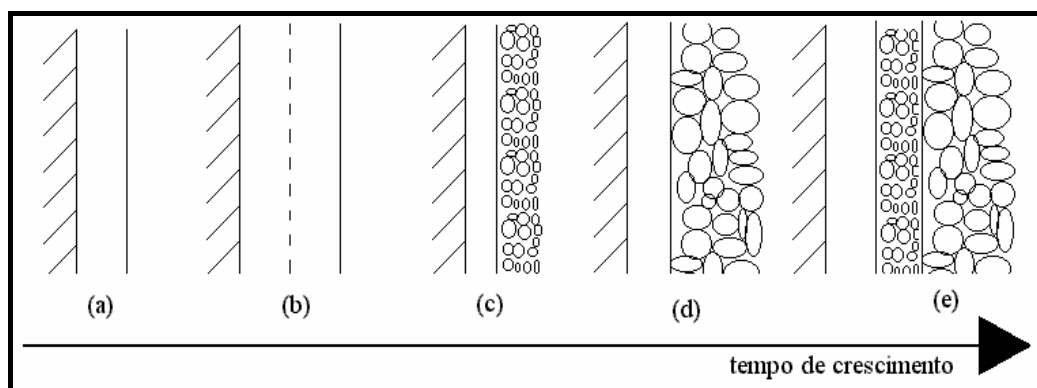
**FIGURA 2.9:** Representação esquemática da distribuição de potencial interno através de um sistema metal/filme/solução polarizado anódicamente.

Este campo elétrico através do filme estabiliza a estrutura do filme, até uma certa espessura, através de forças eletrostrictivas [SATO & OKAMOTO, 1981]. Quando este alto campo é reduzido, invertido ou interrompido, as forças de dirupção, que são produzidas pelo fato de que o volume molar parcial do filme é, em geral, maior que do metal, se tornam maiores que as forças eletrostrictivas [D'ALKAINE, 2002].

A dirupção ocorre, portanto, somente na parte mais externa do filme. As partículas diruptas do filme permanecem aderidas sobre a porção não dirupta do filme por meio de forças de tensão superficial, as mesmas forças que também promovem uma recombinação entre estas partículas para que estas fiquem maiores. A parte não dirupta é mantida ainda sob influência do alto campo remanescente em qualquer interface metálica produzido pela diferença de potencial interno e uma camada de filme remanescente [D'ALKAINE, 2002].

Com a ruptura de parte do filme (parte mais externa) a espessura do filme contínuo diminui e devido a esta baixa espessura, o campo através do filme torna a aumentar e com isto, tanto a densidade de corrente quanto o efeito da eletroestrição tornam a aparecer [LIN, et al., 1981] [SATO, 1978] [SATO, 1971] [BIAGGIO, et al., 1987]. A região rompida do filme, se recombina, via dissolução-precipitação, para aumentar o tamanho das partículas e assim diminuir a energia livre de superfície. Esta etapa poderia ser considerada como uma recristalização ou envelhecimento desta parte porosa do filme. Uma vez que o filme se rompe, perde o contato com o sistema, ficando sob condições de circuito aberto e por isto a recristalização ocorre [BIAGGIO, et al., 1987]. O ciclo de crescimento e ruptura recomeça, e só termina ao se consumir todo o metal. Este processo de consumo metálico será mais ou menos lento dependendo da capacidade de passivação do filme ser menos ou mais efetiva, respectivamente. Um esquema deste processo de ruptura pode ser visto na

**FIGURA 2.10** onde a condição de crescimento do filme é potenciostático e, portanto, contínua.



**FIGURA 2.10:** Esquema de crescimento e ruptura do filme durante o tempo de crescimento, (a) o filme é formado, (b) o filme começa a crescer até uma espessura “limite”, (c) parte do filme se rompe a partir de uma espessura onde o campo elétrico já não sustenta a sua estrutura, porém o filme contínuo continua a crescer, (d) o filme roto se cristaliza na superfície do filme contínuo que continua crescendo, (e) ocorre nova ruptura do filme entre a estrutura cristalizada porosa e a região contínua passiva amorfa.

Alguns fatos experimentais apontam o processo de dirupção para sistemas em que os íons metálicos são altamente insolúveis e quando a dissolução do filme dirupto é impossível. Alguns exemplos de dirupção tem combinado voltametrias cíclicas e medidas elipsométricas, como no caso do Fe em meio alcalino [ALBANI, et al., 1986]

Para este caso, em condição de potencial anódico o pico de formação indica a presença de dois filmes, um interno com constante dielétrica de valor próxima àquela do óxido de ferro, e um externo com valor de constante dielétrica próxima, porém abaixo, daquela da água. Já para potenciais catódicos só se observa o filme externo. O filme interno, quando observado, apresenta sempre a mesma espessura. É o filme externo quem varia a espessura com o número de ciclos voltamétricos. Nesta situação, o filme interno está evidentemente aderido à superfície do metal e a parte mais externa do filme é a porção dirupta. A dirupção também é relatada pela alta quantidade de densidade

de carga anódica ( $q_a$ ) quando comparada com as densidades de cargas catódicas ( $q_c$ ), para intervalos de potenciais e velocidades de varreduras apropriados e em soluções em que o cátion metálico é altamente insolúvel e portanto, a dissolução do filme disrupto é impossível mesmo quando este sofre uma lenta recristalização devido ao tamanho reduzido as partículas recém disruptas. Do contrário, deve-se investigar para onde estaria indo parte da densidade de carga anódica não recuperada durante o processo catódico. A dirupção também pode ser relatada na observação de representação tendendo a um estado estacionário de uma representação densidade de corrente/potencial de ciclos voltamétricos para todos os sistemas em que o cátion metálico é altamente insolúvel.

O filme contínuo é formado quando todo metal está recoberto pelo filme, quando este possui uma baixa taxa de dissolução com relação à formação do mesmo, como é o caso do PbSO<sub>4</sub> cuja solubilidade em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é da ordem de 10<sup>-5</sup> M [BODE, 1977].

A espessura que o filme pode atingir depende do potencial aplicado durante o crescimento, do tempo de crescimento do filme e da velocidade com que o filme cresce; porém, é errado afirmar que o estado estacionário final do filme será determinado apenas pelas características do meio (pH, T, tipo de ânion em solução). A temperatura, o tempo e a técnica de crescimento do filme, assim como o estado inicial do metal, determinam também o tipo de filme formado, por exemplo, a baixos potenciais, corrente e/ou temperatura, o filme formado possui estrutura amorfa e cristalina a altos potenciais [KOBAYASHI & SHIMIZU, 1988]. Alguns trabalhos mais recentes mostram que não apenas o meio e suas condições determinam a cinética de crescimento, mas também as condições iniciais e das características físicas e químicas do filme formado, principalmente nas condições iniciais de crescimento [SATO, 1978] [SANTOS, 1993] [D'ALKAINE & SANTANNA, 1998a] [D'ALKAINE, 1991] [D'ALKAINE, 1993].

## CAPÍTULO 3

### ESTADO DA ARTE DOS SISTEMAS Pb/MEIO ALCALINO E PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Apesar destas baterias já estarem no mercado há mais de 100 anos, ainda não se conseguiu fazer com que a capacidade da placa positiva de uma bateria chumbo-ácido seja semelhante a da placa negativa. Para isto são ainda necessários estudos que permitam entender quais são as razões que levam à desintegração do material ativo positivo e à corrosão da grade. Os motivos para se realizar uma recarga longa, de maneira a prolongar o máximo possível a vida das placas e conseqüentemente a vida útil da bateria. Este estudo busca testar experimentalmente os mecanismos já propostos e outros que venha a ser formulados com base nas técnicas eletroquímicas, ou ainda permitir rejeitá-los em sua totalidade ou em algum de seus passos elementares para responder ou confirmar estas e outras questões.

Conforme apresentado no capítulo anterior, o objetivo desta tese é investigar dois sistemas eletroquímicos que constituem a base do funcionamento das baterias chumbo-ácido. Neste capítulo será tratado o segundo sistema, mais complexo, que se refere à interface PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e se relaciona com o eletrodo positivo da bateria. Este segundo eletrodo deverá ser formado pela oxidação do Pb em um meio que garanta a formação somente desta espécie (PbO<sub>2</sub>) sobre o Pb, para isto foram testados diferentes soluções, com ausência de íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Conforme já citado, para o caso dos eletrodos positivos, os mecanismos são ainda mais complexos, que para o primeiro sistema estudado,



devido às diferentes camadas de óxidos e dióxido de chumbo que podem ser formadas sobre o chumbo durante o processo de formação eletroquímica destas fases, quando este eletrodo não é formado em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Do contrário o resultado pode ser ainda mais complexo com a formação de sulfatos básicos além do PbSO<sub>4</sub>, dos óxidos e dióxido de chumbo.

A formação de eletrodos planos de PbO<sub>2</sub> sobre Pb não é um processo fácil. Isto é devido a que, durante seu processo de formação a partir do Pb, não é conveniente começar diretamente no alto potencial de crescimento do PbO<sub>2</sub>, pois o eletrodo fica, ao começo do processo, submetido a grande quedas de potenciais. No caso de eletrodos de planos, convém começar em um potencial catódico com evolução de hidrogênio e varrer rapidamente até o potencial de crescimento do filme desejado. Daí ocorre que, dada a possibilidade de existência de filmes de Pb(II), o crescimento do filme de PbO<sub>2</sub> pode ir acompanhado do crescimento de filmes de Pb(II). Em ácido sulfúrico, os filmes intermediários seguem crescendo na condição de crescimento do filme de PbO<sub>2</sub> [SOUZA, 1994]. Como consequência, para ter-se um eletrodo plano de PbO<sub>2</sub>, pelo menos na sua superfície, o crescimento do PbO<sub>2</sub> deve recobrir toda a superfície eletródica e isto deve ser provado experimentalmente. Dado que o estudo de eletrodos de PbO<sub>2</sub> adquire uma importância fundamental nos estudos sobre os mecanismos da reação das placas positivas das baterias de chumbo ácido, no presente trabalho se busca primeiro demonstrar que se podem crescer eletrodos de PbO<sub>2</sub> em soluções de NaOH com toda sua superfície completamente coberta por este óxido. Em seguida se estudará, na região de potencial do PbO<sub>2</sub>, o comportamento deste eletrodo, previamente formado em NaOH, quando mergulhados em soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Também para este sistema, as técnicas utilizadas para a investigação sobre os mecanismos reacionais são basicamente as técnicas eletroquímicas, pois se tratam de técnicas de amplo conhecimento e que

permitem observar fenômenos cinéticos “*in-situ*” e ainda durante um estágio transiente; requisitos importantes para nosso estudo.

Os métodos para produzir eletrodos planos de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> sobre substratos Pt via eletrodeposição oxidativa [ELLIS, et al., 1987] [ABACI, et al., 2000] [DA SILVA, et al., 2001] de sais de Pb<sup>2+</sup> em meio ácido tem sido pouco utilizados [DA SILVA, et al., 2001] [SOUZA, 1994] para o estudo das reações de descarga (redução) e de carga (oxidação) de placas positivas de baterias de chumbo ácido, portanto, nesse caso, em ácido sulfúrico. Estes poucos estudos têm mostrado, no entanto, que as reações em ácido sulfúrico desses eletrodos parecem corresponder às que se observam em eletrodos porosos reais de PbO<sub>2</sub> de baterias de chumbo ácido para técnicas equivalentes, por exemplo, a voltametria, na região de redução do PbO<sub>2</sub> a PbO [D’ALKAINÉ, et al., 2003b] [PAVLOV, et al., 1977] e sua reoxidação.

O estudo de eletrodos planos de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, onde este é formado diretamente sobre Pb em ácido sulfúrico, por outro lado, gera certas dúvidas sobre as possíveis interpretações das reações através deste eletrodo. Têm-se comprovado [BULLOCK, et al., 1983] [BUCHANAN & PETER, 1988] que em ácido sulfúrico sobre chumbo, não é só o PbO<sub>2</sub> o que cresce a altos potenciais (crescem também distintas formas de óxido de chumbo, sulfato de chumbo e sulfatos básicos de chumbo).

Estes estudos da região do PbO<sub>2</sub>/PbO sobre eletrodos planos de Pt/PbO<sub>2</sub> [SOUZA, 1994] ou de Pb/PbO<sub>2</sub> [PAVLOV, et al., 1977] [PAVLOV, et al., 2004] podem apresentar, em consequência, dúvidas quanto às interpretações da reação. No primeiro caso, por serem poucos e pela possibilidade de presença da Pt como substrato, e no último caso, pela possibilidade do eletrodo poder ser muito mais complexo do que, em geral, se considera. À esta problemática se adiciona o fato das rugosidades das superfícies dos eletrodos de PbO<sub>2</sub> já eletrodepositados, já crescidos sobre Pb em ácido sulfúrico, podendo até chegar

a formar verdadeiros eletrodos porosos [SOUZA, 1994] [PAVLOV, et al., 2004]. Por outro lado, se sabe que em baterias de chumbo ácido também está presente o  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, apesar de que é amplamente conhecido que este se forma em meio alcalino. Não existem estudos sobre a reação de redução e posterior oxidação do  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> em ácido sulfúrico. Todos estes aspectos mostram que para o estudo dos mecanismos de reação da placa positiva das baterias de chumbo ácido, não só é interessante o desenvolvimento de outros métodos de formação de eletrodos de Pb/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, mas também da formação de eletrodos de Pb/ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>.

Deve esclarecer-se que o problema surge porque pesquisas sobre os mecanismos de reação que ocorrem no material ativo da placa positiva devem, a nosso entender, serem começadas por estudos sobre eletrodos planos, dado que no caso de eletrodos porosos de PbO<sub>2</sub>, se adiciona o problema da porosidade e portanto, das reações zonais. Cabe também se assinalar que a compreensão dos mecanismos de reação das transformações PbO<sub>2</sub>  $\Rightarrow$  PbO e PbO  $\Rightarrow$  PbO<sub>2</sub> é fundamental não só para a compreensão da transformação PbO<sub>2</sub>  $\Rightarrow$  PbO  $\Rightarrow$  PbSO<sub>4</sub>, que é a que ocorre na descarga da placa positiva das baterias de chumbo ácido [D'ALKAINÉ, et al., 2003b], mas de sua transformação inversa, que está na base dos processos de carga rápida pulsada destas baterias. Este problema é atualmente limitante do uso destas baterias como tracionárias em veículos elétricos de certos tipos.

## 3.2 A ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO PbO E ÓXIDOS DE Pb(II)

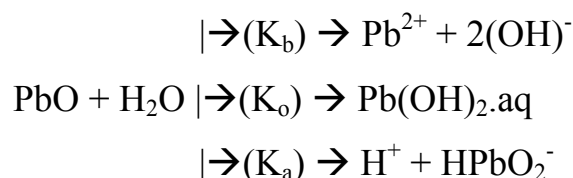
A estrutura do chumbo permite formar alguns óxidos aproximadamente estequiométricos [BODE, 1977] como PbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub> e o PbO<sub>x</sub> com  $1,45 < x < 1,57$ .

Para o PbO são conhecidos dois tipos de estruturas, a tetragonal vermelha (o mineral *litharge*) e a rômica amarela (o mineral *massicot*). Comercialmente se encontra o óxido *litharge* que para altas temperaturas (489-490 °C) sofre transição de tetragonal para rômica. Em soluções alcalinas contendo sais de chumbo ocorre a precipitação do óxido meta-estável amarelo, que por aquecimento da solução se transforma na forma estável vermelha. A acidificação de soluções contendo sais de chumbo(II) promove a precipitação da forma branca hidratada, 5PbO.2H<sub>2</sub>O [BODE, 1977].

Tanto a forma rômica como a tetragonal são semicondutoras com um *band gap* de 2,7 eV e 1,9 eV respectivamente. A resistividade elétrica específica de ambos depende da história e da pressão de oxigênio, dependendo ainda da variação da composição estequiométrica da sua preparação. A forma tetragonal (*litharge*) estável possui peso molecular 223,19 g.mol<sup>-1</sup>, volume molar 23,9 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> [BODE, 1977], ponto de fusão 886 °C e de ebulição não se tem relatado [WEAST, 1991]. A forma rômica (*massicot*), estável a altas temperaturas, tem ponto de fusão de 885 °C e ponto de ebulição próximo de 1480 °C [BODE, 1977].

Já o PbO.nH<sub>2</sub>O branco, com  $0,35 < n < 0,5$ , precipita ao se adicionar sais de Pb (II) em solução alcalina. Outra maneira de se obter esta espécie é pela acidificação de soluções inicialmente alcalinas contendo Pb<sup>2+</sup>, ou ainda, pela precipitação de acetato de chumbo em soluções alcalinas ou de amônia [BODE, 1977]. Esta espécie não tem sido considerada na literatura.

Os óxidos e óxidos hidratados de chumbo também sofrem dissociação em soluções ácidas ou alcalinas, devido ao seu caráter anfótero [BODE, 1977]:



Poucos autores consideram que, em soluções alcalinas, uma fração do PbO não dissociado forma o íon plumbito(II) HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup>, também escrito das formas, univalente [Pb(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> e bivalentes [PbO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> ou [Pb(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Para este caso, a solubilidade (pK) da porção não dissociada depende da fase sólida e não dos íons em solução [BODE, 1977].

Existe ainda, entre os Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e PbO<sub>2</sub>, o óxido não estequiométrico PbO<sub>x</sub> com 1,42 < x < 1,58. Estes são preparados a vácuo por decomposição térmica, abaixo de 320 °C, do PbO<sub>2</sub> (desde que não se tenha Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, visto que esta espécie é estável nesta temperatura), ou por oxidação do PbO tetragonal com evolução de oxigênio [BODE, 1977]. Para x > 1,5 tem-se o αPbO<sub>x</sub> violeta escuro, pseudocúbico tetragonal ou monoclinico e para x < 1,5 o β-PbO<sub>x</sub> laranja escuro para negro, pseudocúbico ou monoclinico com constante de rede de célula unitária variando entre 5,40 a 5,50 Å e ângulo monoclinico de aproximadamente 89° [BODE, 1977]. Em ácidos nítrico, sulfúrico ou perclórico tanto α como β-PbO<sub>x</sub> se convertem em α-PbO<sub>2</sub> e um sal de Pb(II) correspondente. Estes compostos, que em presença acetato de amônio, que dissolve sais de chumbo (II), permanecendo portanto apenas os compostos de chumbo(IV) α- e β-PbO<sub>2</sub> [BODE, 1977].

### 3.3 A ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO PbO<sub>2</sub> E ÓXIDOS DE Pb(IV)

São quatro os tipos de formas do PbO<sub>2</sub> encontradas na literatura. São elas, a rômica  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> do tipo *columbita*, a tetragonal  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> do tipo *rutila*, o PbO<sub>2</sub> amorfo e uma outra forma pseudotetragonal não estabelecida [BODE, 1977].

A transformação térmica de  $\alpha$ - para  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> ocorre entre 296 e 301 °C exatamente abaixo do início da decomposição do  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> [BODE, 1977].

Pode-se formar as formas  $\alpha$  e  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> também por oxidação de soluções de sais de chumbo(II) ou por processos eletroquímicos. Para se preparar o  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> ortorrômico por uma via eletroquímica, sais de chumbo devem sofrer eletrolise para isto diversos autores utilizam diferentes eletrólitos e sais de chumbo (II). O  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> se forma em meio alcalino, porém o  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> se forma em pH ácido [BODE, 1977].

O dióxido de chumbo é um semicondutor tipo-n. A mobilidade eletrônica da forma  $\alpha$ - é 10 vezes maior que na forma  $\beta$ - (cerca de 10<sup>-2</sup>/m<sup>2</sup>.s.V e 0,1 10<sup>-2</sup>/m<sup>2</sup>.s.V respectivamente). Estes valores variam dependendo das condições de armazenamento [BODE, 1977].

### 3.4 O SISTEMA PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

A formação eletroquímica de PbO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> além de permitir a formação das espécies  $\alpha$ - e  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> também ocorre a formação  $\alpha$ - e  $\beta$ -PbO já demonstrado por resultados de difração de raio-X [VELUCHAMY, et al.,1994].

Estudos também estão sendo feitos no sentido de avaliar a concentração do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no mecanismo de produção deste eletrodo, que leva a

formação do  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> em condições de alta concentração de HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> e formação do  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> em condições de baixa concentração de HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> [MONAHOV, et al., 2003] [PAVLOV, et al., 2004]. Porém, estes trabalho não consideram a presença de PbO no sistema.

Um grande número de estudo sobre este sistema utiliza placas empastadas [PAVLOV, PETKOVA, 2002a e b] [PAVLOV, et al., 1987] [GRUGEON-DEWAELE, et al., 1997] [EDWARDS & SCHMITZ, 2000] [MEISSNER, 1999] [D'ALKAINE, et al. 1997b] [D'ALKAINE, et al. 1995b].

A utilização de eletrodos planos de Pb neste meio é mais restrita [MONAHOV, et al., 2000] [TAKEHARA, 2000] [CZERWINSKI, et al., 2000]. Porém existe ainda a preparação deste eletrodo a partir da eletrodeposição do filme de PbO<sub>2</sub> [SOUZA, 1994] [ABACI, et al., 2000] [DA SILVA, et al., 2001] [BRANDON, et al., 2003].

### 3.5 O SISTEMA Pb/MEIO ALCALINO

Uma grande quantidade de trabalhos sobre a preparação de eletrodos  $\alpha$ - e  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> utiliza solução de ácido sulfúrico devido a sua aplicação direta nos estudos para a elucidação do funcionamento das baterias chumbo-ácido. Dentro desta literatura, a maioria trata de eletrodos empastados onde uma complexidade pode ser facilmente encontrada. Para eletrodos empastados, e portanto porosos, o eletrodo que, depois de formado possui uma mistura de PbO-PbO<sub>2</sub>, durante a formação deste em ácido sulfúrico pode também apresentar uma mistura entre  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> e  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, que varia de proporção entre as duas espécies dependendo da concentração do ácido [MONANOV, et al., 2003] [PAVLOV, et al., 2004]. Além disto, a concentração de ácido varia dentro dos poros conforme a reação de formação do filme vai ocorrendo via reação zonal [D'ALKAINE, et al., 2003a e b]

O presente trabalho tem como objetivo apresentar os estágios iniciais de um estudo deste tipo quando o  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> é crescido sobre Pb em meio alcalino (1,0 M de NaOH) onde já se tem mostrado a existência de picos anódicos nas voltametrias. O pico anódico principal a potenciais mais catódicos (a<sub>1</sub>), tem sido atribuído à formação de um filme de PbO. Isto foi demonstrado, por exemplo, por espectroscopia superficial de refletância modulada [BIRSS & SHEVALIER, 1987a e b]. A altos potenciais, onde se observa um segundo pico (a<sub>2</sub>) atribuído ao PbO<sub>2</sub>. Este tem sido reconhecido por medidas de Raios X “*ex-situ*” [VELUCHAMY & MINOURA, 1995] para filmes bem mais espessos (1 hora de crescimento na região do pico anódico a<sub>2</sub> a altos potenciais, antes da evolução de O<sub>2</sub>). Por outro lado, a literatura parece não dar a importância devida ao fato amplamente conhecido de que, em meio alcalino os compostos de Pb<sup>2+</sup> se dissolvem como plumbitos (HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup>) segundo, por exemplo, mostra claramente o diagrama de Pourbaix [POURBAIX, 1974] correspondente, já apresentado na **FIGURA 2.2** do Capítulo anterior.

### **3.5.1 ESTRUTURA E PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DO SISTEMA Pb/MEIO ALCALINO (DIFERENTEMENTE DE SOLUÇÕES DE NaOH) E SEUS PROCESSOS**

Existem, na literatura, tentativas de se formar eletrodos de PbO<sub>2</sub> em diferentes meios alcalinos, uma delas é a solução de NaHCO<sub>3</sub> de pH=10,8 onde também se estuda a influência da concentração de íons de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> que atua como agente de corrosão por pit no chumbo que aumenta à medida que a concentração deste íon aumenta em solução. Além da presença deste íon também é necessário um “tempo de incubação” para que o pit cresça [AMIN & REHIM, 2004].



Outras tentativas de se formar eletrodos de PbO<sub>2</sub> tem sido feita em fosfato [EL-NAGGAR, 2004] mas a compreensão deste eletrodo é complexa.

### **3.5.2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DO SISTEMA ESPECÍFICO Pb/NaOH E SEUS PROCESSOS**

Em solução puramente alcalina a corrosão do chumbo ocorre com a formação do PbO sobre a superfície metálica e a dissolução deste óxido. Este óxido pode ser encontrado em duas formas polimórficas, a tetragonal ( $\alpha$ -PbO) e a ortorrômbica ( $\beta$ -PbO) que são materiais fotossensíveis [MONTASER, et al., 1996].

Alguns trabalhos estudam a influência da temperatura deste meio na preparação de filmes em eletrodos de chumbo, pois Veluchamy e colaboradores encontraram que a temperatura deste eletrólito afeta o crescimento e o comportamento dos filmes anódicos ali formados. Eles têm utilizado geralmente a temperatura de 80 °C, pois foi encontrado que o crescimento potencioestático e potenciodinâmico do filme anódico nestas condições ocorre mais rápido e com melhores propriedades semicondutoras e fotoelétricas [VELUCHAMY & MINOURA, 1995]. Porém, como a maioria dos trabalhos encontrados [BIRSS & SHEVALIER, 1987a e b], este também atribui erroneamente o pico de formação do PbO<sub>2</sub> em medidas voltamétricas. Além disto, eles utilizam soluções alcalinas com adição de espécies sulfatadas, o que provavelmente provoca o mesmo tipo de ambiente que a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no que diz respeito as formação de sulfatos e sulfatos básicos sobre o eletrodo, tendo somente a influência do pH alcalino que se obtém no interior dos poros quando se utilizam meios ácidos.

## NUCLEAÇÃO

Para o caso de filmes de óxidos o que se tem assinalado [D'ALKAINE, 2002] é que a formação desde filme sobre metais nunca vai acompanhada de nucleação, possivelmente pelo fato de que a própria preparação do eletrodo, passando por um estágio em que ele se encontra, em contato com o ar e a umidade da atmosfera, estaria gerando núcleos de óxido capazes de fazer desnecessário o fenômeno de nucleação durante o crescimento eletroquímico. É de se esperar que no caso de metais não nobres, como o chumbo, toda superfície metálica rapidamente se cobre pelo menos de uma monocamada de óxido. Uma explicação para isto seria que a não necessidade da nucleação não seria somente devido à presença destas monocamadas bidimensionais, mas sim a existência, sobre toda a toda superfície metálica, de defeitos de alta energia onde sim poderiam formar-se fases de óxido tridimensionais. Isto deve ser afirmado, pois a passagem da bidimensionalidade à tridimensionalidade, também necessita de nucleação. No entanto, também se tem assinalado [D'ALKAINE, 2002] que cada vez que o que se cresce sobre um metal não nobre é um filme parcial ou totalmente insolúvel, formado pelo cátion metálico e um ânion da solução de imersão (PbSO<sub>4</sub> sobre Pb), o que se obtém nos transientes são fenômenos de nucleação. Em uma primeira interpretação, isto parece razoável, pois, durante a preparação do eletrodo, se poderão formar pontos de nucleação do óxido correspondente, mas durante a experiência do crescimento eletroquímico do filme, o filme que vai crescer não será o óxido, mas o sistema insolúvel cátion metálico/ânion da solução de imersão, que desta maneira forma um filme insolúvel.

No entanto, se poderia pensar que, dependendo do meio reativo e sua acidez, os pontos de óxido formados sobre a superfície metálica, ao final da preparação do eletrodo, poderiam reagir com componentes da solução gerando

os núcleos de filme insolúvel.

Nos sistemas até agora estudados, isto não ocorre, e no caso de formação de filmes salinos sempre se observa é a nucleação em condição inicial transiente. Em relação a este problema deve ter-se em conta que, por exemplo, no caso do PbO particulado, este em presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dá lugar à formação de PbSO<sub>4</sub>. Esta é uma das técnicas conhecidas para a produção de sulfatos básicos na produção de precursores dos materiais ativos das baterias de chumbo ácido [BODE, 1977]. O fato de que com o óxido na superfície metálica isto não ocorra pode estar significando que a presença da interface metal/solução, onde o óxido estaria presente, varia o potencial interno do óxido de forma tal que a reação, neste caso, do PbO com o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, não ocorra. Existem demonstrações experimentais [LOPES, 1995] em que PbO não reage com uma dada solução, a menos que este esteja em contato com uma outra fase. A reação também só ocorreria por modificações em seu potencial interno, como sugere Souza [SOUZA, 1994] para que o PbO reaja com o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> quando se retira a polarização aplicada ao sistema, ou ainda quando ocorram baixos valores de campo elétrico através do filme.

## CAPÍTULO 4

### MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

#### 4.1 INTRODUÇÃO

O estudo do crescimento inicial de filmes de passivação sobre metais, em específico sobre o chumbo, ocorre durante condição transiente. Nesta etapa inicial, estes filmes possuem espessura da ordem de poucas décimas onde seu estudo é difícil, porém possível através de técnicas eletroquímicas transientes.

A maioria dos estudos utiliza técnica potenciostática. A voltametria foi aplicada pela primeira vez por Fletcher [FLETCHER, 1981] para detectar a presença de núcleos na formação de uma nova fase. O método voltamétrico aqui usado para a detecção do fenômeno de nucleação se baseia em uma proposta mais recente de Fletcher [FLETCHER, 1993]. Este método consiste no fato de que se durante a primeira varredura anódica, com formação de núcleos tridimensionais, a varredura se inverte para catódica antes que os núcleos tenham colidido entre eles, na varredura de volta (para condições de velocidade de varredura e potencial de inversão bem eleitos, dependendo de cada caso) as correntes anódicas na varredura catódica serão superiores as correntes anódicas na varredura anódica, inicial de ida. Isto se deve a que, na varredura anódica de ida os núcleos serão menores que na varredura catódica de volta e a corrente é proporcional à área dos núcleos em contato com a solução. Em casos onde não existe nucleação, como não existe variação da área eletródica (não existe o fenômeno dos núcleos), as correntes na varredura catódica de volta, qualquer que sejam as velocidades e os potenciais de inversão, serão sempre iguais ou

menores que as correntes na varredura anódica de ida. A importância desta técnica é que, respeitando a condição de fenômeno transiente da nucleação, ela permite detectar a mesma se se pesquisam cuidadosamente as condições convenientes de velocidade de varredura e potencial máximo a ser atingidos. A aplicação desta técnica para estudar fenômenos de nucleação é importante por se tratar de um procedimento tipicamente transiente. No entanto, esta técnica tem sido pouco ou nada utilizada para explorar a existência ou não de fenômenos de nucleação.

Um trabalho em especial nos chamou a atenção para uma metodologia de pre-tratamento do eletrodo de trabalho vinculado ao aparecimento ou não de fenômenos de nucleação. Avaca e colaboradores [AVACA, et al., 1990] utilizaram uma solução saturada de acetato de amônio para limpeza da superfície do eletrodo de trabalho.

Este método foi aplicado em nosso sistema. A partir daí foram desenvolvidas 3 metodologias que serão descritas a seguir. A primeira trata da preparação dos eletrodos de trabalho. A segunda teve por objetivo obter resultados reprodutíveis e são intimamente relacionadas uma com a outra. Elas serão discutidas neste capítulo, pois são fundamentais para obter um sistema de crescimento de filmes sob controle. A terceira visou eliminar ou minimizar efeitos ainda não compreendidos que foram observados durante as medidas realizadas.

Esta dependência dos resultados com a metodologia aplicada no preparo e crescimento do filme é devido ao fato de que, por se tratar de um sistema dinâmico, fora do equilíbrio, as condições iniciais, bem como as condições transientes, determinarão os resultados colhidos. Além disto, existe a influência da dureza do metal utilizado, no caso do chumbo a sua característica de ser um metal mole.

Ambos os sistemas eletroquímicos propostos serão fundamentalmente estudados por meio de técnicas eletroquímicas. Desta maneira poderão ser observados quais os mecanismos que descrevem os processos tanto de carga como de descarga destes sistemas durante seu transiente. Este tema será tratado mais detalhadamente no item referente aos métodos utilizados. Optou-se por esta forma de apresentação das metodologias, pois a primeira determina o tipo de sistema utilizado e a segunda permite confiança dos resultados.

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados no transcorrer dos estudos do mecanismo reacional de processos de formação e crescimento dos diferentes sistemas eletroquímicos propostos e que constituem a base do funcionamento das baterias chumbo-ácido: o sistema  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$ , que se relaciona com o eletrodo negativo da bateria e o sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ , que se relaciona com o eletrodo positivo da bateria.

## 4.2 MATERIAIS

Os materiais utilizados e suas preparações serão descritos neste item.

Alguns resultados preliminares que auxiliem a discussão das escolhas por tais materiais também serão abordados neste capítulo.

### 4.2.1 ELETRODOS DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho foram confeccionados com barras de chumbo e algumas de suas ligas, conforme mostra a **TABELA 4.1** com suas respectivas dimensões. Os resultados completos das análises das amostras estão demonstrados no **Apêndice B** da tese.

Todas as amostras foram analisadas via emissão ótica com centelha de 400.000 V e área de análise de 1 cm de diâmetro, para a especificação do chumbo e suas ligas. As análises foram gentilmente realizadas na Eletran Indústrias e Comércio de Acumuladores Ltda. pelo Engenheiro Celso Adolfo.

As amostras de chumbo utilizadas na confecção dos eletrodos de trabalho são comerciais e foram gentilmente cedidas por Abel Edmundo Chacón Sanhuesa da TUDOR (amostras 1 e 2) e por José Claudino Bianchini da Rondopar Energia Acumulada Ltda (amostra 3).

**TABELA 4.1:** Tipos de Chumbo metálico utilizados como amostras na confecção dos eletrodos de trabalho. Análises completas das amostras de Pb se encontram do **Apêndice B**.

AMOSTRA	ESPECIFICAÇÃO	Eletrodo n <sup>o</sup>	DIAMETRO DAS AMOSTRAS (cm)
Pb puro 1 (99,988%)	Bi 0,008%	1	0,710
	Zn 0,001%	2	0,695
	Cd 0,0005%	4	0,710
	As 0,00046%		
	Sb 0,00018%		
	Ag 0,0003%		
Pb puro 2 (99,988%)	Bi 0,009%	3	0,710
	Zn 0,0008%	5	0,730
	Cd 0,0005%		
	As 0,0005%		
	Sn 0,0005%		
	Sb 0,00017%		
Pb/Sn/Ca +Ag (99,512%)	Ag 0,0001%		
	Sn 0,175%	6	0,710
	Ca 0,106%	7	0,710
	Se 0,077%		
	Te 0,035%		
	Ag 0,022%		
	Mn 0,023%		
	Bi 0,011%		
As 0,008%			
Sb 0,0029%			

Os eletrodos de trabalho foram embutidos em resina epóxi conforme descrito mais adiante. O objetivo deste tipo de eletrodo é obter uma superfície plana para as medidas eletroquímicas.

O emprego de eletrodos planos simplifica parte do estudo destes processos, facilitando a observação de alguns fenômenos não detectáveis em eletrodos porosos, um dos objetivos desta tese. Alguns exemplos de fenômenos observáveis em eletrodos planos são o de nucleação de filmes de passivação, o de ruptura destes filmes, sob algumas condições do regime empregado. Com isto se pretende elucidar os mecanismos reacionais de formação e redução dos filmes dos sistemas em estudo nesta tese.

As amostras de chumbo foram conectadas, por meio de um encaixe, a uma peça de latão. Na extremidade oposta conectou-se uma haste, também de latão, presa por rosca, para dar o contato elétrico. Toda esta estrutura metálica sofreu um tratamento térmico para aliviar tensões dos eletrodos de chumbo.

O tratamento térmico consistiu em colocar as estruturas metálicas dos eletrodos em ampolas individuais de vidro. As ampolas foram fechadas à vácuo para evitar uma maior oxidação do metal pela presença de oxigênio e umidades do ar combinados com a temperatura.

Cada uma das ampolas foi aquecida em estufa comum até uma temperatura de 60<sup>o</sup> C por 264 horas (11 dias). A temperatura de 60<sup>o</sup> C foi escolhida, pois se sabe que o Pb recristaliza\* já a temperatura ambiente. Porém este procedimento de tratamento térmico foi adotado para garantir o alívio das tensões estruturais, que costumam ocorrer durante a confecção dos eletrodos, de maneira mais rápida.

---

\* Temperatura de recristalização para a maioria dos metais é cerca de 1/3 da temperatura de fusão, mas depende também das características do metal.



Em seguida, as ampolas foram resfriadas lentamente até atingir a temperatura ambiente, ainda dentro da estufa fechada e desligada, para só então serem abertas.

A **FOTO 4.1** mostra as ampolas ainda dentro da estufa logo após o resfriamento.



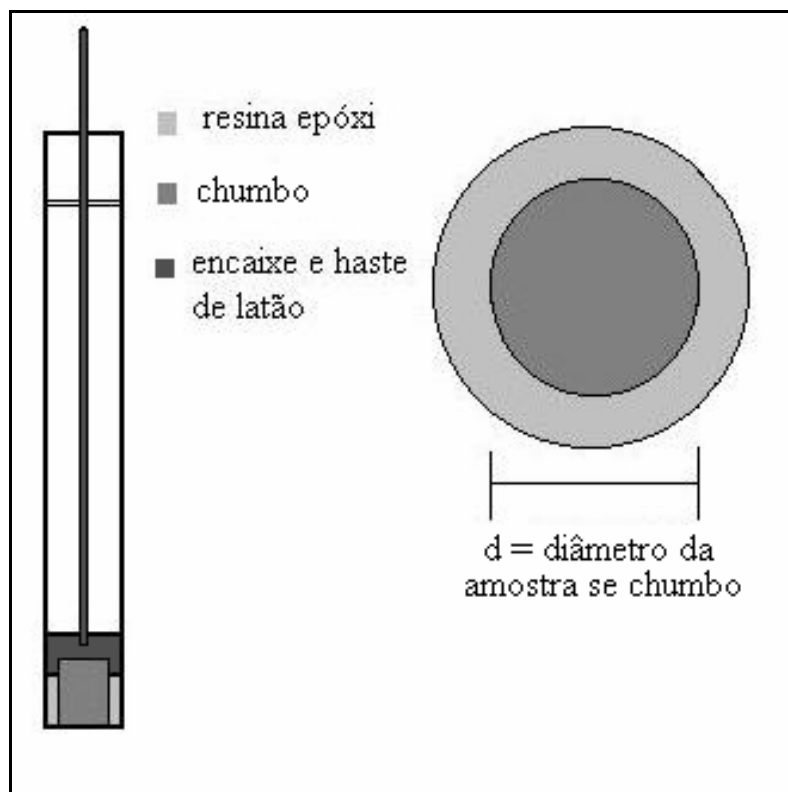
**FOTO 4.1:** Cinco ampolas fechadas a vácuo com as estruturas metálicas dos eletrodos de trabalho, após tratamento térmico até uma temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  por 264 horas (11 dias), seguido de resfriamento lento até temperatura ambiente em estufa comum.

Em seguida cada estrutura metálica do eletrodo foi embutida em tubos de vidro e o espaço entre o chumbo e o vidro foi preenchido com resina epóxi de cura lenta Araldite<sup>®</sup> e endurecedor na proporção 50:50 em peso (aproximado) ou resina DOW epóxi DER 331 e endurecedor DEH 24 na proporção 1000:130 em peso, seguido por agitação em ultra-som por 10 minutos para eliminar bolhas.

O embutimento dos eletrodos se faz necessário para minimizar o efeito de concentração de corrente nas bordas e também para proteger a amostra

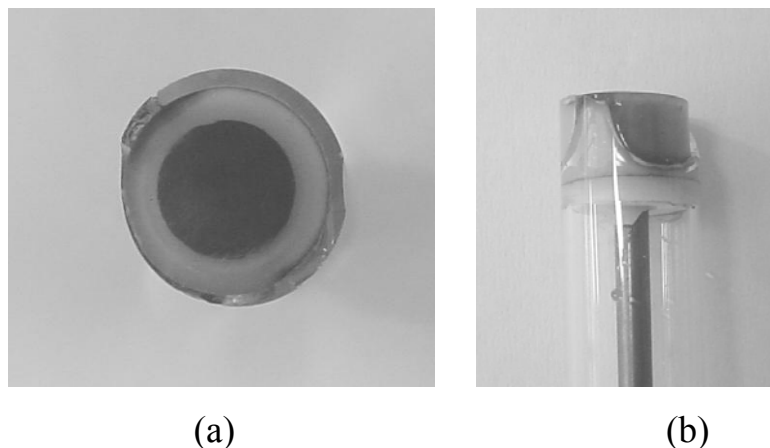
de chumbo da solução de ácido sulfúrico utilizada como eletrólito durante os experimentos.

A **FIGURA 4.1** mostra um esquema dos esquemas dos eletrodos de trabalho.



**FIGURA 4.1:** Representação esquemática do eletrodo de trabalho.

Primeiramente foi utilizada a resina epóxi Araldite® cura lenta para embutir os eletrodos. Porém obtivemos alguns indícios de uma possível dissolução desta resina em ácido sulfúrico 4,6 M que ocorreria na borda dos tarugos de chumbo e na interface resina/vidro, como se pode observar na **FOTO 4.2**.



**FOTO 4.2:** Vistas superior (a) e lateral (b) do eletrodo embutido com resina epóxi Araldite® cura lenta atacada pela solução de ácido sulfúrico 4,6 M (resina exposta pela quebra de parte do vidro de suporte do eletrodo)

Foram confeccionados dois suportes na forma de U, um para que, principalmente os eletrodos de trabalho para o estudo de formação e crescimento de  $\text{PbO}_2$ , fossem armazenados. Evitando assim o contato da superfície metálica do eletrodo com a umidade atmosférica, mantendo-os assim sob uma atmosfera seca. No fundo dos suportes dos eletrodos de trabalho foi colocada sílica granulada seca para permitir que a superfície polida de chumbo fosse protegida da umidade atmosférica minimizando assim o crescimento de uma prévia camada de óxido que pode se formar sobre a superfície metálica quando exposta ao ar, principalmente sob uma atmosfera úmida.

Foram realizadas algumas medidas voltamétricas em eletrodos armazenados em sílica e também em eletrodos armazenados apenas envoltos em papel absorvente macio. Os resultados obtidos não sofreram alterações. Isto indica que não são as condições de armazenamento dos eletrodos que determinam a observância ou não dos fenômenos a serem estudados nos processos de carga e descarga dos eletrodos, mas sim a forma como os eletrodos são preparados para as medidas a serem realizadas. Mesmo assim, os eletrodos seguiram armazenados no suporte com sílica. Esta técnica de preparação da

superfície dos eletrodos nos permitiu obter eletrodos tanto reprodutíveis como com superfície completamente livre de pré-filme de passivação.

A preparação da superfície dos eletrodos será discutida mais adiante em Métodos onde também serão apresentadas algumas medidas como ilustração.

## 4.2.2 ELETRODO DE REFERÊNCIA E CONTRA ELETRODO

O eletrodo de referência utilizado para o primeiro sistema a ser estudado, Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, também foi utilizado para realizar-se a redução do filme de PbO<sub>2</sub> do segundo sistema a ser estudado em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, foi o Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M cujo potencial reversível, com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (E<sub>ENH</sub>), é de +612 mV [MURUGAN, et al., 1995].

O Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizado foi eletroquimicamente formado conforme o procedimento experimental descrito no **APÊNDICE A.2**. Este sal foi formado a partir de Hg purificado conforme procedimento experimental descrito no **APÊNDICE A.1**.

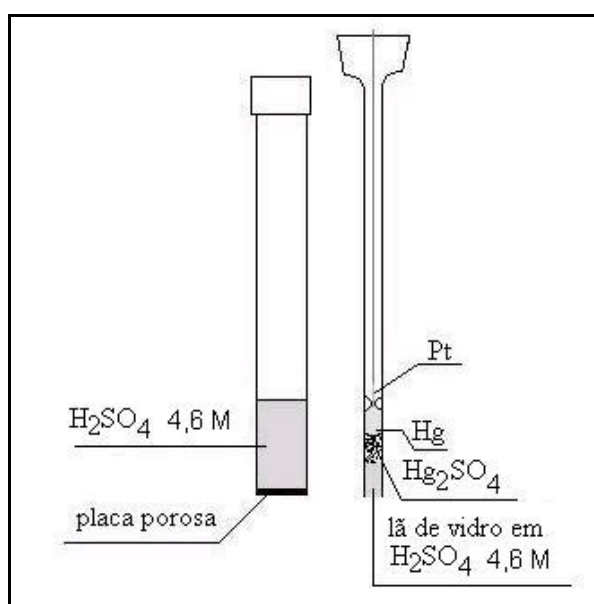
Foram confeccionados três eletrodos de referência ER Hg/HgSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, sendo que um deles não foi utilizado, pois serviu para um controle de possíveis variações de potencial dos outros eletrodos de referência utilizados.

Para a formação eletroquímica do PbO<sub>2</sub> em NaOH 1 M para o segundo sistema foram confeccionados três eletrodos de referência Hg/HgO/NaOH 1 M, cujo potencial reversível, com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (E<sub>ENH</sub>) é de 0,0997 Volts [WEAST, 1991].

Os eletrodos de referência foram acondicionados em um suporte na forma de E contendo a mesma solução de seu interior e a qual os eletrodos

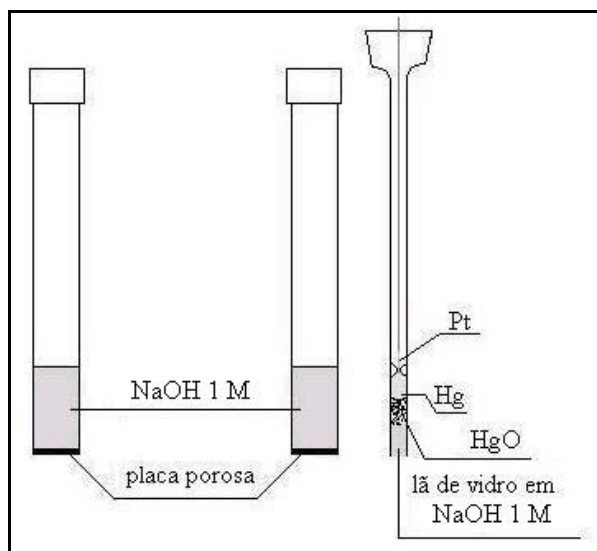
também permaneciam imersos quando não eram utilizados. Eles eram periodicamente analisados para detectar decomposição ou alteração de potencial por algum problema de armazenamento com o tempo.

A **FIGURA 4.2.1** mostra esquematicamente como o eletrodo de referência Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M foi montado. A configuração para o ER Hg/HgO/NaOH 1 M é idêntica, substituindo-se o Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por HgO e as respectivas soluções.



**FIGURA. 4.2.1** : Representação esquemática do eletrodo de referência (ER) Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M.

Em alguns casos fez-se necessário a utilização de um eletrodo de referência com dupla camisa. Um exemplo deste tipo de eletrodo está esquematizado na figura a seguir.



**FIGURA 4.2.2 :** Representação esquemática do eletrodo de referência (ER) de dupla camisa para Hg/HgO/NaOH 1 M/NaOH 1 M.

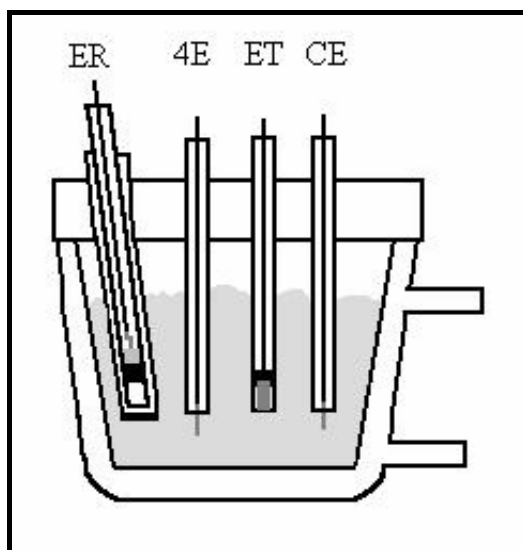
O contra eletrodo utilizado foi construído com um fio de platina preso em um tubo de vidro através de uma solda de vidro/Pt.

Houve a necessidade de confecção de um quarto eletrodo de platina para que se pudesse realizar a imersão do ET já polarizado. A sua estrutura é a mesma do contra eletrodo

### 4.2.3 CÉLULA ELETROQUÍMICA

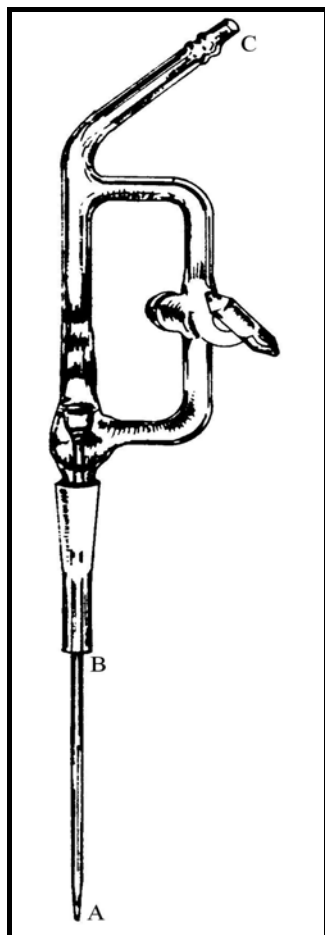
Todos os experimentos foram feitos utilizando uma célula eletroquímica clássica (**FIGURA 4.3**). A figura não mostra, mas foi utilizado ainda um borbulhador (**FIGURA 4.4**) que permitiu borbulhar diretamente na solução, prévio às medidas, por 1 hora, gás nitrogênio da White-Martins Gases Industriais Ltda. Manteve-se o eletrólito desoxigenado por uma sobre-pressão de nitrogênio sobre a solução, eliminando assim a maior quantidade de interferência de  $O_2$  e  $CO_2$  presentes no compartimento gasoso [QUAGLIANO & VALLARINO, 1973]. Isto se fazia, comutando a torneira do borbulhador onde o

gás nitrogênio era adicionado de maneira constante sobre a solução, tornando inerte e livre de gases  $O_2$  e  $CO_2$  a atmosfera em contato com o eletrólito.



**FIGURA 4.3:** Representação esquemática da célula eletroquímica onde ER indica o eletrodo de referência, 4E o quarto eletrodo, ET o eletrodo de trabalho e CE o contra eletrodo.

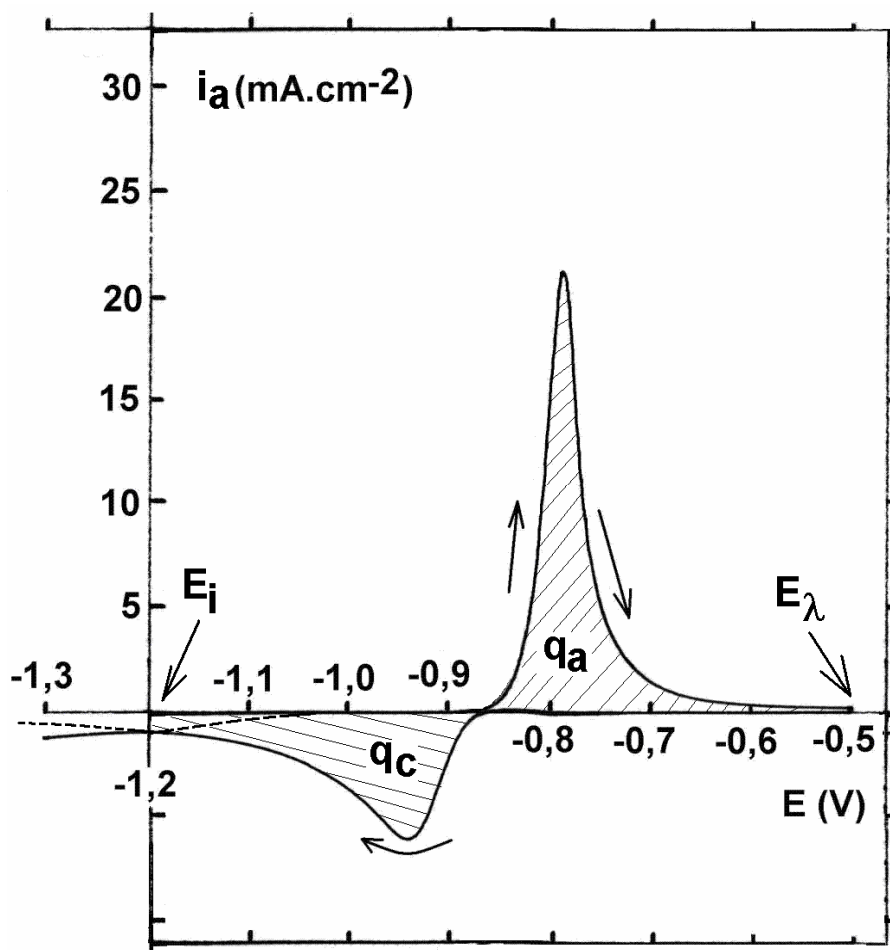
O borbulhador (**FIGURA 4.4**) possui uma configuração que permite borbulhar gás na solução através da saída A. Ao comutar a torneira, o fluxo de gás passa a ser liberado sobre a superfície do eletrólito, através da saída B, para manter a atmosfera dentro da cela saturada de  $N_2$  e evitar que o eletrólito volte a ter contato com o  $O_2$  atmosférico que também pode tornar a se dissolver no eletrólito.



**FIGURA 4.4:** Representação esquemática do borbulhador de  $N_2$  utilizado (A - saída de gás para saturar a solução com  $N_2$ , B - saída de  $N_2$  sob a solução, C - entrada de gás  $N_2$  no borbulhador).

Nestas condições foram feitas as medidas voltamétricas utilizando-se uma rampa potenciostática EG&G PARC modelo 175, um potenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 173. Os registros voltamétricos foram obtidos através de um registrador X/Y ECB modelo RB400. A partir daí as densidades de cargas envolvidas nos processos eram calculadas com o auxílio de um planímetro analógico. A **FIGURA 4.5** mostra um voltamograma típico da oxidação/redução do Pb em  $H_2SO_4$  4,6 M. nesta figura encontram-se assinalados os parâmetros denominados densidade de carga anódica ( $q_a$ ), densidade de carga catódica ( $q_c$ ), potencial de inversão de varredura ( $E_\lambda$ ) e potencial inicial ( $E_i$ ).





**FIGURA 4.5:** voltamograma típico da oxidação/redução do Pb em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M onde se encontram assinalados os parâmetros denominados densidade de carga anódica ( $q_a$ ), densidade de carga catódica ( $q_c$ ), potencial de inversão de varredura ( $E_\lambda$ ) e potencial inicial ( $E_i$ ).

## 4.2.4 SOLUÇÕES DE TRABALHO

### 4.2.4.1 O GRAU DE PUREZA DA ÁGUA UTILIZADA NO PREPARO DAS SOLUÇÕES

Para o primeiro sistema a ser estudado, Pb/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ , foram preparadas soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nas concentrações 3,1 M, 4 M, 7 M, 10 M e 4,6 M; sendo esta última a mais comumente empregada em estudos de sistemas de

chumbo e suas ligas em ácido sulfúrico devido ao seu emprego nas baterias chumbo-ácido.

A pureza dos reagentes é tão importante quanto a pureza da água utilizada para o preparo de soluções empregadas tanto em medidas eletroquímicas como na limpeza dos materiais de laboratório.

São vários os graus de purificação da água empregada em laboratórios químicos e farmacêuticos. Também são diversas as normas de especificação atuais existentes (ACS – American Chemical Society, ASTM – American Society for Testing and Materials, USP – United States Pharmacopeia, NCCLS – National Committee for Clinical Laboratory Standards, CAP – College of American Pathologist). De acordo com estas normas a água utilizada na preparação de reagentes pode ser classificada de acordo com suas propriedades:

**TABELA 4.2:** Tipos de água e parâmetros analisados segundo especificações de normas publicadas e citadas anteriormente [http://www.pncq.org.br/atualização/docs/H2O.doc (30/09/2003)]:

	Água reagente tipo I	Água reagente tipo II	Água reagente tipo III
Bactéria – UFC/ml (a)	10	10.000	N.E.
pH	N.E.	N.E.	5,8 – 8,0
Resistência específica, megohm/cm (25 <sup>0</sup> C) (b)	≥ 10,0	> 2,0	> 0,1
Condutividade, micromho/cm (a)	≤ 0,1	< 0,5	< 10,0
Máximo de silicatos (SiO <sub>2</sub> ), mg/l	0,05	0,1	1,0
Metais pesados, mg/l	0,01	0,01	0,01
Substâncias orgânicas – KMnO <sub>4</sub> , minutos (c)	60	60	60
CO <sub>2</sub> , mg/l	3	3	3

U.F.C. unidade formadora de colônias, N.E. não especificado, (a) máximo, (b) mínimo, (c) tempo que persiste coloração violeta de 0,20 ml de KMnO<sub>4</sub> 0,01 M em 500 ml amostra de água.

Observando os valores de condutividade e resistência específica dos tipos de água, temos que a água Tipo I é considerada ideal para a utilização geral em laboratórios. Porém, quando existe a necessidade de que sejam

removidos determinados contaminantes recomenda-se a utilização da água tipo reagente especial que é obtida por dois ou mais processos de purificação para a eliminação de íons, substâncias orgânicas, bactérias, silicatos.

Cada processo de purificação elimina um tipo de contaminante específico com um determinado grau de pureza.

Todo este cuidado se faz necessário, pois conforme será demonstrado, existem suspeitas de que as medidas eletroquímicas do sistema em estudo estão sendo afetadas por substâncias orgânicas presentes na água de preparo das soluções devido ao método de purificação inadequado para este tipo de experimentos.

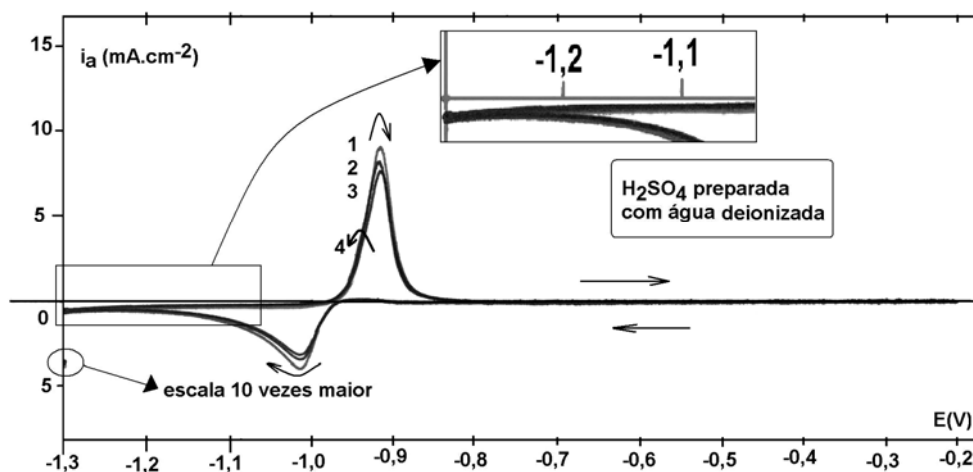
Em princípio, as soluções foram preparadas com água deionizada que passava por um processo de destilação convencional prévio em um destilador metálico com campana de vidro.

Foram realizadas algumas curvas voltamétricas para o sistema Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a fim de se observar o comportamento das densidades de corrente versus potencial para uma dada velocidade de varredura, mostrada a seguir. Esta investigação foi realizada, pois, durante a realização das medidas preliminares para o sistema Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi observada uma densidade de corrente catódica estacionária, para potenciais catódicos com relação ao pico de formação do filme de PbSO<sub>4</sub>, da qual partem as voltametrias. Esta densidade de corrente catódica estacionária apresentava uma ordem de grandeza de 0,38 mA.cm<sup>-2</sup> para um potencial de -1,3 Volts (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M).

Este comportamento não é esperado, pois, segundo a literatura, as voltametrias de Pb em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> não apresentam tais densidades de correntes catódicas na região que imediatamente antecede o pico de formação do PbSO<sub>4</sub> [SOUZA, 1994].

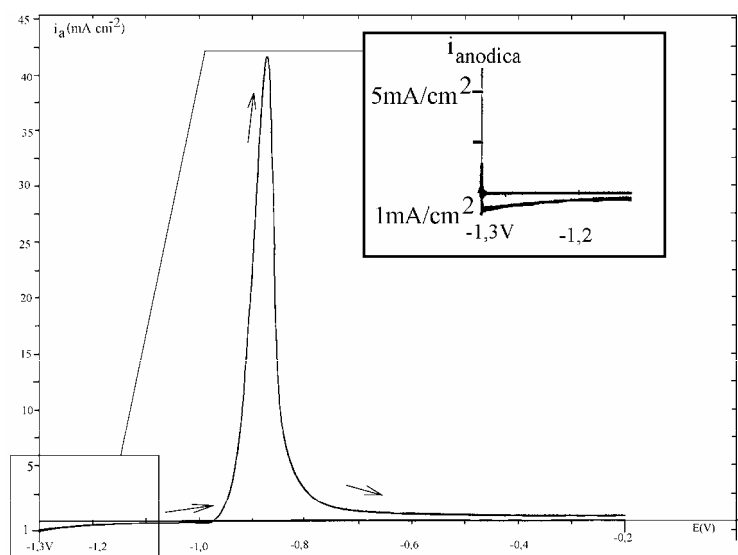
A **FIGURA 4.6** mostra múltiplas voltametrias de 1 ciclo para o Pb em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M preparado com água deionizada. Foi utilizado um quarto

eletrodo para introduzir o eletrodo de trabalho já polarizado em um potencial de imersão igual ao potencial inicial  $E_{im}=E_i=-1,3$  Volts ( $ER=Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$  4,6 M). A velocidade de varredura selecionada ( $v$ ) foi de  $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e a varredura de potencial foi realizada até um potencial de inversão  $E_\lambda$  de  $-0,2$  Volts. Nesta figura observamos um patamar de densidade de corrente catódica antes do pico de formação do  $PbSO_4$ , conforme já dito. Este patamar possui uma densidade de corrente catódica inicial estacionária ( $i_{i,c}$ ) de  $0,37\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , como podemos observar na ampliação da escala em 10 vezes.



**FIGURA 4.6:** Múltiplas voltametrias de Pb puro em  $H_2SO_4$  4,6 M preparado com água deionizada.  $E_{im}=E_i=-1,3$  Volts;  $E_\lambda=-0,2$  Volts ( $ER=Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$  4,6 M),  $v=5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$   $i_{i,c}=0,37\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (ampliação em 10 vezes da escala). Curva 4 com inversão de varredura no início do pico para observação de fenômenos de nucleação, no caso, ausente.

Variou-se agora a velocidade de varredura para  $v = 50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e registrou-se somente o processo de formação do filme. Isto serviu para avaliar a influência da velocidade de varredura na  $i_{i,c}$ . A **FIGURA 4.7** mostra a voltametria anódica para esta nova condição.



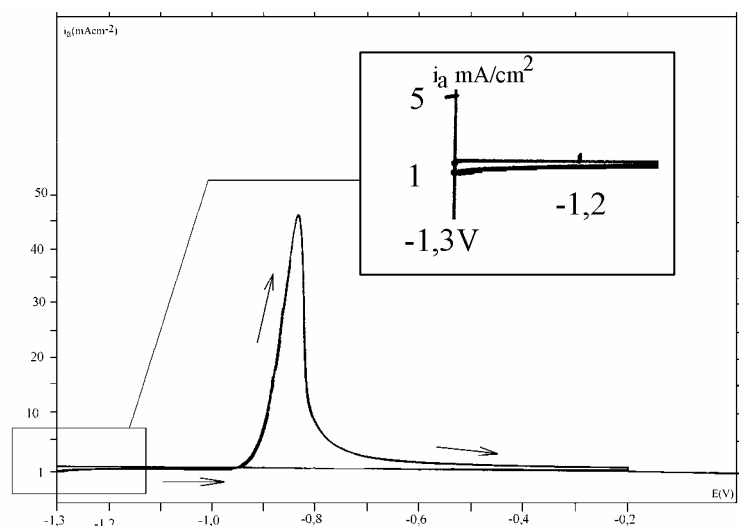
**FIGURA 4.7:** Voltametria de Pb puro em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M preparado com água deionizada.  $E_{\text{im}}=E_i=-1,3$  Volts;  $E_\lambda=-0,2$  Volts ( $ER=\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M),  $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$   $i_{i,c}=1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Nesta figura se observa um aumento da densidade de corrente catódica inicial para  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Este aumento na densidade de corrente pode ser atribuída à variação da superfície do eletrodo de trabalho devido a sua rugosidade. A influência da superfície do eletrodo em medidas eletroquímicas será discutida mais adiante no item 4.3 Métodos.

Para esta condição experimental de velocidade de varredura maior, se esperaria uma diminuição da  $i_{i,c}$ . Pois, maior velocidade de varredura significa menor tempo de processos catódicos antes do pico de formação do filme de passivação.

Esta densidade de corrente inicial catódica  $i_{i,c}$  estaria sendo ocasionada devido a impurezas existentes na solução de trabalho e que estariam sofrendo processos catódicos na superfície do eletrodo. Esta influência também seria responsável pela não observância de fenômenos de nucleação; curva 4 da **FIGURA 4.7**; a serem investigados na tese. A detecção de fenômenos de nucleação será apresentada mais detalhadamente no Capítulo 5 de Resultados e Discussão.

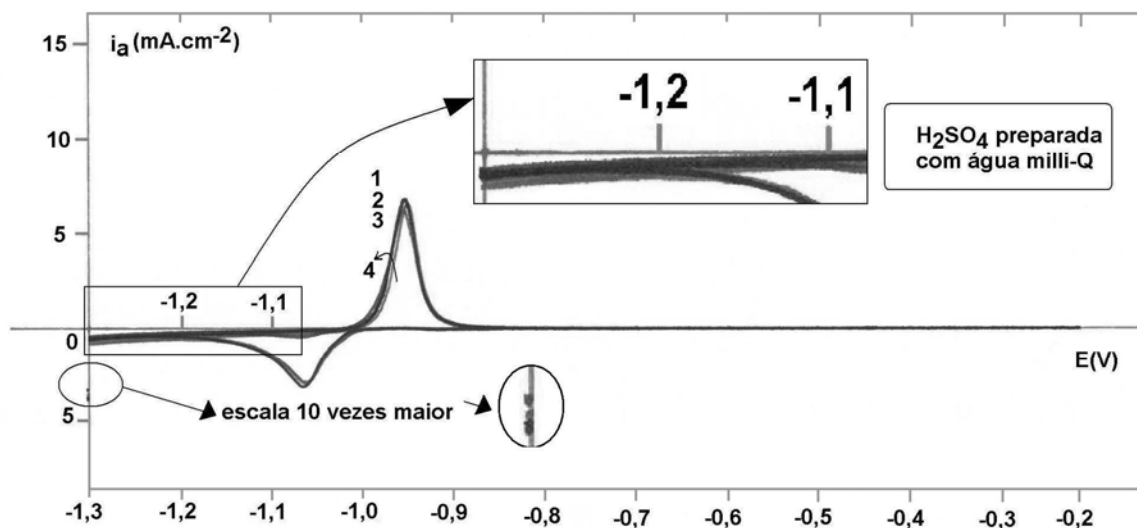
A princípio se investigou o ácido utilizado nas soluções. Para isto diluiu-se a solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M até 3,1 M. O resultado desta nova condição experimental pode ser vista na **FIGURA 4.8**.



**FIGURA 4.8:** Voltametria de Pb puro em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3,1 M preparado com água deionizada.  $E_{\text{im}}=E_i=-1,3$  Volts;  $E_\lambda=-0,2$  Volts ( $\text{ER}=\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M),  $v=50$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$   $i_{i,c}=1$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Ao diluir a solução de ácido sulfúrico era de se esperar que, se fosse contaminação do ácido, a densidade de corrente catódica diminuísse na mesma proporção, o que não foi observado.

Outra possibilidade seria da presença de impureza nas soluções provenientes da água utilizada no preparo das soluções; uma vez que a diluição da solução mantém alterada a  $i_{i,c}$ . Nesta nova investigação utilizou-se água purificada em sistema milli-Q modelo Simplicity da Millipore. Este equipamento foi especialmente emprestado para a realização desta investigação pela empresa DBD Filtros Comércio e Representação Ltda. Da mesma forma que para a água deionizada, a água purificada pelo milli-Q era previamente destilada em um destilador metálico com campana de vidro. Repetindo as medidas eletroquímicas para esta nova solução não foi observada alteração significativa, conforme observamos na **FIGURA 4.9**.



**FIGURA 4.9:** Múltiplas voltametrias de Pb puro em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M preparado com água milli-Q.  $E_{\text{im}}=E_i=-1,3$  Volts;  $E_{\lambda}=-0,2$  Volts ( $E_R=\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M),  $v = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$   $i_{\text{ic}} = 0,37 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (ampliação em 10 vezes da escala). Curva 4 com inversão de varredura no início do pico para observação de fenômenos de nucleação, no caso, ausente.

Novamente não se observa fenômenos de nucleação do filme de passivação.

Com base no diagrama de Pourbaix [POURBAIX, et al., 1974], para o Pb em  $\text{H}_2\text{O}$  vemos que o potencial de equilíbrio do par  $\text{H}_2/\text{H}^+$  está localizado em uma região menos catódica com relação ao potencial de equilíbrio do par  $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}$  para o pH utilizado (em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M o  $\text{pH}=1$ ) e, portanto, não seria influência da evolução de  $\text{H}_2$  na superfície metálica a causa da densidade de corrente detectada.

Estas medidas eletroquímicas apontam no sentido das impurezas encontradas não serem de natureza inorgânica, uma vez que estas espécies são geralmente eliminadas por um trocador iônico, como ocorre em purificação com equipamento mili-Q ou um deionizador. Desta maneira se justifica a suspeita das impurezas serem de natureza orgânica, não iônica. Podemos dizer ainda que as impurezas não são oriundas dos ácidos utilizados. Isto se justifica, pois, foram



realizados testes de diluição das soluções ácidas e tampouco alteraram os resultados obtidos nesta região de potencial investigada. Resta então a alternativa das impurezas não estarem sendo eliminadas pelos processos utilizados para a purificação da água.

Os tipos de purificação de água até o momento apresentado são muito utilizados em laboratórios de pesquisa e ensino e principalmente em laboratórios de pesquisa em eletroquímica e eletroanalítica.

Por conta dos processos de purificação de água utilizados até o momento não serem satisfatórios para atingir o grau de pureza da água e conseqüentemente das soluções, foi preparado um sistema que permite a eliminação deste tipo de impureza. Este sistema está mostrado na **FOTO 4.3** e descrito logo abaixo.



**FOTO 4.3:** Sistema de destilação e purificação da água com etapa em permanganato de potássio em meio alcalino, no primeiro balão de fundo redondo e somente água destilada e condensada do primeiro no segundo balão de fundo redondo com coletor ao final do sistema (da direita para a esquerda).

A purificação da água a ser utilizada no preparo das soluções consiste de uma etapa realizada em destilador de água tipo Pilsen Q341 da Quimis, seguido por uma etapa realizada em um sistema constituído inteiramente de vidro e confeccionado especialmente para este fim. Após a água ser destilada no destilador metálico, esta era recolhida em um tambor. Esta primeira água,, chamaremos assim a primeira etapa de purificação em destilador metálico, era armazenada, pois também era utilizada na limpeza geral da vidraria do laboratório. Deste tambor, a água era transferida para um balão de fundo redondo contendo pequena quantidade de permanganato de potássio (o suficiente para deixar esta solução com o tom característico) e de hidróxido de potássio (o suficiente para garantir o pH alcalino desta solução) [ROCHA-FILHO, 1983]. Este procedimento garante a eliminação de qualquer material orgânico eventualmente presente na água.

A temperatura deste primeiro balão contendo a solução de permanganato era ajustada de maneira que esta etapa sofresse ebulição turbulenta na destilação. A água destilada deste primeiro balão, portanto a segunda água era coletada em um segundo balão, inicialmente vazio. A temperatura desta terceira etapa era ajustada para que desta vez a ebulição não fosse turbulenta. Desta maneira esta terceira etapa era a mais lenta do processo. Todo este cuidado foi necessário para garantir que o mínimo de resíduo de vapor da segunda água (solução da etapa anterior) que pudesse estar presente nesta terceira água, por arraste de vapor, passasse para a fase vapor da última etapa de destilação. A fase condensada desta terceira água era recolhida em um frasco pirex com uma torneira que permitia sua coleta para o uso.

Todo este sistema, uma vez iniciado seu funcionamento, era mantido totalmente fechado para evitar contaminação em qualquer das etapas. Além de todo este cuidado na purificação da água, para as soluções alcalinas

utilizadas nesta tese, a água era fervida por 30 minutos, para a eliminação de íons carbonato, comumente encontrados dissolvidos em água [PRATTA, 2002].

Os resultados apresentados no Capítulo 5 foram obtidos em soluções preparadas com água purificada por este método com  $\text{KMnO}_4$  e a região de potencial aqui analisada pode ser observada naquele capítulo. Nestes resultados se observa a eliminação da influência de tal impureza orgânica.

#### **4.2.4.2 O GRAU DE PUREZA DOS REAGENTES**

No item anterior foi mostrada a importância de se utilizar soluções com alto grau de pureza, principalmente em medidas eletroquímicas.

A pureza dos reagentes utilizados não podia ser diferente. Os ácidos utilizados eram recém abertos e de uso exclusivo além de serem de grau analítico da Merk ou Synth.

A solução de hidróxido de sódio utilizada, também era de grau analítico da Merk, e também de uso exclusivo. Esta solução era preparada a partir de uma solução estoque 50% em volume e livre de carbonato [PRATTA, 2002].

### **4.3 MÉTODOS**

#### **4.3.1 INTRODUÇÃO**

O estudo de fenômenos superficiais que ocorrem em interfaces do tipo metal/eletrólito, filme/eletrólito ou metal/filme sob condição de polarização anódica pode ser explorado via técnicas eletroquímicas tradicionais tais como a cronoamperometria, a cronopotenciometria ou a voltametria, por exemplo. Cada uma com suas características e perfis de respostas intrínsecas. Desta forma é

possível observar a formação e crescimento de filmes na superfície do eletrodo durante as polarizações, até determinadas regiões de potenciais.

Assim, para o estudo de formação e crescimento dos respectivos filmes dos sistemas  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  foi utilizada basicamente a voltametria.

Antes de entrarmos nas condições em que as medidas foram realizadas trataremos da metodologia do preparo dos eletrodos de trabalho e só depois trataremos das condições experimentais em que as técnicas eletroquímicas foram realizadas.

### **4.3.2 ESTUDO DAS CONDIÇÕES INICIAIS PARA O SISTEMA $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$ NA REGIÃO DE POTENCIAL DO $\text{PbSO}_4$**

#### **4.3.2.1 POLIMENTO DO ELETRODO DE TRABALHO DE Pb**

O polimento mecânico dos eletrodos de trabalho era realizado em lixa 600 da NORTON® modelo AQUA FLEX, de alumina sobre resina. Os eletrodos eram lixados com movimentos retos sobre uma região nova da lixa até remover todo filme que poderia ter sido formado na superfície do eletrodo. Em seguida, repetia-se o polimento em um sentido perpendicular aos primeiros movimentos de forma a eliminar as primeiras marcas. Isto era feito até que novas marcas surgissem sobre a superfície do eletrodo. Esta segunda etapa do polimento também era feita em região nova da lixa. Para deixar a superfície sem marcas orientadas, a terceira etapa do polimento era feita em uma região da lixa já gasta e com movimentos circulares e aleatórios.

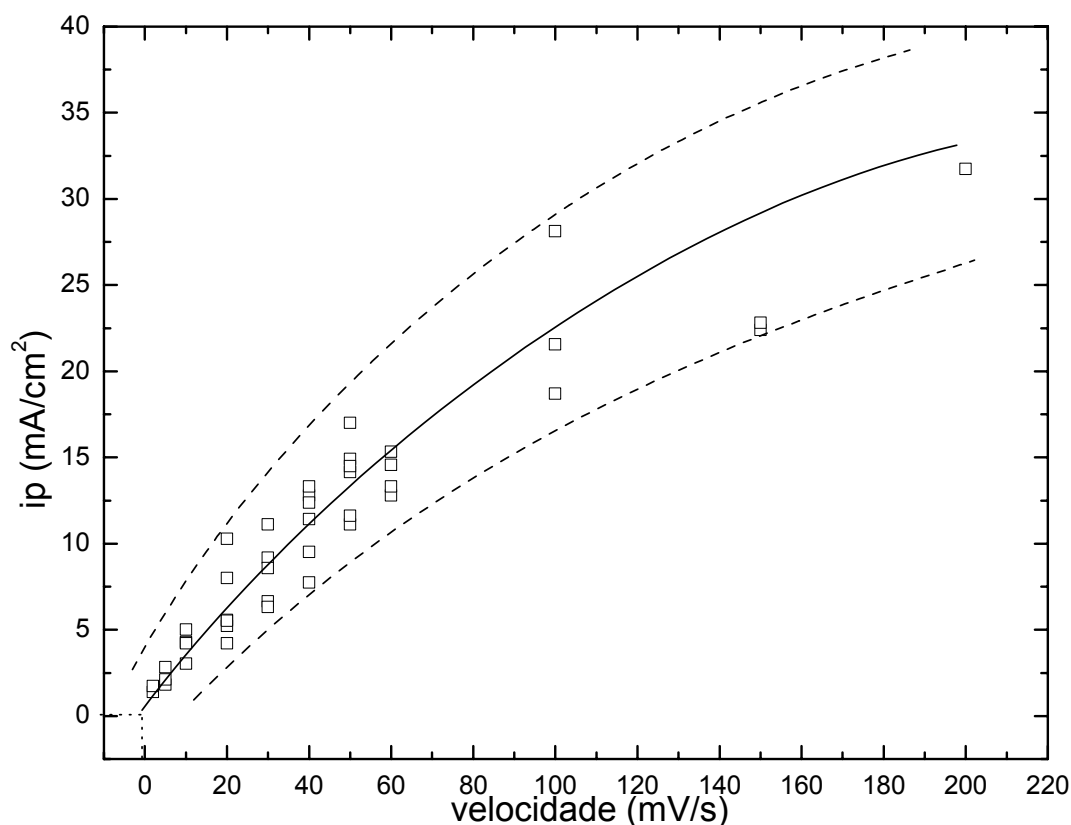
Durante todo o polimento foi utilizada água deionizada como lubrificante e trocadora de calor da interface eletrodo/lixa. O eletrodo era seco em papel absorvente. Imediatamente em seguida, o eletrodo já polarizado catódicamente em um potencial de imersão  $E_{im}$ , era imediatamente imerso na solução de trabalho. Esperava-se 5 minutos sob esta polarização para limpar toda a superfície metálica do eletrodo de trabalho. Varria-se rapidamente o potencial até um potencial inicial  $E_i$  onde se esperava outros 5 minutos. Este tempo era necessário para que a corrente se tornasse estacionária. Em seguida varia-se o potencial a partir de  $E_i$  até um potencial de inversão de varredura  $E_\lambda$  e voltava até  $E_i$  ou  $E_{im}$ , dependendo da medida. Eram utilizadas diversas velocidades de varredura de potencial. Este procedimento era realizado sempre antes de cada medida.

#### **4.3.2.2 O METODO PARA ESTABILIZAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO**

Uma dificuldade em utilizar eletrodos maciços de metais puros ou ligas em estudos eletroquímicos consiste em obter uma reprodutibilidade das medidas experimentais dentro do padrão aceitável na literatura, ou seja, da ordem de 10 a 20 % de erro. Este problema atinge, em geral, eletrodos metálicos sólidos planos e se agrava quando estes metais são moles como é o caso do chumbo e suas ligas, pois os resultados experimentais são influenciados pelo estado em que se encontra a superfície metálica antes das medidas.

A irreprodutibilidade das medidas dos eletrodos de chumbo mecanicamente polidos também dificulta a observação de fenômenos na interface metal/solução podendo chegar a comprometer interpretações e conclusões de mecanismos reacionais. Um dos fenômenos que ocorre nesta interface metal/solução e que se deseja estudar é o de nucleação e crescimento

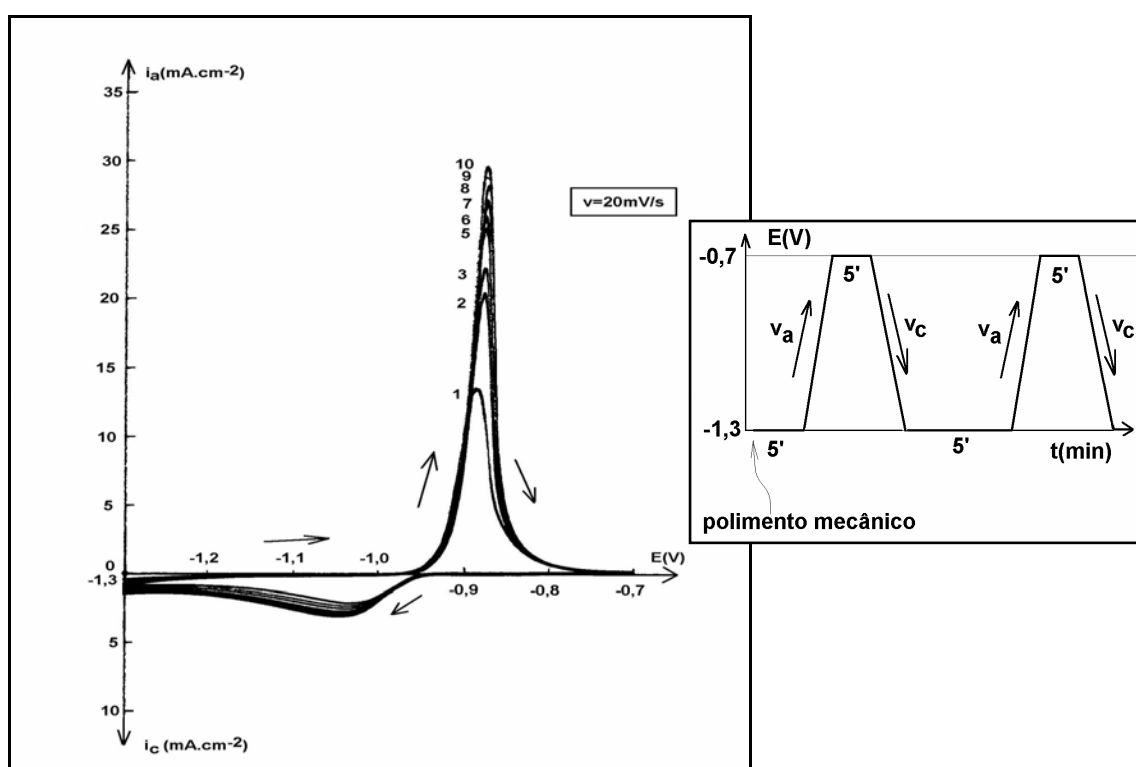
de filmes de passivação. Somente com o polimento mecânico de eletrodos planos e maciços de chumbo e suas ligas, como neste trabalho, as medidas chegaram a 40 % de irreprodutibilidade como podemos ver na **FIGURA 4.10** que mostra a distribuição de pontos experimentais de uma representação de densidade de corrente de pico ( $i_p$ ) versus velocidade de varredura ( $v$ ), ambos dados anódicos.



**FIGURA 4.10:** Representação das densidades de corrente de pico  $i_p$  de múltiplas voltametrias anódicas de Pb em  $H_2SO_4$  4,6 M a diferentes velocidades de varredura anódica com polimento prévio a cada uma delas.

A análise desta representação, com curvas envolventes para selecionar os pontos que melhor representam o comportamento do sistema, foi desenvolvida anteriormente para a nossa dissertação [PRATTA, 2002].

Após remover todas as partículas diruptas do filme, ocorre um aumento da intensidade do pico de formação nas varreduras anódico/catódica subsequentes, principalmente no pico de formação indicando um aumento da área real do eletrodo. Aumentando o número de ciclos não se altera o comportamento das voltametrias para esta metodologia de remoção das partículas diruptas de filme sobre o eletrodo, conforme podemos observar na FIGURA 4.11.



**FIGURA 4.11:** Voltametrias sucessivas de crescimento/redução/dissolução redutiva, com intervalos potencioestáticos em  $E_i$  de 5 minutos. Sistema  $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M.  $E_i = -1,3$  Volts.  $E_\lambda = -0,7$  Volts (ER= $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M).  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . E o programação de potencial voltamétrico utilizado, ao lado.

O aumento da intensidade do pico de formação do filme (e da sua densidade de carga) também faz aumentar a quantidade de filme contínuo reduzido (a sua densidade de carga catódica) até que o sistema entre em um regime de densidades de cargas e correntes, tanto de formação como de redução,

constantes. Apesar dos aumentos não serem drásticos, eles são perceptíveis e devem ser considerados como uma característica da metodologia utilizada na realização das medidas voltamétricas.

O pequeno crescimento da densidade de carga ligada ao pico de redução com o número de ciclos (da ordem de 1,5 vezes) pode ser atribuído ao fato de que com sucessivos crescimentos do filme, se produz um aumento da área eletroativa inicial do eletrodo. Este pico se refere à redução do filme contínuo e interno à porção disrupta, já mencionada anteriormente.

O aumento do pico anódico já não pode ser interpretado como sendo devido ao aumento da rugosidade da área eletroativa inicial, pois para isto o pico catódico deveria apresentar comportamento inverso. Além disto, o aumento da área corresponderia a um aumento da rugosidade em cerca de 2 vezes. A justificativa para este aumento do pico, considerando a área constante, deve considerar na quase duplicação da espessura do filme crescido. Tudo isto deve estar relacionado à forma com que se eliminou o filme disrupto por dissolução/redução (também chamada de dissolução redutiva) no potencial  $E_i$ .

O processo de dissolução redutiva do filme disrupto consiste na dissolução do  $Pb^{2+}$  a partir das partículas disruptas de  $PbSO_4$ , sua difusão até a superfície metálica de  $Pb$  e sua deposição redutiva sobre esta superfície. Desta maneira estaria se formando um gradiente de concentração na solução que facilita a difusão desta espécie na solução. A deposição seguida pela redução ocorre em pontos livres de partículas disruptas. Isto seria uma explicação para o aumento da rugosidade da ordem de grandeza observada.

Este comportamento não é observado na redução do filme, pois, conforme já conhecido [D'ALKAINE, 2002] [D'ALKAINE & PRATTA, 2005a], o crescimento de filmes de passivação torna a superfície do eletrodo mais plana. Este fenômeno ocorre, pois, para o crescimento de filmes de passivação, existem correntes iônicas dentro do filme que são assistidas por altos

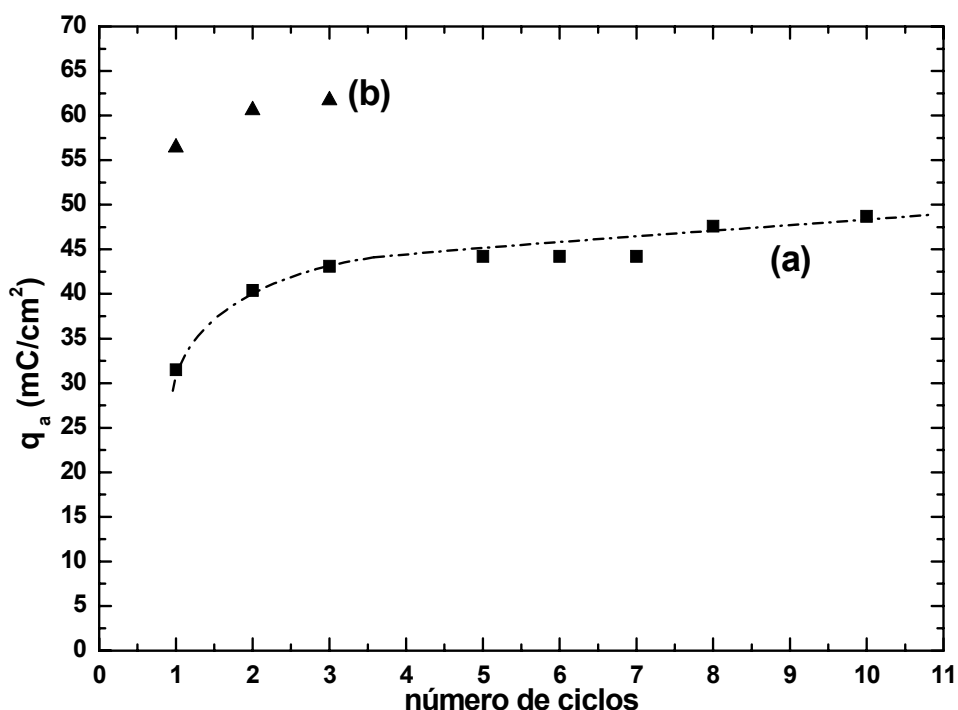


campos elétrico. Essas correntes são então direcionadas, em sua maior parte, às regiões menos recobertas pelo filme fazendo com que estas se igualem em espessura de recobrimento com a demais regiões.

O aumento contínuo da área real do eletrodo, até um valor fixo de  $q_a$ , está relacionado com a velocidade de dissolução de certas faces cristalográficas existentes no Pb; ao dissolver todas as faces cristalográficas mais favoráveis a irregularidade na superfície do eletrodo se torna maior que a inicial e também constante por não haver mais faces cristalográficas a se dissolverem no meio de estudo.

Outra possível explicação do aumento da  $q_a$  poderia ser feita em função da quantidade de hidrogênio injetada no metal durante a redução/dissolução redutiva do filme que necessita ser realizada dentro da região de potencial de evolução de hidrogênio sobre o metal [D'ALKAINÉ & PRATTA, 2005a]. Este H atômico estaria se incorporando à rede metálica tensionando-a e desta maneira estaria facilitando uma maior formação de  $PbSO_4$  na voltametria seguinte. Fazendo a detenção em um potencial  $E_i$  mais positivo, com menos incorporação de H atômico, deveríamos observar uma diminuição de  $q_a$ , mas ao contrário do que esperávamos, observamos um aumento no valor da  $q_a$ .

A **FIGURA 4.12** apresenta densidades de cargas anódicas,  $q_a$ , versus número de ciclos para duas condições diferentes de  $E_i$  para o processo de dissolução/redução.



**FIGURA 4.12:** Representação das densidades de carga dos picos anódicos das **FIGURAS 4.11** para os dados **(a)** quando  $E_i = -1,3$  Volts e  $\tau_i = 5'$  e para os dados **(b)** quando  $E_i = -1,2$  Volts e  $\tau_i = 5'$  versus o número de ciclos de crescimento/redução/dissolução reductiva. (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M)

A análise comparativa dos dois resultados na **FIGURA 4.12** permite mostrar que o aumento de espessura do filme que se alcançará pelo procedimento de ciclagem voltamétrica do eletrodo deve dar lugar a uma densidade de carga limite de formação da ordem de  $60 \text{ mC.cm}^{-2}$ .

No caso em que existe detenção em  $-1,2$  Volts, o aumento da rugosidade nanométrica é lento, podendo atingir-se o valor limite na ordem dos 20 ciclos.

O fato de que com a detenção em um potencial de  $-1,2$  Volts se atinjam os valores de densidades de carga limite, praticamente após os primeiros ciclos, devem se relacionar, segundo o modelo proposto, com o fato de que em  $-1,3$  Volts tem-se nanorugosidade, mas em  $-0,7$  Volts esta deve ter desaparecido

em boa medida. Logo, o aumento dos dados (a) da **FIGURA 4.12** (os sem detenção em -1,2 Volts) implica em um aumento da nanorugosidade para estas experiências (por isso aumenta a densidade de carga do pico anódico). Dado que em  $E_{\lambda}$  a nanorugosidade, segundo o modelo proposto, deve ter sido grandemente reduzida, logo, o aumento da densidade de carga do pico anódico indica um aumento da espessura do filme formado. Portanto, isto significa que o aumento da nanorugosidade, através do crescimento do filme anódico, leva a um aumento da espessura de filme formado. Por isto, o rápido atingimento do valor limite nas experiências (b) da **FIGURA 4.12** (experiências com detenção em -1,2 Volts) implica que a detenção em -1,2 Volts deu como consequência o aparecimento do máximo permitido de nanorugosidade. Isto deverá ser estudado futuramente com maior detalhe e em vários outros sistemas, pois possivelmente está relacionado, se as idéias aqui expostas correspondem à realidade, com o fato de que a mobilidade dos átomos superficiais de Pb deve aumentar com a proximidade do potencial crítico onde começa uma oxidação eletroquimicamente detectável.

#### **4.3.2.3 PRÉ-TRATAMENTO DO ELETRODO DE TRABALHO VIA POLIMENTO QUÍMICO (UTILIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SATURADA DE ACETATO DE AMÔNIO)**

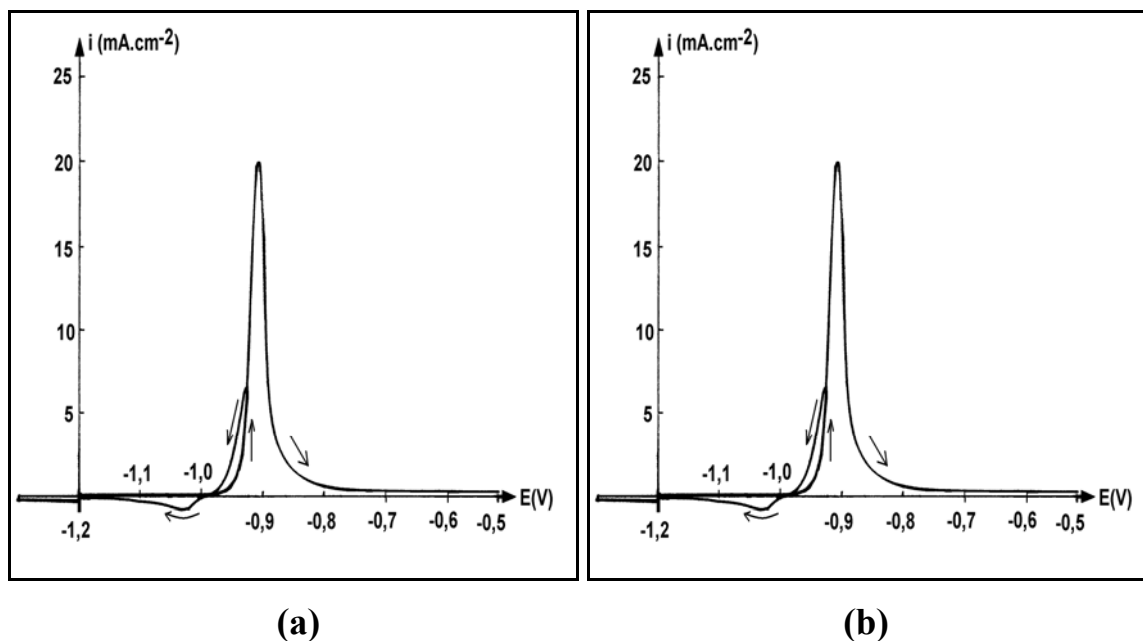
Sabe-se que para metais não nobres, uma camada de óxido sempre recobrirá a superfície metálica e que o polimento mecânico desta superfície em lixa imprime defeitos estruturais tridimensionais na superfície metálica.

O que não se sabe é até que ponto estes defeitos influenciam o aparecimento de fenômenos de nucleação da nova fase ou da reprodutibilidade das medidas. Da mesma forma não está claro se o óxido presente sobre esta superfície também influencia o aparecimento destes fenômenos.

Para encontrar as respostas a algumas destas questões Avaca e colaboradores [AVACA, et al., 1990] propuseram a utilização de uma solução saturada de acetato de amônio para polir quimicamente a superfície do eletrodo maciço de chumbo. Este procedimento era realizado entre o polimento mecânico e a imersão do eletrodo de chumbo na célula eletroquímica. Este procedimento assegura a dissolução de qualquer quantidade de óxido (PbO) que ainda possa ser encontrado sobre a superfície metálica do chumbo. Ele também elimina pontos mais ativos na superfície mecanicamente polida onde se forma mais facilmente o óxido. Além disto, Avaca e colaboradores [AVACA, et al., 1990] também propuseram armazenar o eletrodo de trabalho na solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M durante os períodos em que as medidas não eram realizadas. Souza [SOUZA, 1994] após as medidas do dia, utilizava um tratamento superficial com lixa 600, lavagem com água destilada, secagem com jato de ar quente e armazenado do eletrodo sob vácuo mecânico realizado durante 30 minutos. Ambos realizavam a imersão do eletrodo de trabalho sob polarização catódica prévia antes de cada medida.

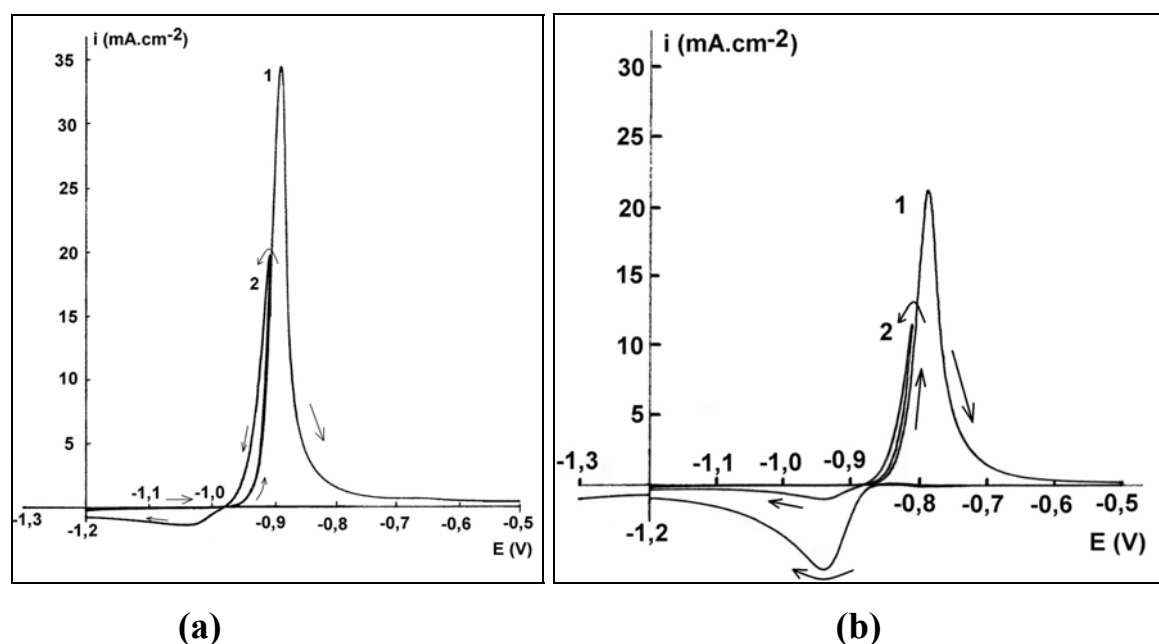
Para este trabalho investigou-se somente o polimento químico do eletrodo proposto por Avaca e colaboradores [AVACA, et al., 1990].

Comparando as **FIGURAS 4.13 (a) e (b)** podemos observar que a imersão do eletrodo de chumbo em uma solução saturada de acetato de amônio entre o polimento mecânico e a imersão polarizada do eletrodo na célula eletroquímica não altera os resultados eletroquímicos para nossos experimentos.



**FIGURA 4.13.** Voltametria típica de Pb puro em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M mostrando a existência de nucleação na formação do filme de  $\text{PbSO}_4$  quando o ET permanece polarizado por 5 min em  $E_i$  com evolução de  $\text{H}_2$ .  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $E_i = -1,2$  Volts. (ER= $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M). **(a)** Pre-tratamento: polimento com lixa 600.; **(b)**. Pre-tratamento: polimento com lixa 600, seguido por imersão em acetato de amônio saturado.

Para eletrodos de liga de chumbo o comportamento dos resultados eletroquímicos permanece inalterado, como podemos observar na **FIGURA 4.14**.

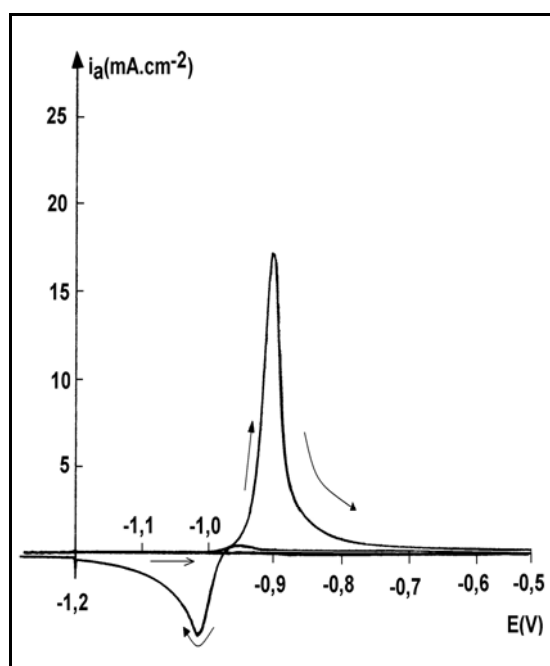


**FIGURA 4.14:** Voltametria anódica/catódica (curvas 1) de uma liga de Pb/Ca/Sn/Ag em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M.  $E_i = -1,2$  Volts.  $i_i = 0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  $E_\lambda = -0,5$  Volts por 5 minutos. Varredura catódica até um potencial de -1,3 Volts onde se esperou durante 10 minutos sob razoável evolução de hidrogênio.  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção da varredura para cada corrente. Para comparação, se tem colocado também toda a parte anódica de uma voltametria (curva 1). **(a)** Curva 2 (a continuação da anterior), mas com um  $E_\lambda$  de -0,92 Volts. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. **(b)** Curva 2 (a continuação da anterior), mas com um  $E_\lambda$  de -0,82 Volts. Pre-tratamento: polimento com lixa 600, seguido de mergulhamento em solução de acetato de amônio saturada.

Observamos, porém, que na **FIGURA 4.14** as intensidades das curvas apresentam variação entre os dois tipos de tratamento. Esta variação é devido ao polimento em lixa conforme discutido anteriormente quando tratamos da irreprodutibilidade das medidas.

### 4.3.2.4 O PROBLEMA DA REATIVAÇÃO DO FILME DURANTE SUA REDUÇÃO VOLTAMÉTRICA

Foi observada uma pequena densidade de carga anódica de reativação do eletrodo em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Esta densidade de carga anódica fica mais acentuada em medidas voltamétricas realizadas com eletrodos de chumbo puro. Esta carga foi atribuída a fenômenos de reativação do filme. A **FIGURA 4.15** mostra uma voltametria de um ciclo com esta característica que ocorre entre os potenciais -0,9 Volts e -1,0 Volts ( $\text{ER}=\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M).



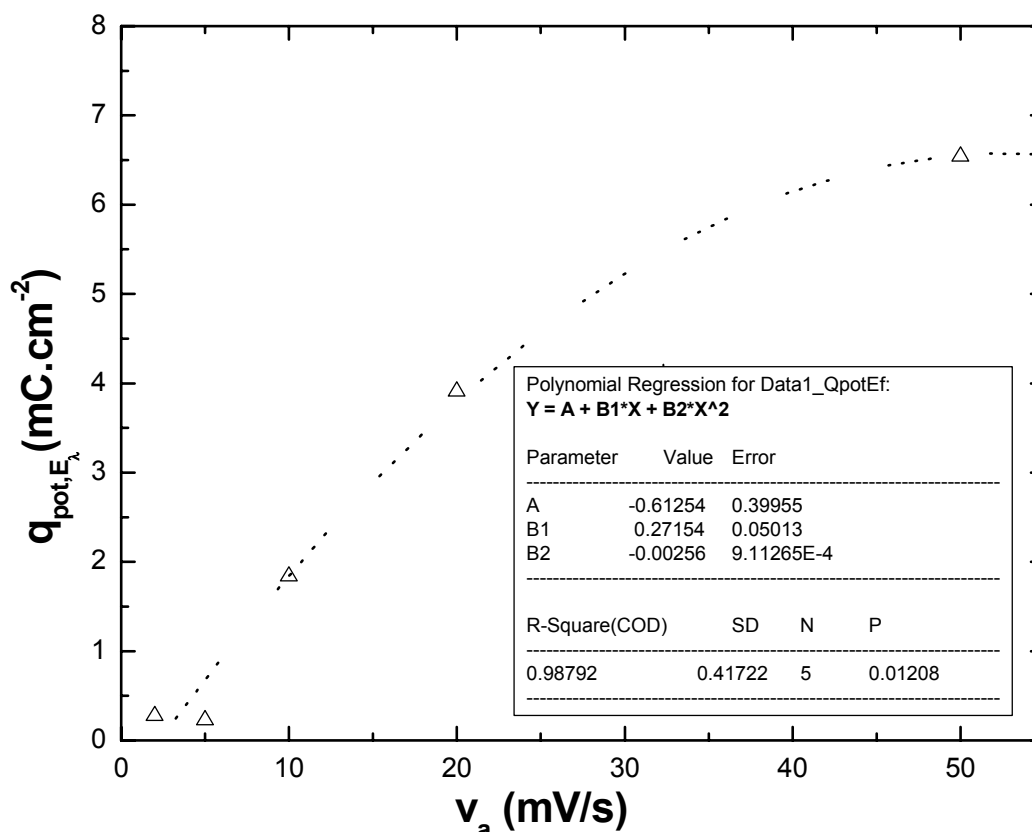
**FIGURA 4.15:** Voltametria típica de Pb puro em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M. Pre-tratamento: polimento com lixa 600.  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $E_i = -1,2$  Volts ( $\text{ER}=\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M).

Não está claro o que estaria ocorrendo nesta região. Para eliminar, ou minimizar, seus efeitos foi mantido constante o potencial  $E_\lambda$  até que a carga registrada pelo Coulômetro do PAR ficasse constante. Também era monitorado o movimento da pena do registrador XY até que esta não indicasse mais uma

queda de corrente. Foram realizadas medidas em diferentes  $v_a$  mantendo sempre a mesma  $v_c$ .

Para a condição de maior  $v_a$ , o filme forma-se mais rápido e, portanto, com mais defeitos em alguns pontos do filme. Foi observado que, nesta condição, ocorre a passagem de uma maior quantidade de  $q_{pot,E\lambda}$ . Com a passagem desta  $q_{pot,E\lambda}$ , estes defeitos são “corrigidos” de maneira que o filme se assemelhe àquele formado a baixas  $v_a$ . A partir daí podemos deduzir que a  $q_{pot,E\lambda}$  deve estar relacionada com a manutenção do filme formado. Este comportamento de maior  $q_{pot,E\lambda}$  com o aumento de  $v_a$  pode ser analisando a **FIGURA 4.16** onde estão representadas as densidades de cargas potencioestáticas registradas ao final da varredura de potencial no sentido anódico versus a respectiva velocidade de varredura anódica.





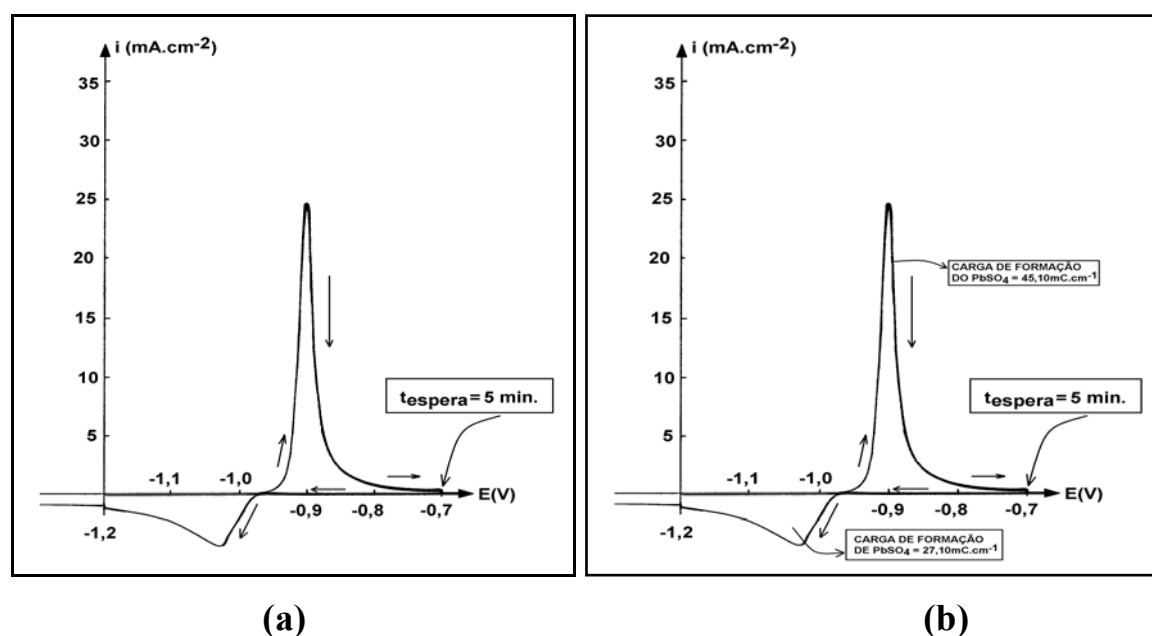
**FIGURA 4.16:** Representação das densidades de cargas potestáticas a tempo constante de 5 min registradas ao final da varredura de potencial no sentido anódico, com  $v_c = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ , versus a respectiva velocidade de varredura anódica. Regressão polinomial realizada para indicar tendência de valor constante para  $v_a > 50 \text{ mV.s}^{-1}$

Para baixas  $v_a$ , a quantidade de defeitos é tão pequena que o filme, que apesar de possuir características isolantes iônica, “corrige” somente uma quantidade constante destes defeitos.

A espessura do filme é determinada pelo alto campo elétrico através do filme, pois este campo elétrico é o responsável tanto pelo crescimento do filme quanto da manutenção da sua estrutura física. Portanto a “correção” dos defeitos ocorre somente após o filme crescer até a espessura máxima permitida pelo campo elétrico.

Apesar da possibilidade dos defeitos serem corrigidos, mesmo que ocorra a presença destes defeitos no filme, estes não interferem nos resultados ao fazer a comparação entre as cargas de redução voltamétrica dos diferentes filmes formados. Independente de este filme sofrer diminuição de defeitos ou não em  $E_\lambda$ , o resultado de  $q_c$  é sempre praticamente o mesmo, para a mesma  $v_c$ .

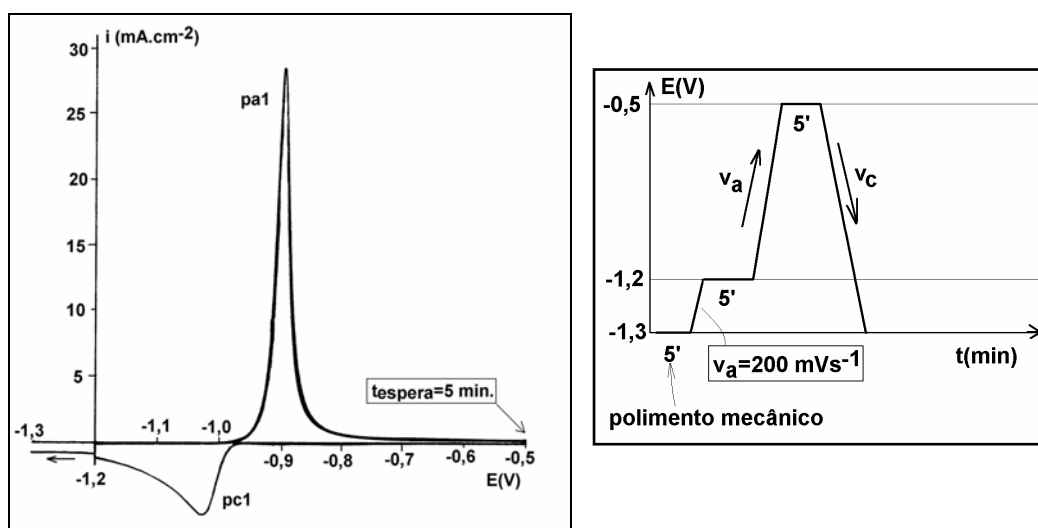
Conforme podemos observar na **FIGURA 4.17**, este procedimento minimizava o efeito da reativação do filme para eletrodos de liga de chumbo e praticamente eliminava este efeito para alguns casos dos eletrodos de chumbo puro.



**FIGURA 4.17:** Voltametria típica de Pb puro (a) e liga Pb/Sn/Ca/Ag (b) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M. Previa à varredura de catódica de retorno e após a de formação anódica se manteve constante o potencial do eletrodo em -0,7 Volts durante 5 minutos. Pre-tratamento: polimento com lixa 600.  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $E_i = -1,2$  Volts (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M).

As cargas potenciostáticas em  $E_\lambda$  se estabilizavam em aproximadamente 5 minutos. Uma pequena variação do tempo ainda ocorria pois, não se tinha desenvolvido a metodologia que permitiu a reprodutibilidade das medidas.

Em relação ao pico de reativação na varredura de volta, como já tínhamos encontrado para o caso do Pb puro [D'ALKAINÉ & PRATTA, 2004(b)], este parece desaparecer se o filme é envelhecido, por exemplo, no potencial máximo atingido  $E_\lambda$ . Isto pode ser observado na **FIGURA 4.18** onde em  $E_\lambda$  de -0,5 Volts foi esperado potestaticamente 5 minutos antes de iniciar-se a varredura catódica de volta. Este dado comprova que o pico de reativação tem sua origem na instabilidade do filme de passivação crescido. Possivelmente o que ocorre é a exposição do metal de base quando ainda não se tem atingido a zona de potenciais onde predominam as reações catódicas. Isto não quer dizer que a quantidade de filme recuperado na redução varia muito com o envelhecimento.



**FIGURA 4.18:** Voltametria anódico/catódica de uma liga de Pb/Ca/Sn/Ag em 4,6 M de  $H_2SO_4$ .  $E_i = -1,2$  Volts.  $i_i = 0,025$   $mA.cm^{-2}$ .  $E_\lambda = -0,5$  Volts (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). Tempo de espera em  $E_\lambda$  de 5 minutos.  $v = 20$   $mV.s^{-1}$ . As flechas indicam a direção da varredura para cada corrente. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E o programação de potencial voltamétrico utilizado, ao lado.

A quantidade total de carga recuperada na redução, com relação a presente na formação do filme, passa agora a ser de 38% ( $q_{c1}(t)$  de  $27$   $mC.cm^{-2}$  para  $q_{a1}(t)$  de  $51,5$   $mC.cm^{-2}$ , a qual deve somar-se a carga passada em  $E_\lambda$ , que

neste caso foi de  $19,5 \text{ mC.cm}^{-2}$ ). Deve destacar-se ainda, que quando o pretratamento inclui a imersão em acetato de amônio, o pico de reativação continua a aparecer, a menos que envelheçamos o filme. Isto indica que a reativação não ocorre necessariamente nos pontos de alta energia livre do metal de base. E da mesma forma que para o Pb puro, no caso da liga Pb/Ca/Sn/Ag a reativação não altera o comportamento das curvas voltamétricas.

### **4.3.3 ESTUDO DAS CONDIÇÕES INICIAIS PARA A FORMAÇÃO ELETROQUÍMICA DO $\text{PbO}_2$ – O USO DE SOLUÇÕES ALTERNATIVAS AO NaOH**

Como se deseja investigar o sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  que simula a placa positiva da bateria chumbo-ácido, a maneira mais natural de se formar este eletrodo seria a oxidação eletroquímica do Pb em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na região de potencial do  $\text{PbO}_2$ . Porém, é sabido que tal procedimento resulta em um eletrodo complexo com formação de multicamadas compostas de  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$  além de sulfatos básicos de chumbo e  $\text{PbO}_n$ , o contrário do que prevê a análise termodinâmica deste sistema [SOUZA, 1994]. Por esta razão buscaram-se maneiras alternativas para a formação eletroquímica de  $\text{PbO}_2$  a partir da oxidação do Pb.

A formação de eletrodos planos de  $\text{PbO}_2$  sobre Pb não é um processo fácil. Isto é devido a que durante seu processo de formação a partir do Pb, não é conveniente começar diretamente no alto potencial de crescimento do  $\text{PbO}_2$ , pois o eletrodo fica ao começo submetido a grande quedas de potenciais. No caso de eletrodos de planos, convém começar em um potencial catódico com evolução de hidrogênio e varrer rapidamente até o potencial de crescimento do filme desejado. Ocorre que, dada a possibilidade de existência de filmes de

Pb(II), o crescimento do filme de  $\text{PbO}_2$  pode ir acompanhado do crescimento de filmes de Pb(II). Em ácido sulfúrico os filmes intermediários seguem crescendo na condição de crescimento do filme de  $\text{PbO}_2$  [SOUZA, 1994]. Como conseqüência, para ter-se um eletrodo plano de  $\text{PbO}_2$  pelo menos na sua superfície, o crescimento do  $\text{PbO}_2$  deve ter chegado a recobrir toda a superfície eletródica, e isto deve ser provado experimentalmente. Dado que o estudo de eletrodos de  $\text{PbO}_2$  adquire uma importância fundamental nos estudos sobre os mecanismos da reação das placas positivas das baterias de chumbo ácido, se busca primeiro encontrar soluções, que não tenham íons sulfato, em que se podem crescer eletrodos de  $\text{PbO}_2$ . Em seguida realizar também a formação do  $\text{PbO}_2$  em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a título de comparação.

As soluções sem íons sulfato escolhidas para a oxidação do Pb para a formação do  $\text{PbO}_2$  foram uma solução 0,4 M de  $\text{NaHCO}_3$ ; uma solução 1 M de  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{pH}=4$ ; uma solução 1 M de  $\text{NaOH}$  além da solução 4,6 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com aplicação de potencial na região do  $\text{PbO}_2$ , para esta última. Cada um destes estudos está apresentado a seguir.

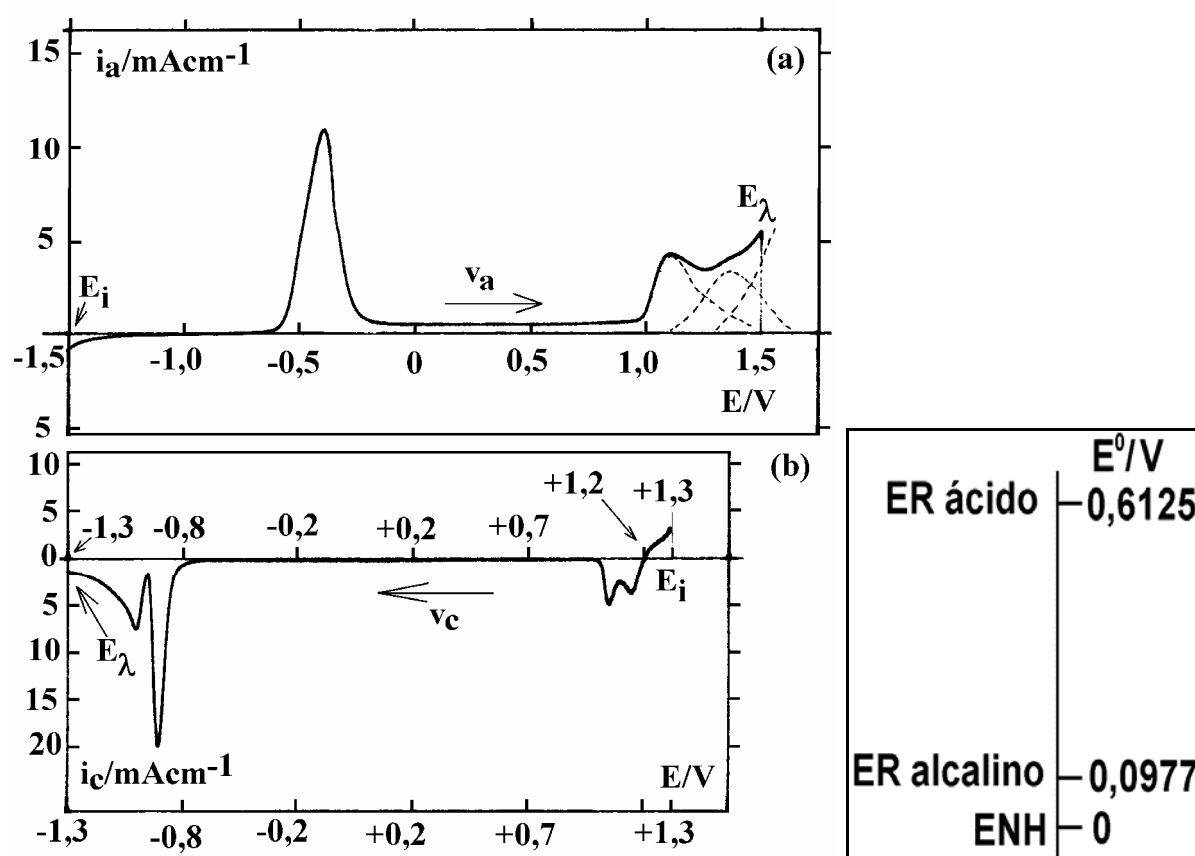
### **A. O SISTEMA Pb/ $\text{NaHCO}_3$ 0,4 M**

Nesta etapa do trabalho o ET era mecanicamente polido em lixa 600, imerso em solução  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M já polarizado em  $E_{\text{im}}=-1,5$  Volts (ER: Hg/HgO/ $\text{NaOH}$  1 M/ $\text{NaOH}$  1 M – eletrodo de referência com dupla camisa contendo ambas uma solução  $\text{NaOH}$  1 M)

As varreduras de potencial eram realizadas a  $v_a=20$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  até um potencial máximo  $E_\lambda$  de +1,5 Volts. Em  $E_\lambda$  se mantinha a polarização por tempo suficiente até densidade de carga constante. Em seguida o ET era retirado da solução (ainda sob polarização com auxílio de um quarto eletrodo de platina). Este era enxaguado com água destilada, enxugado com papel absorvente,

sempre com o cuidado de não tocar na área eletródica para não correr o risco de remover ou alterar a superfície do filme eletroquimicamente formado. Este eletrodo era agora introduzido em uma cela contendo  $H_2SO_4$  4,6 M. O eletrodo já era mergulhado já polarizado em  $E_i$  que variava entre +2,0 Volts e +1,0 Volts ( $ER=Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$  4,6 M) e a varredura no sentido catódico era realizada a  $v_c=20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  até  $E_\lambda=-1,2$  Volts.

A FIGURA 4.19 é um exemplo dos resultados obtidos seguindo o procedimento descrito anteriormente.



**FIGURA 4.19:** Voltametrias típicas de (a) eletrodo de Pb puro em  $NaHCO_3$  0,4 M a  $v_a=20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido anódico com tempo de espera até  $q_\lambda$  constante em  $E_\lambda$  de +1,5 Volts e (b) eletrodo previamente formado em (a) agora em  $H_2SO_4$  4,6 M a  $v_c=20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido catódico a partir de  $E_i=+1,3$  Volts ( $ER=Hg/HgO/NaOH$  1 M/  $NaOH$  1 M). Polimento mecânico em lixa 600 antes das voltametrias em (a).

Nesta etapa do estudo, não foi utilizado nenhum procedimento de pré-tratamento do eletrodo na nova solução, por isto o ET era somente mecanicamente polido em lixa 600 antes de cada medida em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M. Porém, antes das medidas neste sistema, o ET era testado em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M para saber se as medidas eram reprodutíveis quando comparadas com dias anteriores, indicando assim que o ET permanecia inalterado.

Além disto, antes de cada polimento mecânico, o eletrodo, ao final das voltametrias em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, era submetido a uma polarização em  $E=-1,3$  Volts por 5 min ( $\text{ER}=\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M). Este procedimento era realizado a fim de facilitar a remoção de filmes, eletroquimicamente formado sobre o ET durante as voltametrias e que seriam removidos durante o polimento mecânico a ser realizado a seguir, antes da próxima medida. Isto era feito apenas por uma questão de um cuidado a mais na tentativa de se obter o máximo de reprodutibilidade neste sistema.

Mesmo com todos estes cuidados, este tipo de solução para a formação do  $\text{PbO}_2$  (a solução de  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M) não se mostrou satisfatória, pois a complexidade dos resultados obtidos para este sistema não permitiu alcançar medidas reprodutíveis, conforme será mostrado a seguir.

Voltando um pouco, ainda na **FIGURA 4.19(a)** podemos observar que existem, na região de potencial em torno de +1,3 Volts ( $\text{ER}=\text{Hg}/\text{HgO}/\text{NaOH}$  1 M/  $\text{NaOH}$  1 M), vários picos sobrepostos, conforme mostram as curvas pontilhadas, por estimativa, abaixo da curva registrada pelo equipamento utilizado nas medidas. Esta sobreposição pode se tornar mais complexa a medida que visualizamos a sobreposição de apenas dois picos, conforme figuras a seguir, mas que segundo a **FIGURA 4.19(a)** observamos a presença de no mínimo 3 picos sobrepostos.

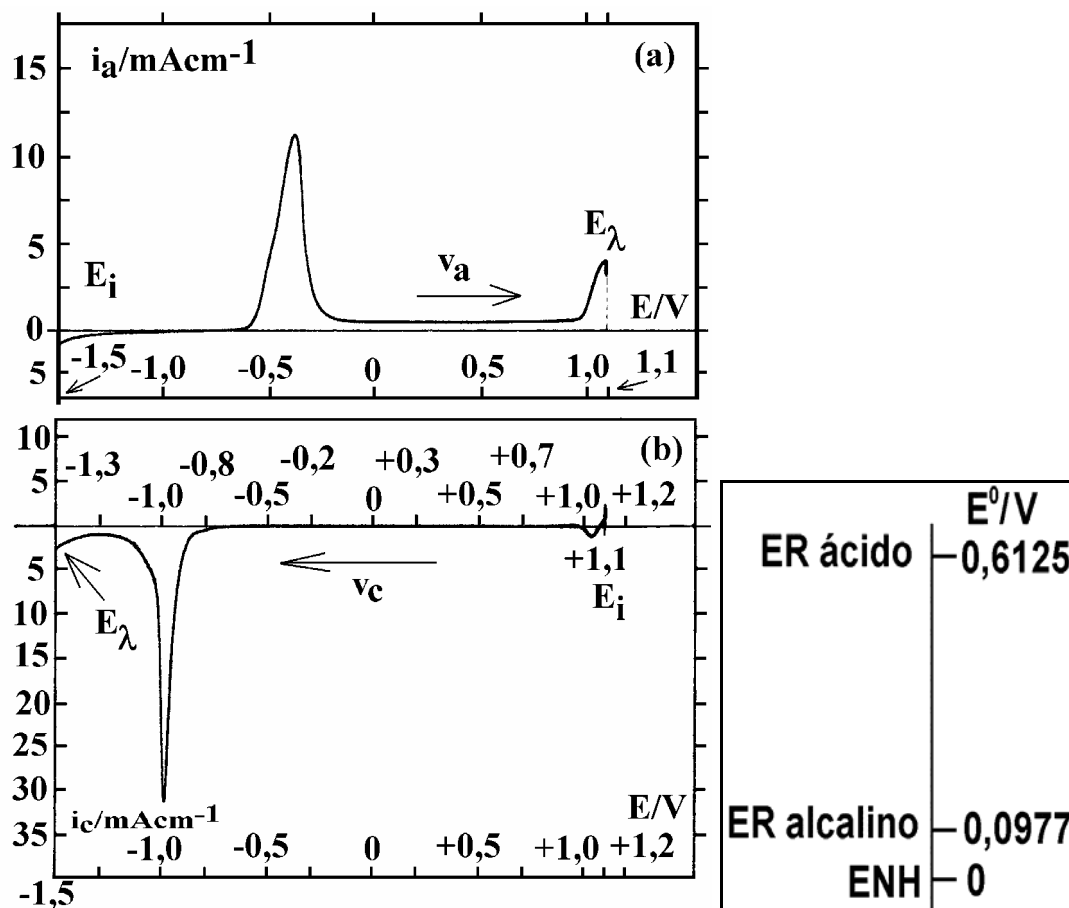
As figuras a seguir mostram ainda outro tipo de complexidade que o sistema pode apresentar.

A **FIGURA 4.20** mostra um conjunto de resultados de filmes eletroquimicamente formados em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M desde  $E_i = -1,5$  Volts ( $E_R = \text{Hg}/\text{HgO}/\text{NaOH}$  1 M/  $\text{NaOH}$  1 M) até  $E_\lambda$  variáveis e o efeito destas variações quando este filme eletroquímico previamente formado é reduzido, também eletroquimicamente, agora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M ( $E_R = \text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M).

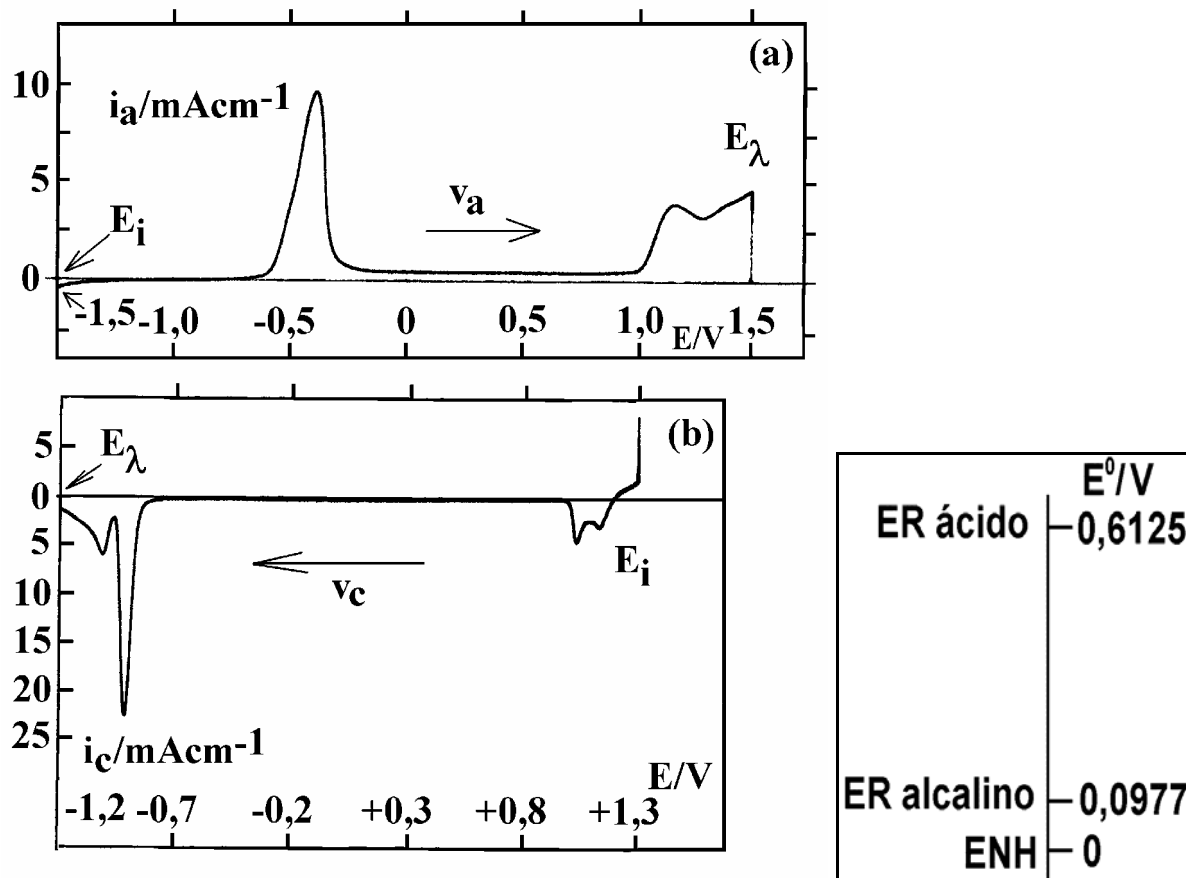
Conforme podemos observar neste conjunto de voltametrias, mostrado na **FIGURA 4.20**, que existe uma irreprodutibilidade nos resultados tanto de formação do filme em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M como nos de redução do filme em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M. Esta irreprodutibilidade parece independer do potencial  $E_\lambda$  de formação. Isto fica mais evidente se observarmos comparativamente as **FIGURAS 4.20.1** e **4.20.3** além das **FIGURAS 4.20.5**, **4.20.6** e a única figura que assinala o crescimento do filme, até uma condição intermediária às anteriores e que também apresenta um resultado muito semelhante a alguns dos casos de redução do filme, a **FIGURA 4.20.4**.

A irreprodutibilidade se torna mais complexa ao analisar as voltametrias de redução em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M dos filmes previamente formados em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M, como mostram as **FIGURAS 4.20.1** e **4.20.2**.

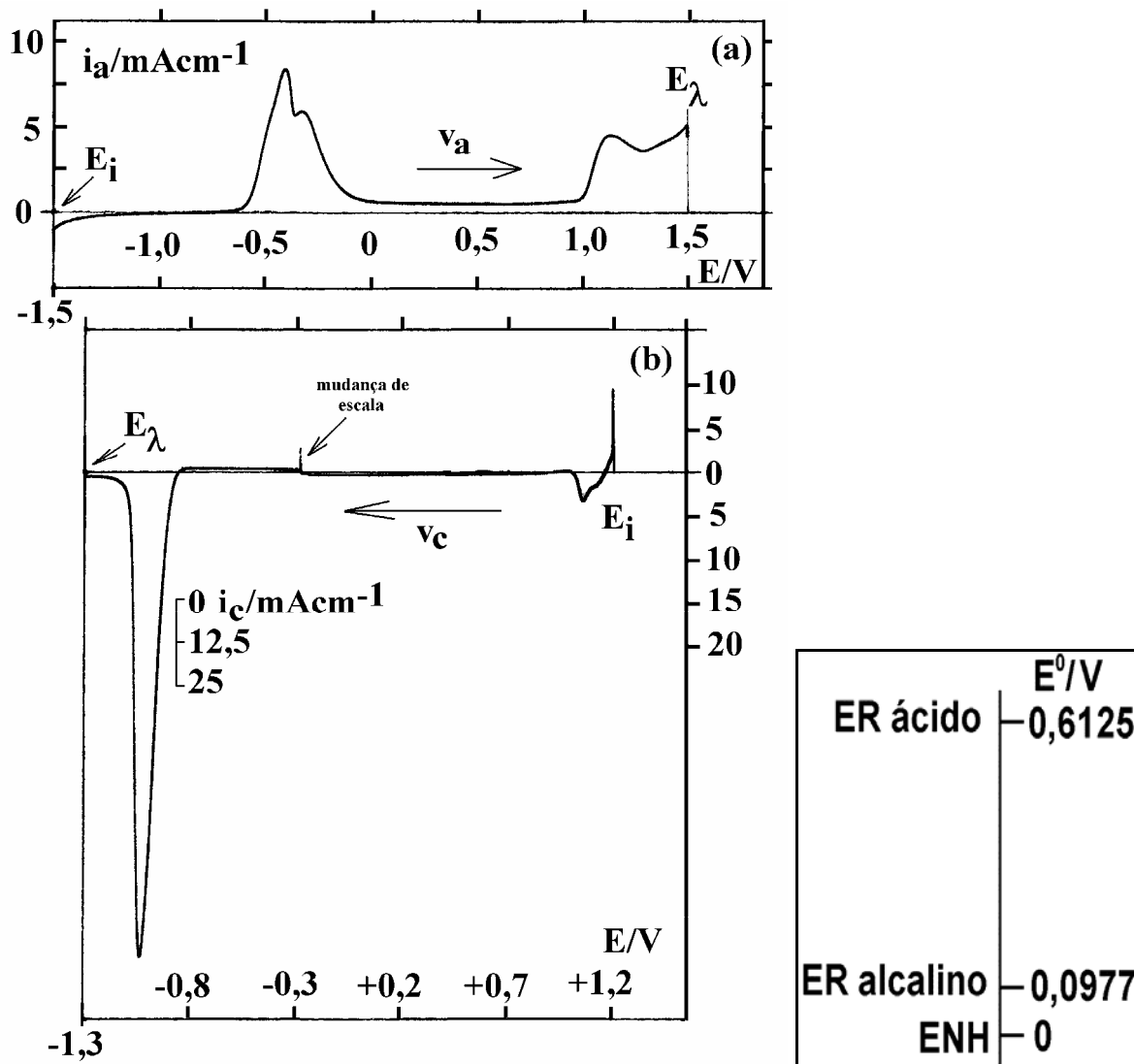




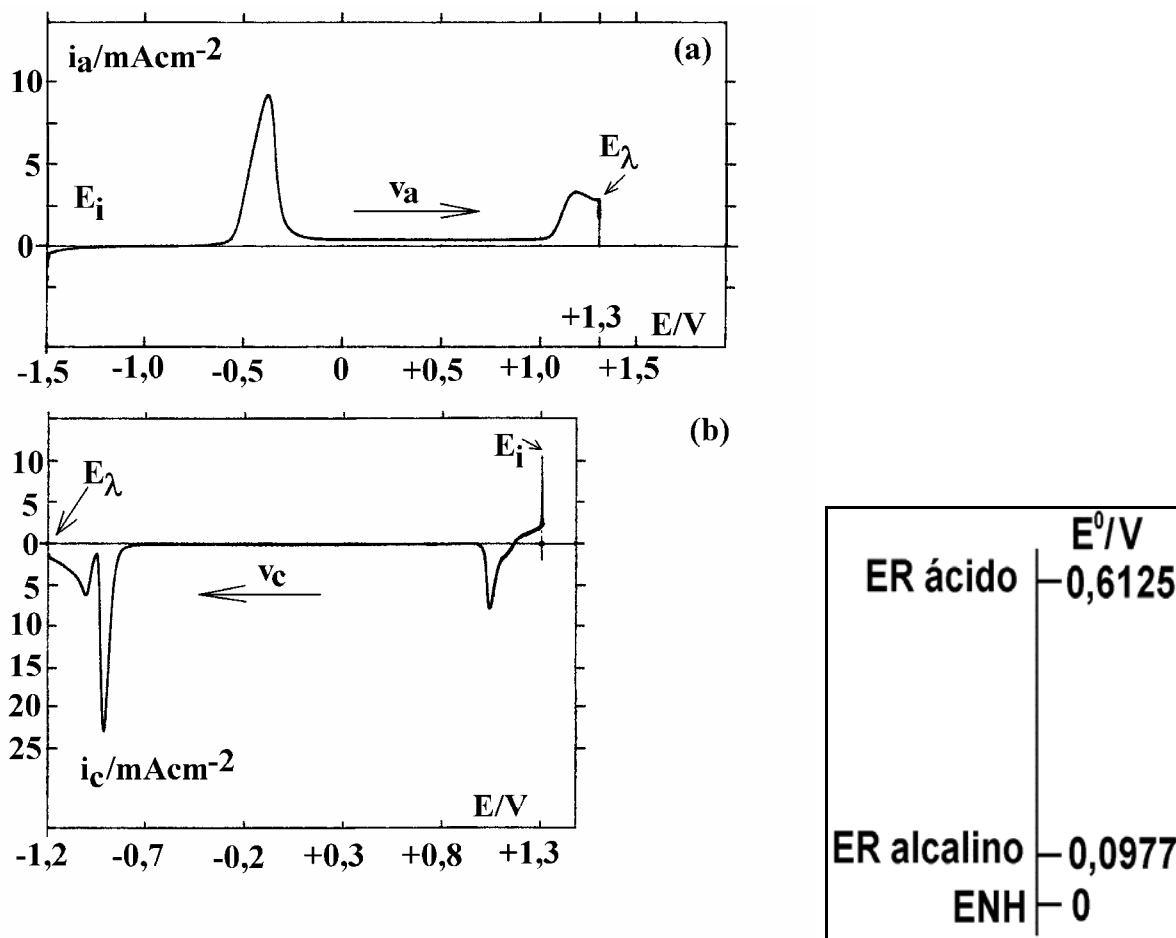
**FIGURA 4.20.1:** Voltametrias típicas de **(a)** eletrodo de Pb puro em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M a  $v_a=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido anódico com tempo de espera até  $q_\lambda$  constante em  $E_\lambda$  de +1,0 Volts (ER=Hg/HgO/NaOH 1 M/ NaOH 1 M) e **(b)** eletrodo previamente formado em **(a)** agora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v_c=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido catódico a partir de  $E_i=+1,1$  Volts (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). Polimento mecânico em lixa 600 antes das voltametrias em **(a)**.



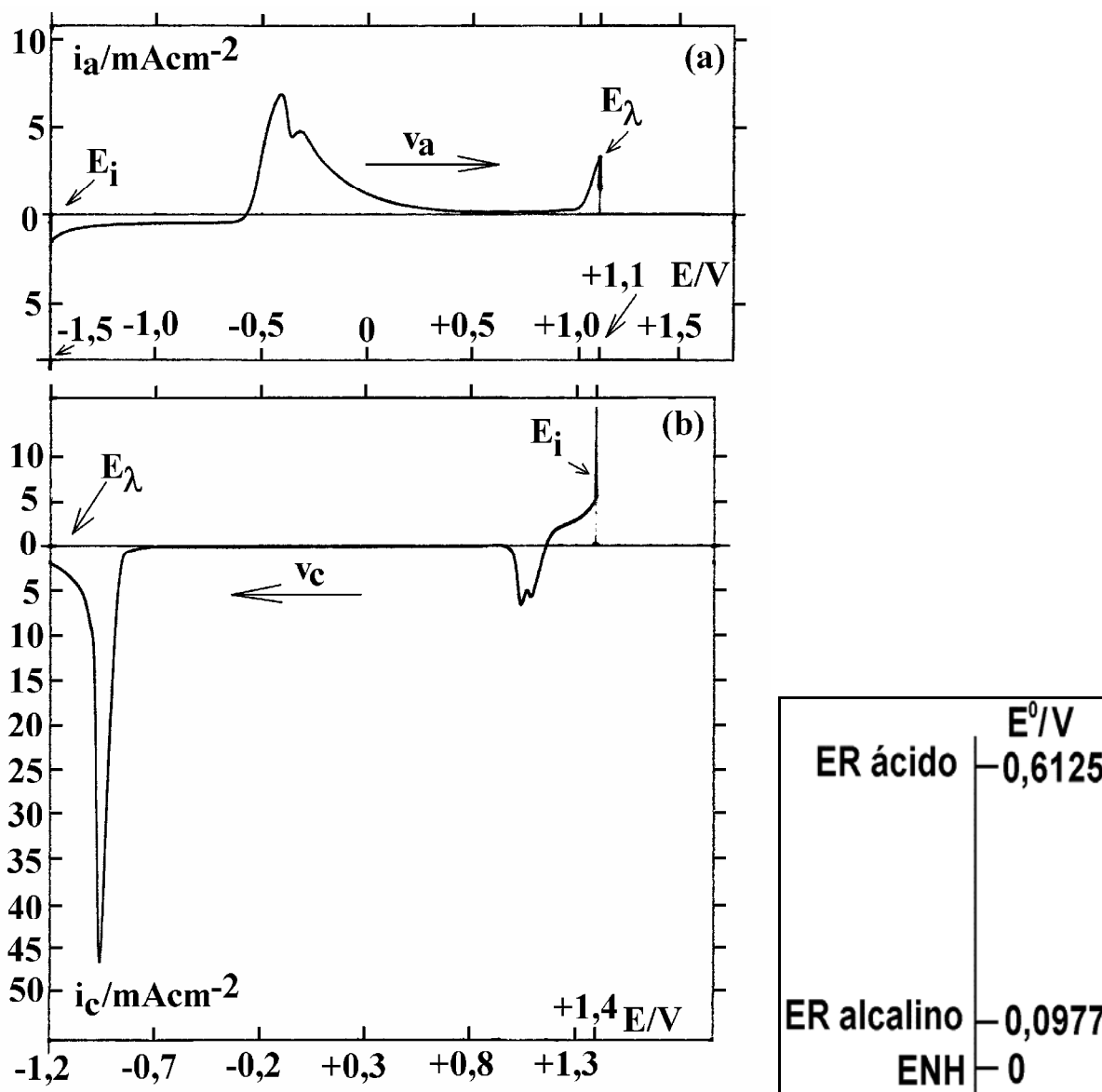
**FIGURA 4.20.2:** Voltametrias típicas de **(a)** eletrodo de Pb puro em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M a  $v_a=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido anódico com tempo de espera até  $q_\lambda$  constante em  $E_\lambda$  de +1,5 Volts (ER=Hg/HgO/NaOH 1 M/ NaOH 1 M) e **(b)** eletrodo previamente formado em **(a)** agora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v_c=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido catódico a partir de  $E_i=+1,3$  Volts (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). Polimento mecânico em lixa 600 antes das voltametrias em **(a)**.



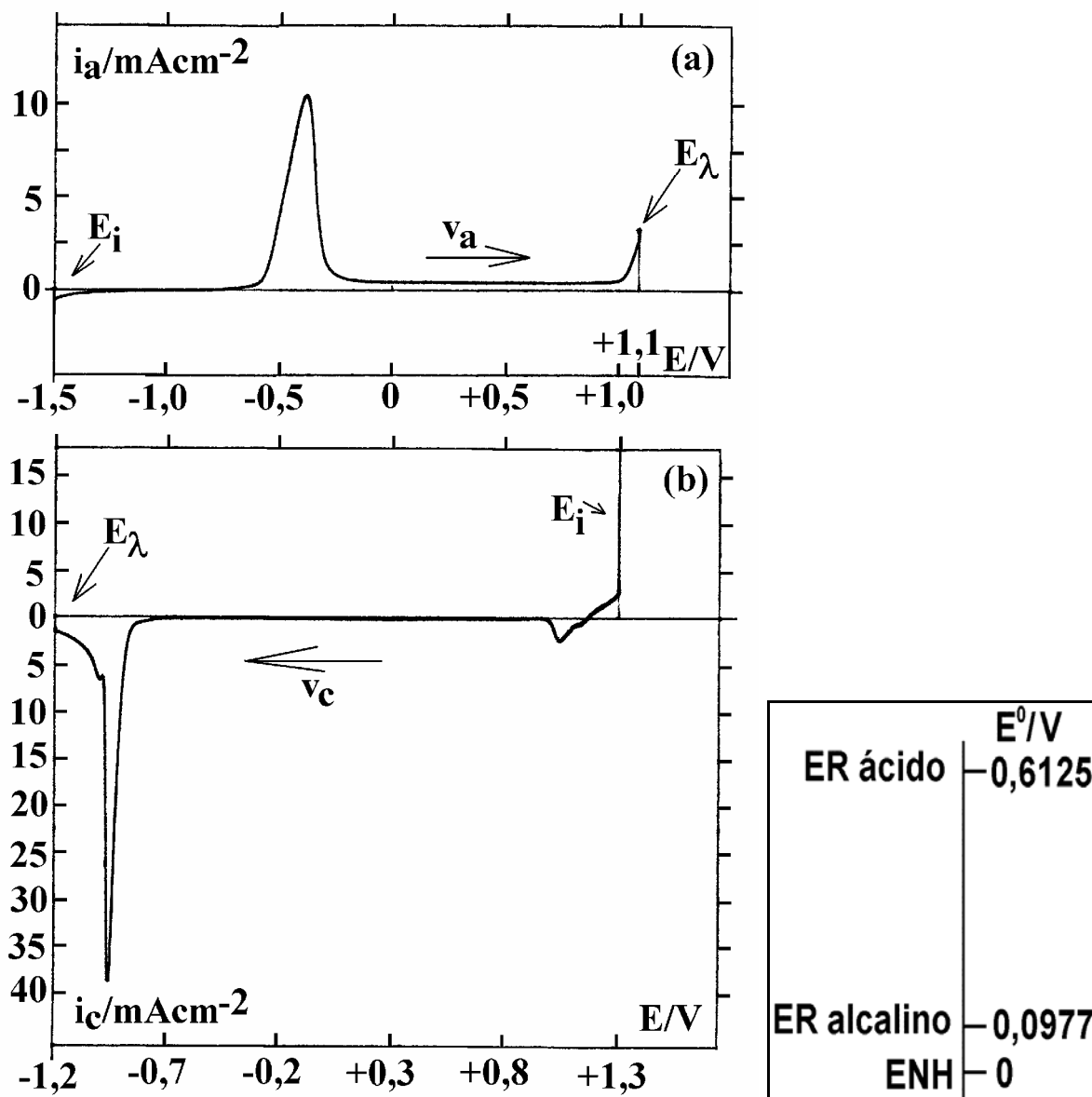
**FIGURA 4.20.3:** Voltametrias típicas de **(a)** eletrodo de Pb puro em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M a  $v_a=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido anódico com tempo de espera até  $q_\lambda$  constante em  $E_\lambda$  de +1,5 Volts (ER=Hg/HgO/NaOH 1 M/ NaOH 1 M) e **(b)** eletrodo previamente formado em **(a)** agora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v_c=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido catódico a partir de  $E_i=+1,2$  Volts (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). Polimento mecânico em lixa 600 antes das voltametrias em **(a)**.



**FIGURA 4.20.4:** Voltametrias típicas de **(a)** eletrodo de Pb puro em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M a  $v_a=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido anódico com tempo de espera até  $q_\lambda$  constante em  $E_\lambda$  de +1,3 Volts (ER=Hg/HgO/NaOH 1 M/ NaOH 1 M) e **(b)** eletrodo previamente formado em **(a)** agora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v_c=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido catódico a partir de  $E_i=+1,3$  Volts (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). Polimento mecânico em lixa 600 antes das voltametrias em **(a)**.



**FIGURA 4.20.5:** Voltametrias típicas de **(a)** eletrodo de Pb puro em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M a  $v_a=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido anódico com tempo de espera até  $q_\lambda$  constante em  $E_\lambda$  de +1,1 Volts (ER=Hg/HgO/NaOH 1 M/ NaOH 1 M) e **(b)** eletrodo previamente formado em **(a)** agora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v_c=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido catódico a partir de  $E_i=+1,4$  Volts (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). Polimento mecânico em lixa 600 antes das voltametrias em **(a)**.



**FIGURA 4.20.6:** Voltametrias típicas de (a) eletrodo de Pb puro em  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M a  $v_a=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido anódico com tempo de espera até  $q_\lambda$  constante em  $E_\lambda$  de +1,1 Volts e (ER=Hg/HgO/NaOH 1 M/ NaOH 1 M) (b) eletrodo previamente formado em (a) agora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v_c=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  no sentido catódico a partir de  $E_i=+1,3$  Volts até  $E_\lambda$  de -1,2 Volts (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). Polimento mecânico em lixa 600 antes das voltametrias em (a).

Por estes motivos de complexidade dos resultados, a solução  $\text{NaHCO}_3$  0,4 M, utilizada na tentativa de crescer filmes de  $\text{PbO}_2$ , foi descartada do estudo.

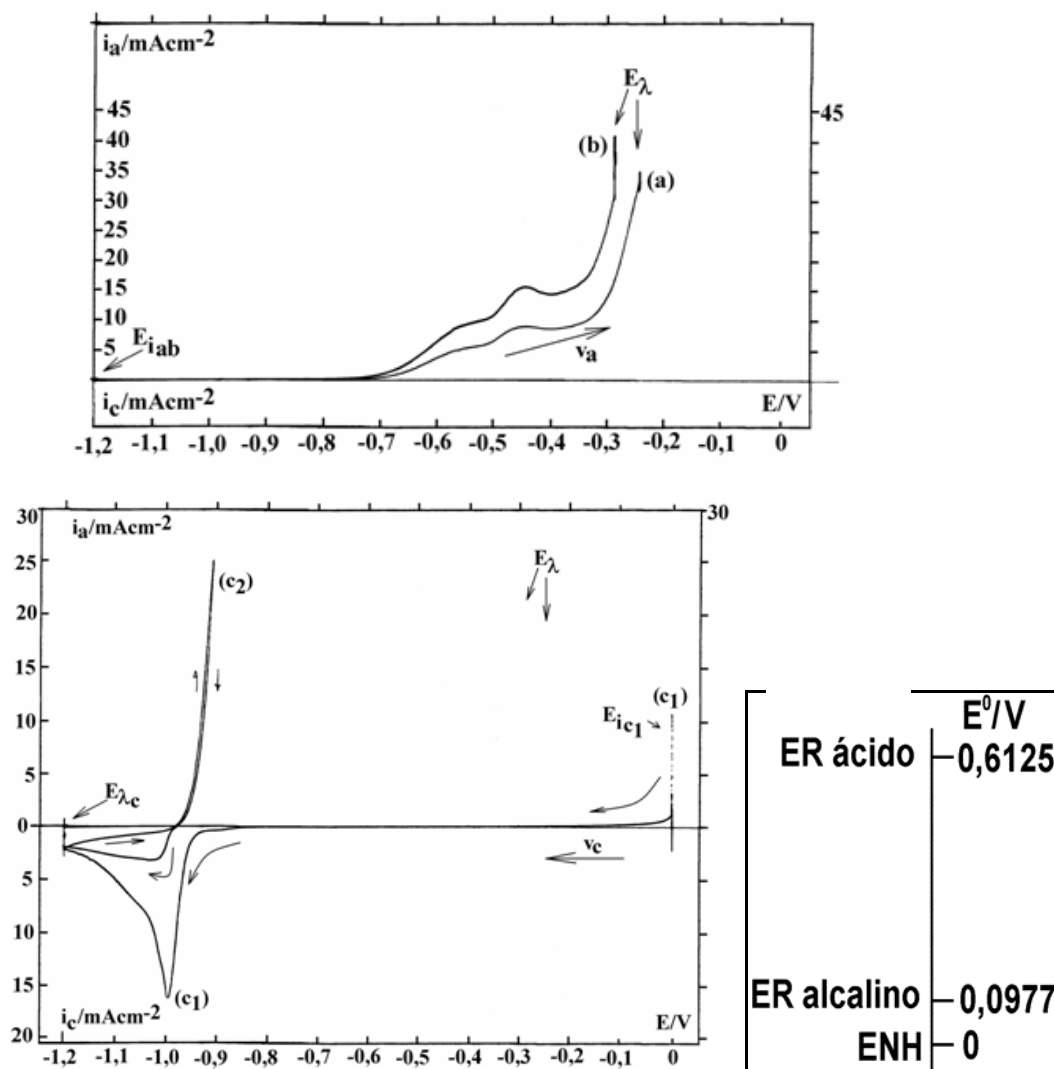
## B. O SISTEMA Pb/NaNO<sub>3</sub> 1M De pH 4

Na tentativa de formar eletroquimicamente o eletrodo de PbO<sub>2</sub> em um meio sem íons sulfato, conforme já discutido anteriormente, uma solução de nitrato de sódio 1 M e pH 4 foi utilizada. Para esta solução o eletrodo de referência utilizado foi o de Hg/HgO/NaOH 1 M/NaOH 1 M (dupla camisa de placa porosa com solução NaOH 1M). A dupla camisa de placa porosa com solução NaOH 1 M se faz necessário pois a solução de trabalho, NaNO<sub>3</sub> 1 M e pH 4 poderia contaminar a solução do eletrodo de referência. Já a camisa mais externa estaria protelando ou até mesmo impedindo esta contaminação de solução, por difusão, das duas soluções diferentes na interface da placa porosa. A **FIGURA 4.2.2** mostra o desenho esquemático de um eletrodo de referência de dupla camisa de solução. Este tipo de eletrodo foi utilizado diversas vezes na tese apenas com variação das substâncias do eletrodo, dependendo do sistema em estudo.

Após a varredura anódica do eletrodo de Pb em solução NaNO<sub>3</sub> 1 M pH 4 até um potencial  $E_{\lambda}$  -0,3 Volts ( $E_R$ =Hg/HgO/NaOH 1 M/ NaOH 1 M), onde a superfície eletródica se apresentava negra, o eletrodo era retirado da cela. Em seguida era enxaguado com água destilada, secado com papel absorvente (com cuidado de não tocar na superfície eletródica com o papel) imediatamente mergulhado, já polarizado em um potencial 0 Volt, em uma solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M onde era realizada a varredura catódica até um potencial de -1,2 Volts. Neste caso o eletrodo de referência utilizado foi o de camisa simples Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M.

Logo após a varredura catódica se realizava a varredura anódica, somente até o início do pico de formação do sulfato de chumbo, para então inverter a varredura e observar ou não fenômenos de nucleação do filme em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M. Este procedimento visava observar se o que se havia formado na solução

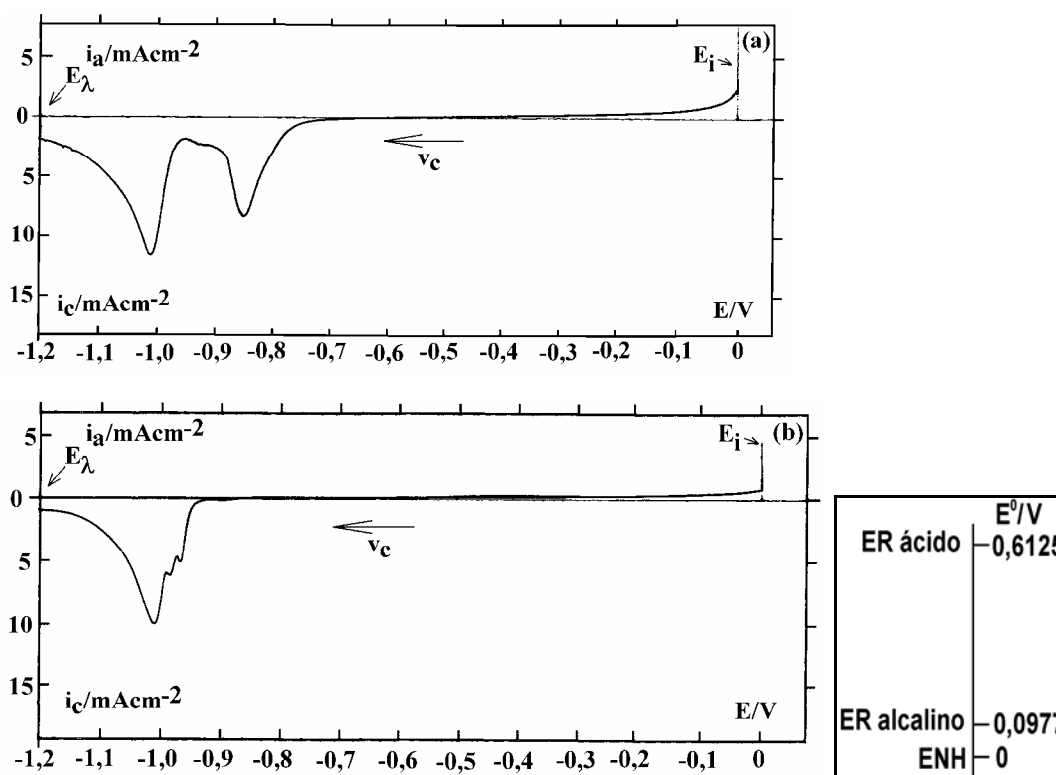
de  $\text{NaNO}_3$  1 M e pH 4 era o  $\text{PbO}_2$ , como se esperava. A **FIGURA 4.21** mostra as voltametrias anódica em  $\text{NaNO}_3$  1 M e pH 4 e catódica em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M.



**FIGURA 4.21:** Voltametrias anódicas **(a)** e **(b)** de um eletrodo de Pb puro em  $\text{NaNO}_3$  1 M e pH 4 a  $v=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  desde  $E_i=-1,2$  Volts até  $E_\lambda$  com espera até carga constante neste potencial, no sentido anódico (ER= $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{NaOH}$  1 M/  $\text{NaOH}$  1 M), e catódica **(c)** de eletrodo previamente formado em **(a)** agora reduzido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , no sentido catódico, desde  $E_i=0$  Volts até  $E_\lambda$  de -1,2 Volts (ER= $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M). Polimento mecânico em lixa 600 antes das voltametrias em **(a)** e **(b)**.



A voltametria anódica **(b)** da **FIGURA 4.21** foi realizada após crescimento do filme **(a)** em  $\text{NaNO}_3$  1 M e pH 4 redução **(c)** em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, porém, com um polimento mecânico prévio. Uma segunda e terceira redução do filme em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M estão representadas na **FIGURA 4.22 (a)** e **(b)** onde podemos observar, comparando também com a varredura catódica da **FIGURA 4.21**, que existe uma grande irreprodutibilidade nas medidas o que gera insegurança neste tipo de sistema. Além disto, conforme já citado anteriormente no Capítulo 3, existe ainda a suspeita de que, em soluções contendo íons  $\text{NO}_3^-$ , pode ocorrer pit sobre o chumbo [AMIN & REHIM, 2004].



**FIGURA 4.22:** Voltametrias catódicas **(a)** e **(b)** em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M com eletrodo previamente formado anódicamente em  $\text{NaNO}_3$  1 M e pH 4 conforme **FIGURA 4.21(a)**.  $v_a = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  desde  $E_i = -1,2$  Volts até  $E_\lambda$  de  $-0,2$  Volts, agora reduzido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M a  $v_c = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , no sentido catódico **(a)** e **(b)**, desde  $E_i = 0$  Volt até  $E_\lambda$  de  $+1,2$  Volts. (ER= $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M) Polimento mecânico em lixa 600 antes da voltametria anódica.

Por estas razões, este sistema não teve continuidade em seu estudo. Seria necessário desenvolver uma técnica de reprodutibilidade além de averiguar se estaria ocorrendo situações de pit para o nosso sistema com este tipo de solução.

#### **4.3.4 ESTUDO DAS CONDIÇÕES INICIAIS PARA A FORMAÇÃO ELETROQUÍMICA DO $PbO_2$ PARA O SISTEMA Pb/NaOH**

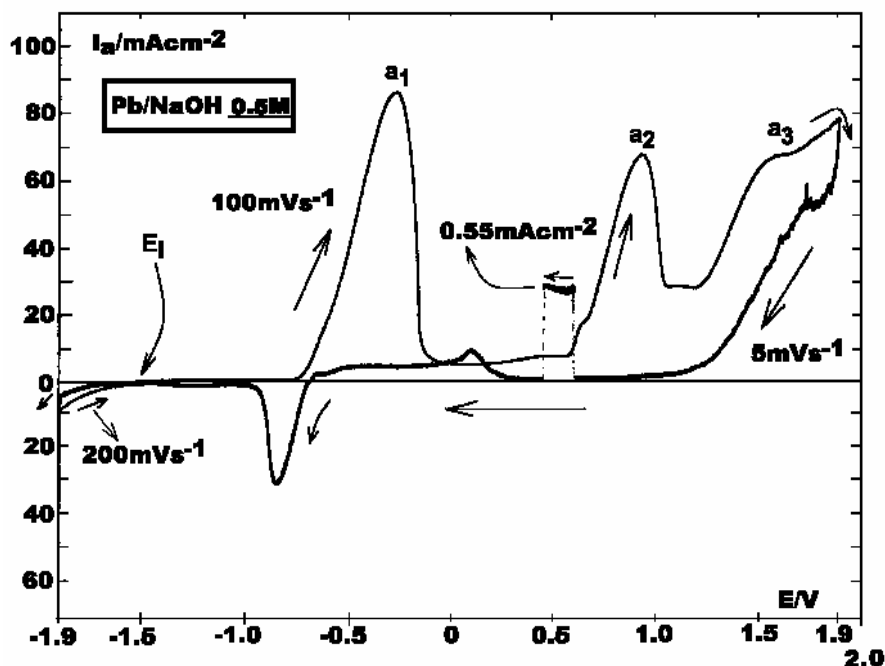
Tentou-se evitar a formação deste eletrodo em solução de NaOH, altamente alcalina, pois nestas condições sabe-se da formação de plumbitos, que também são espécies solúveis neste meio [BODE, 1977]. Mas, conforme já mostrado anteriormente, algumas soluções utilizadas na formação de  $PbO_2$  não apresentaram, até o momento, condições favoráveis para estudos sobre mecanismos de formação e de processos de carga e descarga deste eletrodo em condições reprodutíveis. Por este motivo, decidiu-se realizar a formação de eletrodos de  $PbO_2$  onde se pretende primeiro demonstrar que se podem crescer eletrodos de  $PbO_2$  em soluções de NaOH com toda sua superfície completamente coberta por este óxido. Estes resultados são apresentados neste capítulo pois se trata de estudos preliminares das condições iniciais deste segundo sistema eletroquímico proposto na tese. A continuação do estudo se mostra que estes eletrodos, quando mergulhados em soluções de  $H_2SO_4$ , dão lugar a um comportamento típico de eletrodos de  $PbO_2$ . A segunda etapa deste estudo está apresentada a seguir, no Capítulo de Resultados E Discussão.

O eletrodo utilizado foi de Pb puro 99,99% em peso. O eletrodo de referência foi para a solução de NaOH, o de Hg/HgO/NaOH na mesma concentração que a solução do estudo. Para as soluções de  $H_2SO_4$ , o eletrodo de

referência foi Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas concentrações das soluções usadas. As soluções usadas foram NaOH 1,0 M e 0,5 M desoxigenadas. Antes de cada medida, o eletrodo era polido com lixa 600, lavado, secado com papel absorvente macio e introduzido polarizado por meio de um quarto eletrodo de Pt no potencial inicial  $E_i$  de -1,5 Volts (ER=Hg/HgO/NaOH 1 M).

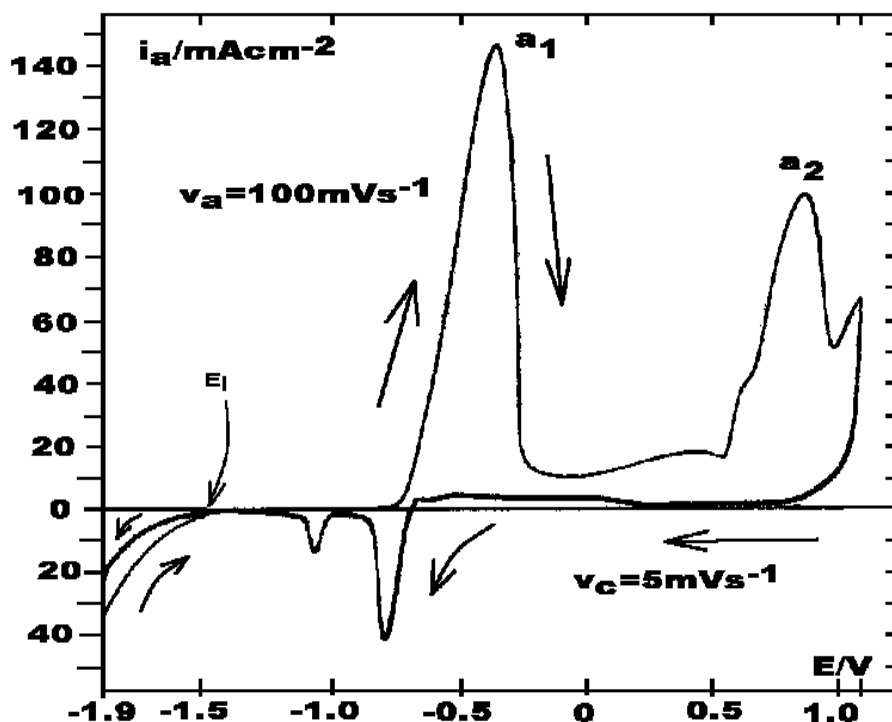
A caracterização do filme formado em NaOH no potencial de evolução de oxigênio foi feita por Infravermelho Com Transformada De Fourier (FTIR). Para as amostras de infravermelho o filme crescido era raspado da superfície metálica e obtido na forma de uma pequeníssima quantidade de pó. Esta era pastilhada com KBr. Este procedimento foi repetido para uma quantidade equivalente de PbO<sub>2</sub> químico da Aldrich, também em pó. As medidas de absorção de Infravermelho com Transformada de Fourier foram feitas com relação ao ar e em todos os casos, com corridas durante 20 minutos (120 medidas). Estes resultados serão também apresentados e discutidos no capítulo a seguir.

Conforme podemos observar em resultados preliminares na **FIGURA 4.23** as voltametrias anódica/catódicas do chumbo em meio alcalino apresentam três picos anódicos  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ , para potenciais crescentes. O  $a_3$  se recobre com a evolução de oxigênio.

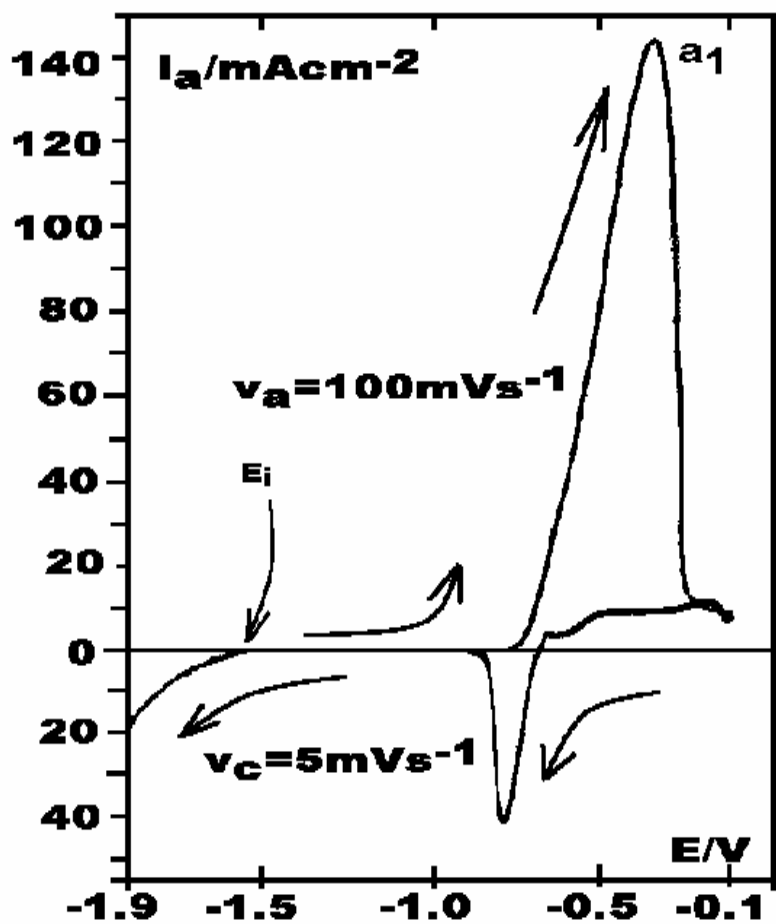


**FIGURA 4.23:** Voltametria anódica/catódica do chumbo em meio alcalino, neste caso NaOH 0,5 M, onde se apresentam três picos anódicos  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ , para potenciais crescentes. O  $a_3$  se recobre com a evolução de oxigênio.  $v_a = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  desde  $E_i = -1,5$  Volts até  $E_\lambda$  de  $+1,9$  Volts,  $v_c = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , no sentido catódico, até  $E_\lambda$  de  $-1,9$  Volts. Polimento mecânico em lixa 600 antes da voltametria anódica. (ER=Hg/HgO/NaOH 1 M/ NaOH 1 M).

A partir das voltametrias reversas catódicas, após as anódicas até diferentes potenciais máximos, se pode demonstrar que os picos  $a_1$  e  $a_2$  correspondem a formas de filmes de Pb(II). Isto está contra certa literatura [VELUCHAMY & MINOURA, 1995] que afirma que o pico  $a_2$  já corresponderia ao  $\text{PbO}_2$ . Este pico apresenta uma razoável densidade de corrente de dissolução ( $i_d$ ) em NaOH 1,0 M (da ordem de  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) o que invalida totalmente essa interpretação. Mesmo em solução NaOH 0,5 M, esta mesma  $i_d$  já pode ser detectada, como mostra a **FIGURA 4.23**. Em função disso se está atribuindo este pico ( $a_2$ ) à alguma forma de  $\text{PbO}_n$ . Estas voltametrias reversas catódicas, após as anódicas, até diferentes potenciais máximos, estão apresentadas nas **FIGURAS 4.24 e 4.25**.



**FIGURA 4.24:** Voltametria anódica/catódica do chumbo em meio alcalino, NaOH 1 M, onde se apresentam três picos anódicos  $a_1$ ,  $a_2$  e início do  $a_3$ , para potenciais crescentes.  $v_a = 100 \text{ mV.s}^{-1}$  desde  $E_i = -1,5$  Volts até  $E_\lambda$  de  $+1,1$  Volts (ER=Hg/HgO/NaOH 1 M),  $v_c = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ , no sentido catódico, até  $E_\lambda$  de  $-1,9$  Volts.  $i_d$  na redução entre os picos  $a_2$  e  $a_1$ . Polimento mecânico em lixa 600 antes da voltametria anódica.



**FIGURA 4.25:** Voltametria anódica/catódica do chumbo em meio alcalino, NaOH 1 M, onde se apresenta apenas o pico anódico  $a_1$ .  $v_a = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  desde  $E_i = -1,5$  Volts até  $E_\lambda$  de  $-0,1$  Volts (ER=Hg/HgO/NaOH 1 M),  $v_c = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , no sentido catódico, até  $E_\lambda$  de  $-1,9$  Volts.  $i_d$  na redução anterior ao pico  $a_1$ . Polimento mecânico em lixa 600 antes da voltametria anódica.

Se demonstra voltametricamente que para obter-se um filme que, na varredura reversa, não apresente dissolução, os potenciais máximos atingidos devem ser na zona correspondente o pico  $a_3$ , na região de evolução de oxigênio. Finalmente, com o eletrodo assim obtido de  $\text{PbO}_2$  pôde-se realizar a caracterização por FTIR deste filme e realizar estudos sobre a redução deste filme em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  previamente formado em NaOH. Estes resultados serão apresentados e discutidos no capítulo específico de Resultados e Discussão.

### **4.3.5 ESTUDO DAS CONDIÇÕES INICIAIS PARA A FORMAÇÃO ELETROQUÍMICA DO PbO<sub>2</sub> PARA O SISTEMA Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> NA REGIÃO DE POTENCIAL DO PbO<sub>2</sub>**

Devido ao fato de que em meio altamente alcalino existe a formação de plumbitos, testou-se também a formação do eletrodo de PbO<sub>2</sub> em 4,6 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mesmo sabendo-se da complexidade de formação deste eletrodo neste meio pela formação também de espécies de Pb(II), conforme já citado. Este teste foi realizado para testar, se para o caso de se ter varrido a voltametria desde potenciais de formação de espécies de Pb(II), estas espécies Pb(II) se transformam em Pb(IV) quando se espera tempo suficiente em potencial também suficiente anódico de formação de PbO<sub>2</sub>.

Este estudo consistiu, portanto, em varrer rápido a voltametria ( $v_a=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) desde  $E_i = -1,2 \text{ Volts}$  até um potencial  $E_\lambda = +1,7 \text{ Volts}$  (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M), para só então poder realizar as medidas na região de potencial de PbO<sub>2</sub> propriamente dita. Porém, antes de qualquer medida eletroquímica realizada em solução quer seja de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou outra solução diferente deste meio, o eletrodo sempre era estabilizado por ciclos voltamétricos em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Este procedimento de ciclos voltamétricos será tratado no capítulo seguinte, conforme já justificado.

Estas curvas voltamétricas na região de potencial de formação de PbO<sub>2</sub> estão apresentadas no capítulo seguinte de Resultados e Discussão.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### INTRODUÇÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados dos dois sistemas estudados na tese.

No primeiro sistema se apresentam resultados em diferentes soluções de ácido sulfúrico e a influência destas concentrações em algumas condições experimentais. Estas condições incluem medidas de potencial em circuito aberto em diferentes tempos de repouso do eletrodo. Também foram observados alguns resultados voltamétricos para o eletrodo de Pb nestas soluções onde se observaram deslocamentos nos potenciais de pico de formação do filme de PbSO<sub>4</sub>.

Para a solução de ácido sulfúrico 4,6 M, que também é utilizada em baterias Pb-Ácido, foi feito um estudo sobre as características do filme que se forma nas diversas condições experimentais, basicamente voltamétricas, com variação nas velocidades de varredura, e tratamentos potenciostáticos em potenciais selecionados.

No segundo sistema se apresentam resultados de formação de filmes de PbO<sub>2</sub> em diferentes meios, tanto em solução de ácido sulfúrico 4,6 M como em meio alcalino (NaOH 1 M). Também se utilizam de técnicas fundamentalmente eletroquímicas, basicamente voltametrias e potenciometrias, para a formação do filme. Já para a caracterização deste filme se utilizam das técnicas eletroquímicas além de medidas de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).



## 5.1 O SISTEMA Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> NA REGIÃO DE POTENCIAL DO PbSO<sub>4</sub>

### 5.1.1 MEDIDAS DE POTENCIAL DE REPOUSO PARA O ELETRODO DE Pb EM DIFERENTES SOLUÇÕES DE ÁCIDO SULFÚRICO

Conforme já colocado no Capítulo 2, o Potencial De Repouso,  $E_R$ , é uma medida de potencial de um eletrodo, quando através deste não há passagem de corrente de um circuito externo. Esta medida de potencial pode sugerir, em conjunto com o Diagrama de Pourbaix ou com o cálculo do Potencial Reversível,  $E_{rev}$ , qual o tipo de processo pode estar ocorrendo neste eletrodo [KUHN, 1987 (A)]. Partiremos destes resultados para buscar indícios de que existam ou não um filme previamente formado durante a preparação da superfície dos eletrodos de chumbo.

Como se sabe, a concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é acompanhada pela variação das espécies dissociadas, conforme o Diagrama de Robinson & Stokes [ROBINSON & STOKES, 1955], que pode ser visto na **FIGURA 2.7**. Esta variação da quantidade das espécies dissociadas pode influenciar os processos de formação do filme que inclui estas espécies. Ao variar a concentração das soluções tanto de trabalho como no ER, estaremos avaliando a influência destas espécies dissociadas, com a concentração nominal do soluto, que neste caso é o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tudo isto para que possamos saber se os sistemas Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em diferentes concentrações nominal de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $C_{H_2SO_4}^N$  sofrem também influência nas condições iniciais para as diferentes  $C_{H_2SO_4}^N$ , tanto sobre as medida dos potenciais de repouso e de pico bem como sobre as densidades de corrente de pico para os sistemas Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nestas soluções.

Para este estudo foram utilizados eletrodos de dois tipos de Pb, eletrodos n<sup>o</sup> 2 (chumbo puro 99,988%) e n<sup>o</sup> 6 (liga Pb/Sn/Ca+Ag 99,512%) (ver **TABELA 4.1** no Capítulo sobre Materiais e Métodos, além das tabelas completas no Apêndice B). Em algumas medidas estes eletrodos eram também mergulhados em uma solução saturada de acetato de amônio, conforme descrição no Capítulo 4, no item “Pré-Tratamento do Eletrodo de Trabalho” (Solução Saturada de Acetato de Amônio). Isto era realizado a fim de analisar também a influência deste pré-tratamento nas medidas de Potenciais de Repouso.

Para as medidas de potencial de circuito aberto foram estudadas duas condições diferentes de medida de potencial. A primeira condição para imediata imersão do eletrodo de Pb, a segunda após um tempo de imersão  $t = 30$  min, quando este potencial se estabilizava. Estes potenciais foram medidos contra um eletrodo de referência ER = Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M. Para as medidas onde a solução de trabalho fosse diferente da solução do eletrodo de referência, se utilizava uma dupla camisa, sendo a segunda preenchida também com a solução da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M. Este procedimento era adotado para evitar que a solução de trabalho alterasse a solução do ER por efeitos de difusão iônica da solução mais concentrada para a mais diluída. Isto poderia permitir uma alteração da constituição do ER podendo levar a uma variação do seu potencial. Não se utilizava ER com solução na mesma concentração de trabalho para que o potencial do ER não fosse diferente para as diferentes  $C^N_{H_2SO_4}$ . Para outro estudo, a solução de trabalho e a do ER eram as mesmas para avaliar a influência da  $C^N_{H_2SO_4}$  na variação de potencial do ER.

Para as soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram escolhidas as concentrações nominais de 4 M, 7 M e 10 M. A concentração nominal de 4 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> corresponde a uma condição onde a concentração das espécies HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> são próximas. Para a concentração nominal de 10 M existe uma concentração da

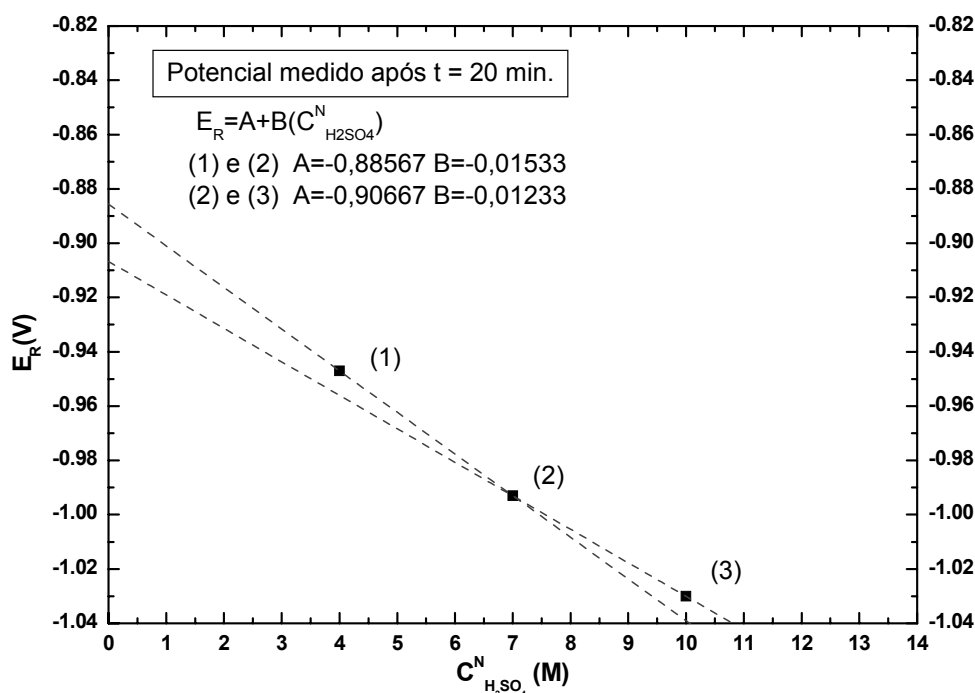
espécie  $\text{HSO}_4^-$  e do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  não dissociado próximas e muito maior que a da espécie  $\text{SO}_4^{2-}$ . Já quando a concentração nominal do ácido é de 7 M ainda existe muito mais espécie  $\text{HSO}_4^-$  e do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  não dissociado em solução, porém a concentração da espécie  $\text{SO}_4^{2-}$  passa por um máximo. E é justamente o efeito destas espécies em solução, sobre a formação de filmes de sulfato ou sulfatos básicos de Pb, que se deseja verificar.

Foi feito um estudo preliminar sobre a influência da  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{N}}$  nas medidas de potencial após 20 minutos de imersão do eletrodo nas soluções. Observaram-se diferentes valores de potencial em função de  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{N}}$ , conforme mostram a **TABELA 5.1** e a **FIGURA 5.1**.

**TABELA 5.1:** Medida de potencial após 20 minutos de imersão do eletrodo de trabalho Pb\* em diferentes concentrações nominais de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ER = Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M)

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{N}}$ (M)	$E_{t=20 \text{ min}}$ (V)
4	-0,947
7	-0,993
10	-1,030

\* eletrodo nº 1, chumbo 1 (ver apêndice B)



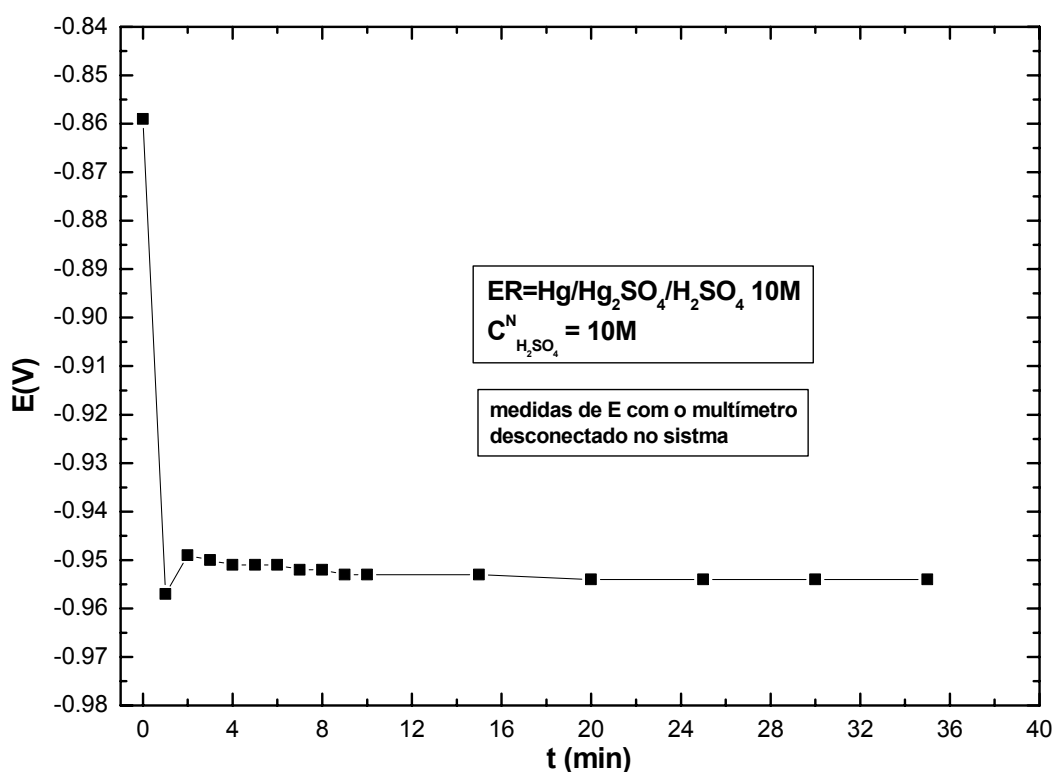
**FIGURA 5.1:** Medida de potencial após 20 minutos de imersão do eletrodo de trabalho  $Pb^*$  em diferentes concentrações de  $H_2SO_4$  ( $ER = Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$  4,6 M/  $H_2SO_4$  4,6 M). Multímetro desconectado durante o tempo de espera.

A partir destes resultados observou-se que não se consegue partir sempre de uma mesma condição inicial de potencial e densidade de corrente, para os diferentes sistemas. O sistema  $Pb/H_2SO_4$  em uma solução de  $H_2SO_4$  10 M, por exemplo, estará em uma condição inicial de potencial totalmente diferente daquele em uma solução  $H_2SO_4$  4 M, pois a diferença entre um potencial inicial de  $E_i = -1,3$  Volts, por exemplo, e o potencial reversível do primeiro sistema será de  $-0,270$  Volts. Esta diferença é considerada como sendo o sobrepotencial inicial aplicado sobre o sistema,  $\eta_i$ . Já para o caso do sistema  $Pb/H_2SO_4$  em uma solução  $H_2SO_4$  4 M, partindo também de um  $E_i = -1,3$  Volts, estaremos partindo de um  $\eta_i = -0,353$  Volts. Estes resultados indicam que sobre a superfície metálica do chumbo existem diferentes espessuras de filmes

\* eletrodo  $n^0$  1, chumbo 1 (ver apêndice B)

formados mesmo em condição de circuito aberto em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Além disto, na **FIGURA 5.1** pode ser vistas duas retas entre os pontos indicando que são condições diferentes. O coeficiente angular de -0,015 para os pontos (1) e (2) e de -0,012 para os pontos (2) e (3) também sinalizam neste sentido.

Também foi avaliada a evolução do potencial como tempo desde a imersão do eletrodo na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Para esta avaliação utilizou-se a mesma solução de trabalho na confecção do ER. O resultado, para uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 M, está apresentado a seguir na **FIGURA 5.2**.



**FIGURA 5.2:** Evolução de potencial com o tempo para um sistema  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$   $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{N}} = 10 \text{ M}$  medido contra  $\text{ER} = \text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4 10 \text{ M}$ . Multímetro desconectado durante o tempo de espera e conectado somente para medida de potencial nos tempos assinalados no gráfico.

A **FIGURA 5.2** apresenta o tempo de estabilização de potencial para o sistema  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4 10 \text{ M}$  contra  $\text{ER} = \text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4 10 \text{ M}$ . Este

tempo de 30 min também é suficiente para que o potencial do sistema Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se estabilize quando se utiliza as outras soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ao início da **FIGURA 5.2** observamos um pico mínimo antes da estabilização do valor de potencial. Este pico está indicando uma mudança na superfície do chumbo pela formação de um filme de PbSO<sub>4</sub>. A partir da medida de potencial de 2 minutos, mesmo em circuito aberto, o eletrodo já estaria todo recoberto pelo filme e a estabilização seria determinada pelo envelhecimento deste filme, uma vez que se forma um filme de PbSO<sub>4</sub> praticamente insolúvel.

### **5.1.2 MEDIDAS DE POTENCIAL DE IMERSÃO PARA O ELETRODO DE Pb EM SOLUÇÕES DE ÁCIDO SULFÚRICO**

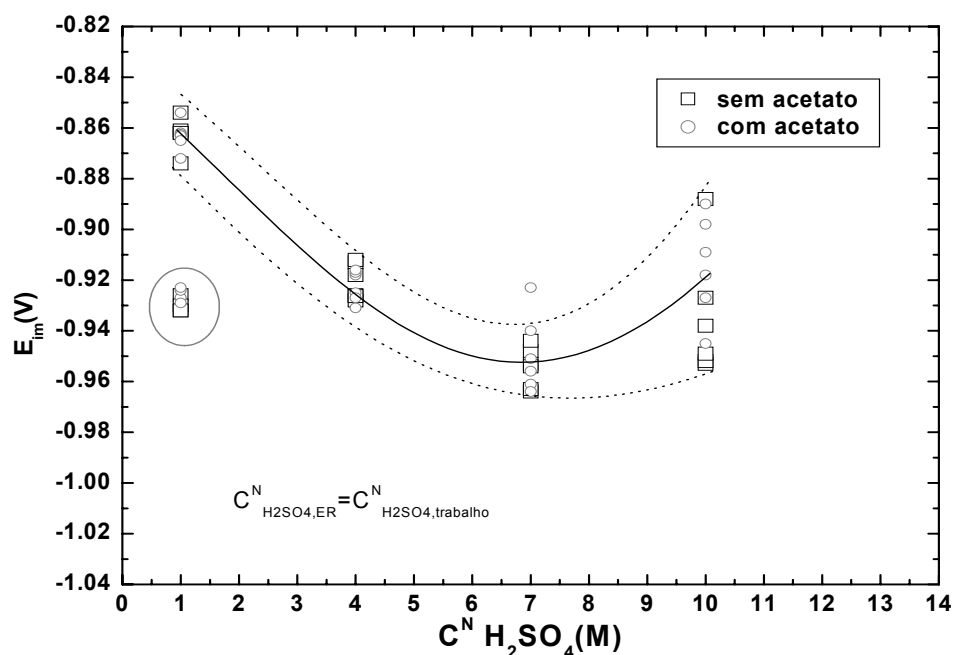
Conforme estudo anterior mostrou, existe a formação de filme de PbSO<sub>4</sub> sobre a superfície do eletrodo de Pb mesmo quando este não é submetido a nenhum tipo de corrente. Este filme se forma pela simples presença de uma diferença de potencial que se forma entre a superfície metálica e a solução. Este processo de formação e crescimento do filme demanda um certo tempo para estabilizar. Nesta etapa se avalia o potencial do eletrodo já no momento de sua imersão para compreender os efeitos das diferentes soluções no início da formação e crescimento deste filme formado mesmo em circuito aberto.

Para este estudo foram utilizados eletrodos de dois tipos de Pb, eletrodos n<sup>o</sup> 2 e n<sup>o</sup> 6 (ver **TABELA 4.1** em Materiais E Métodos). Após o polimento, estes eletrodos eram tratados com solução saturada de acetato de amônio (ver descrição no capítulo anterior no item “Pré-Tratamento do Eletrodo de Trabalho - Solução Saturada de Acetato de Amônio”). Este tratamento era realizado somente para algumas medidas a fim de analisar também a influência desta solução nas medidas de potencial de circuito aberto. Foram feitas medidas

de potencial de circuito aberto imediatamente após a imersão do eletrodo na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bem como após um tempo de imersão de  $t=30$  min quando o potencial praticamente estabilizava.

A **FIGURA 5.3** mostra o resultado das medidas de potencial imediatamente após a imersão do eletrodo,  $E_{im}$ , versus a concentração nominal do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^N$ . Os valores de  $C_{\text{HSO}_4^-}$  e  $C_{\text{SO}_4^{2-}}$  foram calculados a partir do gráfico da **FIGURA 2.7** [ROBINSON & STOKES, 1955] em função de  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^N$ . Os potenciais do eletrodo de trabalho de Pb foram medidos contra um eletrodo de referência ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, exceto para os pontos assinalados por um círculo, que foram medidos contra um ER com concentração do ácido a mesma da solução de trabalho.

A diferença entre os valores de  $E_{im}$  medidos nestas soluções está relacionada com a diferença de potencial que aparece em uma região na solução, onde se observa uma diferença de concentração entre a concentração da solução do ER e a concentração da solução de trabalho. Isto estaria provocando um gradiente de concentração nesta região que estaria resultando em um fluxo de cargas e massa através desta interface entre as soluções. Este fluxo seria no sentido da solução mais diluída. Portanto, nesta interface, devido a este processo difusional do eletrólito concentrado para o eletrólito diluído, estaria aparecendo o chamado potencial de difusão [BARD & FAULKNER, 1980]. Este potencial de difusão é eliminado ao se utilizar a mesma concentração de ácido tanto na solução de trabalho como no eletrodo de referência.



**FIGURA 5.3:** Resultados de medidas de  $E_{im}$ , potencial imediatamente medido após a imersão do ET na solução de trabalho para diferentes  $C^N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ . Os pontos assinalados foram medidos contra ER com concentração de ácido igual a solução de trabalho, os demais pontos foram medidos contra ER de dupla camisa com solução de ácido na concentração de 4,6 M. Multímetro conectado durante imersão do ET.

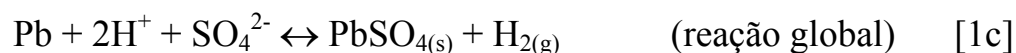
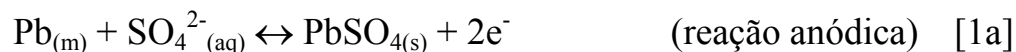
Ainda na **FIGURA 5.3** observa-se que um mínimo de  $E_{im}$  ocorre em  $C^N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  7 M que coincide com um máximo de  $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ , conforme se observa no gráfico da **FIGURA 2.7**. Este resultado indica que a formação e crescimento do filme de  $\text{PbSO}_4$  são muito influenciados pela concentração da espécie  $\text{SO}_4^{2-}$  em solução.

Observamos também que o tratamento com ou sem a solução de acetato de amônio não influencia os resultados obtidos. Porém, existe uma maior dispersão dos pontos para concentrações maiores onde o ácido se dissocia em sua maior parte em  $\text{HSO}_4^-$ .

Para estas condições experimentais, o  $E_{im}$  é considerado como se fosse um potencial misto, pois nestes casos ainda não existe a presença de um filme de  $\text{PbSO}_4$  recobrindo o metal. Portanto, as reações sobre a superfície do Pb, neste caso, incluem tanto as de formação do filme de  $\text{PbSO}_4$  como as de

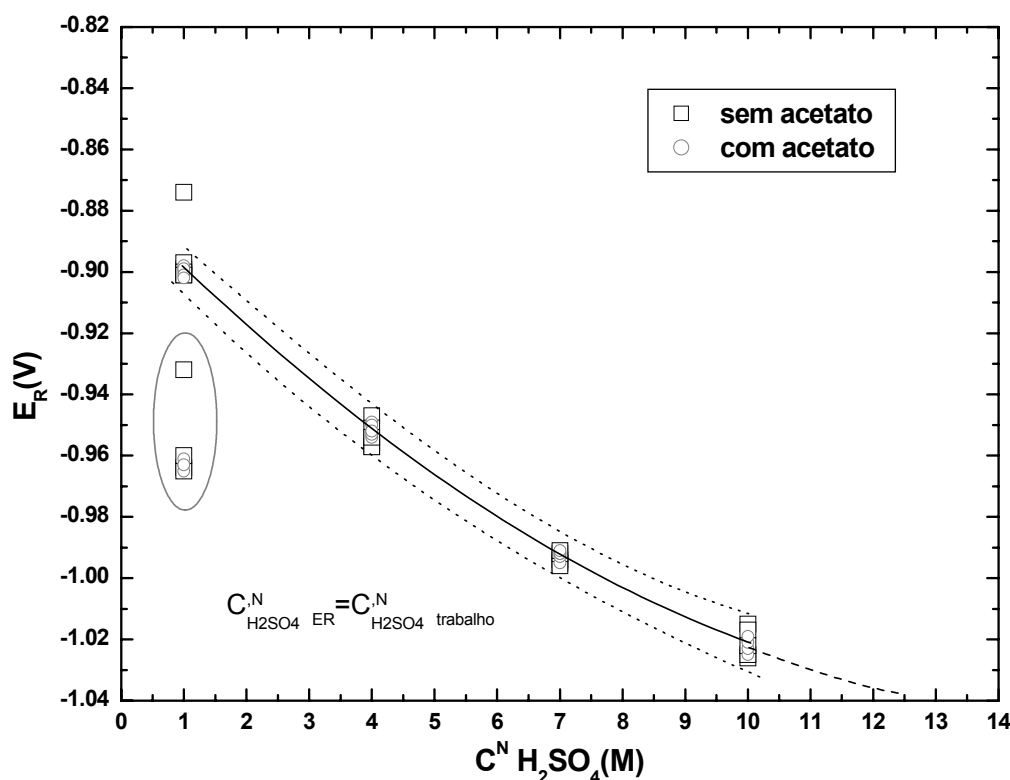


hidrogênio. Elas são dadas pelas equações 1a-c que estão aqui repetidas para facilitar a compreensão desta discussão.



Observa-se também que conforme se aumenta  $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ , entre 1 M e 7 M, ocorre maior formação de filme e de maneira mais rápida, uma vez que o potencial de imersão diminui nesta direção. Isto indica que a reação de  $\text{H}_2$  sobre a superfície do eletrodo está provavelmente sendo deslocada na direção de potenciais mais catódicos,  $E_C$ . Neste caso, a reação catódica ou estaria sendo inibida pela presença do íon  $\text{SO}_4^{2-}$  em solução ou este aumento quantidade de  $\text{SO}_4^{2-}$  seria suficiente para formar mais rapidamente o filme.

A **FIGURA 5.4** apresenta os resultados de  $E_R$  versus  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^N$ , onde  $E_R$  é o potencial medido após tempo  $t=30$  min, quando este praticamente não mais varia. Estas medidas tiveram como início as condições já mostradas na **FIGURA 5.3** e já discutidas. Neste caso, o  $E_R$  é um potencial de equilíbrio ou reversível, uma vez que a superfície do eletrodo de Pb já se encontra totalmente recoberta pelo filme. Parte destes resultados reproduz medidas preliminares mostradas na **FIGURA 5.1**.



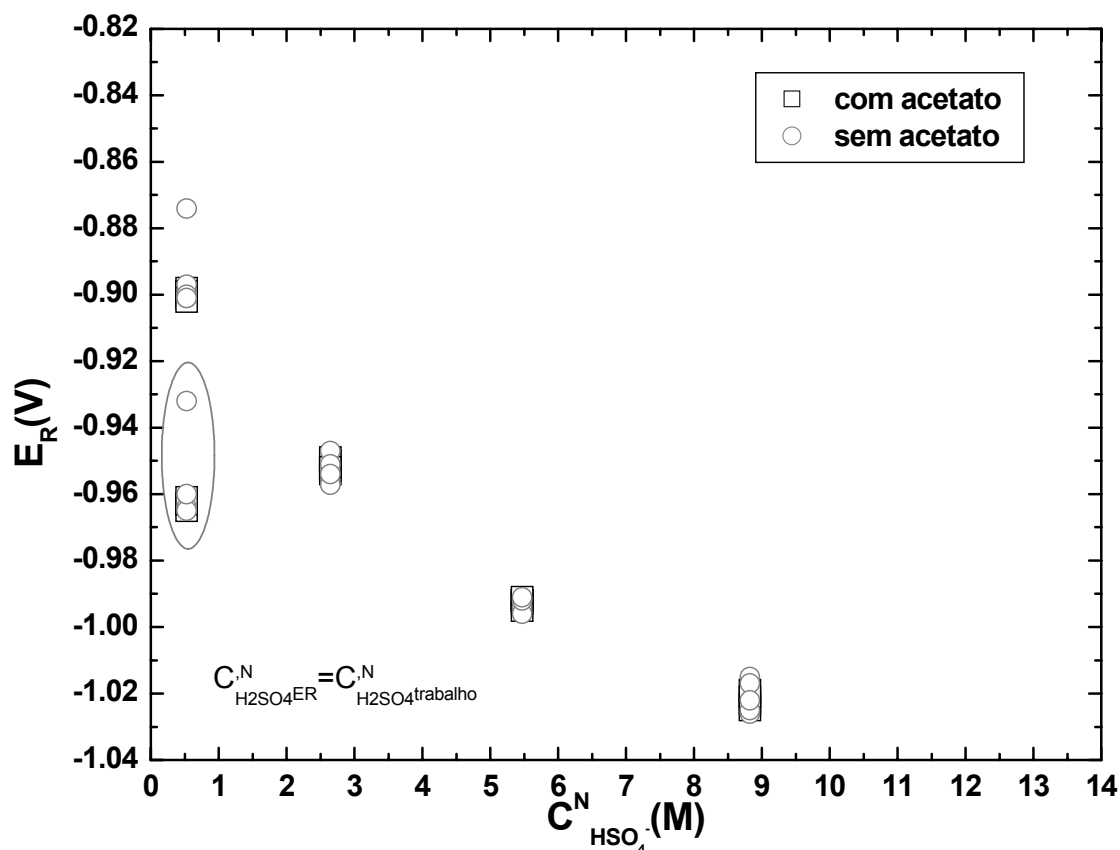
**FIGURA 5.4:** Resultados de medidas de  $E_R$ , potencial medido após a imersão do ET após um tempo  $t=30$  min na solução de trabalho para diferentes  $C^N_{H_2SO_4}$ . Os pontos assinalados foram medidos contra ER com concentração de ácido igual a solução de trabalho, os demais pontos forma medidos contra ER de dupla camisa com solução de ácido na concentração de 4,6 M. Multímetro desconectado durante o tempo de espera.

Da mesma forma que para a **FIGURA 5.3**, na **FIGURA 5.4** temos que os resultados assinalados por um círculo foram medidos contra um  $E_R$  com concentração do ácido a mesa da solução de trabalho para se avaliar a influência do potencial de difusão no potencial medido  $E_R$ .

Em ambos os casos, existem um deslocamento para valores de potencial mais negativo quando são medidos na condição de  $C^N_{H_2SO_4}$  iguais tanto no ER como na solução de trabalho, conforme já discutido anteriormente.

O que se observa agora é que esta curva da **FIGURA 5.4** possui um comportamento semelhante à representação de  $E_R$  versus  $C_{HSO_4^-}$ , que pode ser vista na **FIGURA 5.5**. O comportamento de  $E_R$  ao contrário da situação anterior parece não ser influenciado pela  $C_{SO_4^{2-}}$ , mas sim pela  $C_{HSO_4^-}$ .

Uma vez que a segunda constante de dissociação do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é muito baixa, comparada com a primeira, podemos considerar que  $C_{\text{HSO}_4^-}$  é praticamente igual a  $C_{\text{H}^+}$ . Então, a medida que aumenta  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{N}}$ , ocorre também um aumento de  $C_{\text{H}^+}$  tornando a solução mais ácida. Esta acidez deve favorecer a dissolução de parte do filme formado. Esta seria uma outra alternativa na explicação da diminuição do  $E_{\text{R}}$  com o aumento de  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{N}}$  e conseqüentemente de  $C_{\text{HSO}_4^-}$ .



**FIGURA 5.5:** Resultados de medidas de  $E_{\text{R}}$  para diferentes  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{N}}$  e conseqüentemente diferente  $C_{\text{HSO}_4^-}$ , em qual valor os  $E_{\text{R}}$  são registrados. Valores de  $C_{\text{HSO}_4^-}$  calculados a partir do Diagrama de Robinson & Stokes (**FIGURA 2.7**).  $E_{\text{R}}$ , potencial medido após a imersão do ET após um tempo  $t=30$  min na solução de trabalho para diferentes  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{N}}$ . Os pontos assinalados foram medidos contra ER com concentração de ácido igual a solução de trabalho, os demais pontos forma medidos contra ER de dupla camisa com solução de ácido na concentração de 4,6 M.

Podemos observar nas **FIGURAS 5.3, 5.4 e 5.5** que a utilização da solução saturada de acetato de amônio não parece influenciar resultados de medidas de potencial em circuito aberto, para estas situações.

Com base na discussão dos resultados apresentados podemos concluir que para sistema Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em circuito aberto, o potencial de imersão ou o de repouso, não dependem dos defeitos que o polimento imprime sobre a superfície do eletrodo. Podemos dizer também que, ainda em condição de circuito aberto que, as C<sup>N</sup><sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>, de C<sub>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub> e de C<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> influenciam a quantidade de filme que recobre a superfície do chumbo. A velocidade com que isto ocorre deverá ser investigada em trabalhos futuros.

Tampouco a utilização de chumbo puro ou uma liga Pb/Sn/Ca/Ag alteram os resultados uma vez que todos os pontos coincidem dentro do erro experimental, comum para este tipo de eletrodo.

### **5.1.3 MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS PARA O ELETRODO DE Pb EM DIFERENTES SOLUÇÕES DE ÁCIDO SULFÚRICO**

Também foi avaliado o comportamento voltamétrico em diferentes C<sup>N</sup><sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>, porém com os ER empregados foram de dupla camisa com a concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 4,6 M nas duas camisas (ER: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M).

Ainda nesta etapa do estudo não se tinha obtido um a metodologia para a reprodutibilidade dos resultados.

Todas as medidas foram tomadas de maneira aleatória para que se evitasse qualquer tipo de vício no eletrodo.

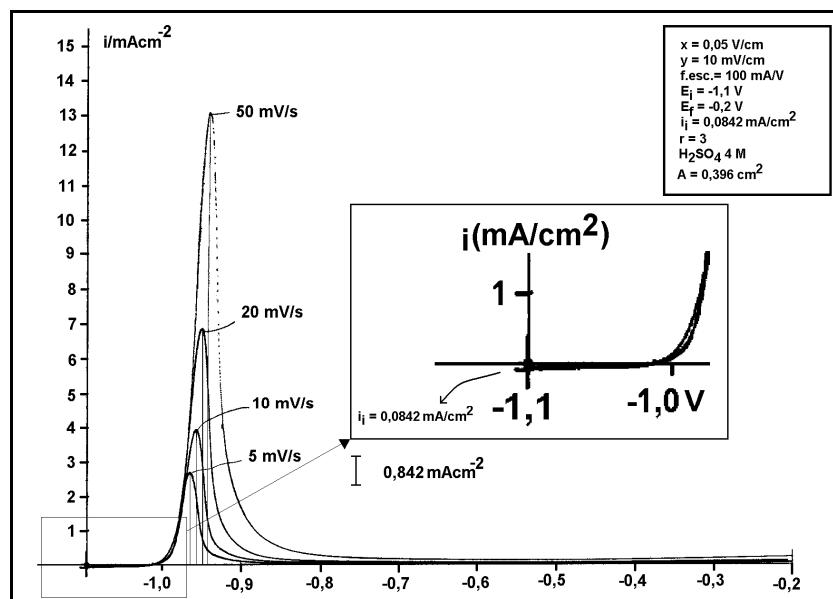
Conforme sabe-se da literatura [ROBINSON & STOKES, 1955] a concentração das espécies SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> livres em solução variam com a

concentração nominal da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $C^{\text{N}}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ . A variação destas espécies em solução poderia estar influenciando o processo de formação do  $\text{PbSO}_4$  também durante a aplicação das técnicas eletroquímicas sobre o Pb, por isto avaliou-se também a influência da concentração das soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em algumas medidas voltamétricas para este sistema  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

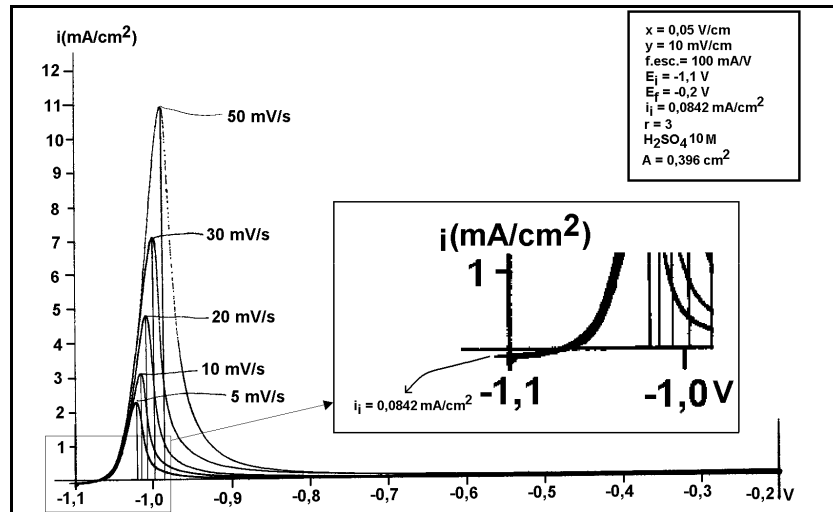
Os experimentos realizados nesta etapa do trabalho consistiam em realizar uma corrida voltamétrica de crescimento de  $\text{PbSO}_4$  em diferentes velocidades anódicas e alternando a concentração das soluções de trabalho e do eletrodo de referência ( $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/C^{\text{N}}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ).

As **FIGURAS 5.6** e **5.7** mostram voltametrias para o eletrodo  $\text{n}^0$  1 de chumbo em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 M e 10 M, respectivamente, nas mesmas condições iniciais de potencial e de densidade de corrente e com as mesmas velocidades de varredura de potencial. Observamos nestas figuras que os picos encontram-se deslocados no sentido de potenciais mais anódicos para a solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 M, com relação à solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 M.

Em um trabalho futuro deverá ser avaliado se este deslocamento de picos deve-se somente à diferença de polarização entre os sistemas, conforme discutido anteriormente, ou se também há a influência da variação de concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**FIGURA 5.6:** Medidas Voltamétricas para o eletrodo de trabalho Pb\* em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 M com velocidades de varredura  $v= 5, 10, 20$  e  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). Medidas realizadas sem o tratamento do eletrodo em solução NH<sub>4</sub>Ac saturada.  $E_i = -1,1$  Volts;  $i_i = 0,0842 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Varredura a partir de  $-1,3$  Volts até  $-1,1$  Volts a  $v= 200 \text{ mV.s}^{-1}$  não registrada.



**FIGURA 5.7:** Medidas Voltamétricas para o eletrodo de trabalho Pb\* em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 M com velocidades de varredura  $v= 5, 10, 20$  e  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . (ER=Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M). Medidas realizadas sem o tratamento do eletrodo em solução NH<sub>4</sub>Ac saturada.  $E_i = -1,1$  Volts;  $i_i = 0,0842 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Varredura a partir de  $-1,3$  Volts até  $-1,1$  Volts a  $v= 200 \text{ mV.s}^{-1}$  não registrada.

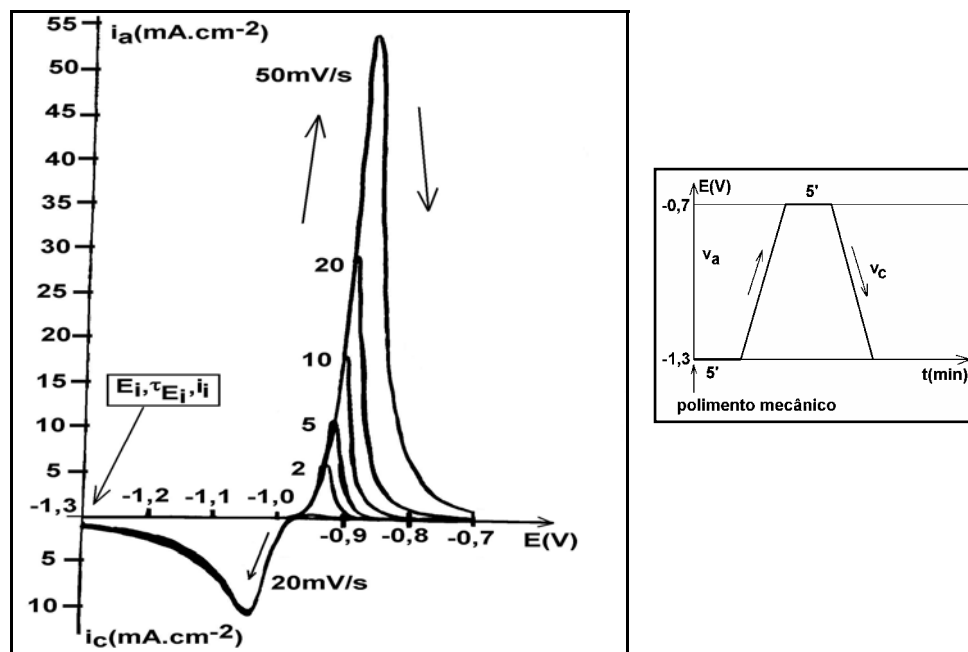
\* eletrodo n<sup>o</sup> 1, chumbo 1 (ver apêndice B)

A **FIGURA 5.8** mostra um conjunto de voltametrias de formação/redução de um filme de  $\text{PbSO}_4$  sobre a superfície de um eletrodo de trabalho (ET) de Pb puro em 4,6 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para diferentes velocidades de varredura anódica ( $v_a$ ), porém a uma mesma velocidade de varredura catódica ( $v_c$ ) de  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Esta figura apresenta voltametrias típicas de um ciclo partindo de um potencial inicial ( $E_i$ ) de -1,3 Volts e sempre a mesma densidade de corrente inicial ( $i_i$ ) (que é atingida em 5 minutos -  $\tau_{E_i}$  - mantendo o eletrodo de trabalho polarizado em  $E_i$  durante  $\tau_{E_i}$ ).

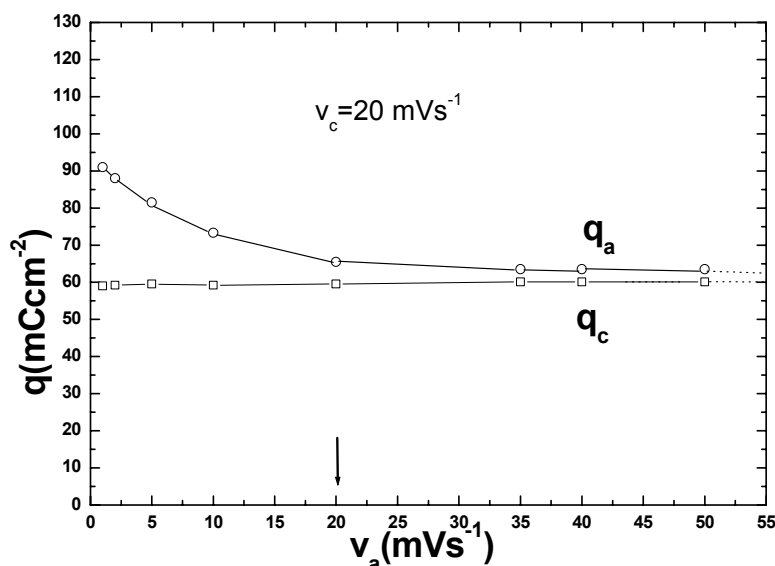
Observa-se, na curva anódica/catódica à  $20 \text{ mVs}^{-1}$  da **FIGURA 5.8**, que a densidade de carga anódica é muito maior que a catódica. Isto demonstra que somente parte do filme formado é recuperado. Uma parte, portanto, é perdida ou não se reduz voltametricamente.

Quando realizamos a formação anódica do filme a diferentes velocidades de varredura ( $v_a = 2, 5, 10, 20, 30$  e  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  até um potencial de inversão de varredura ( $E_\lambda$ ) de -0,7 Volts, onde o ET permanecia polarizado durante um tempo  $\tau_{E_\lambda}$ , até que a densidade de carga potencioestática em  $E_\lambda$  ( $q_{\text{pot},E_\lambda}$ ) atingisse um valor praticamente constante – procedimento já descrito no Capítulo 4), mas agora mantendo uma mesma velocidade de varredura catódica ( $v_c$ ) de  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para comparar a densidade de carga reduzida das diferentes velocidades e densidades de cargas anódicas, observamos que independente da quantidade de filme anódico formado será reduzido sempre uma mesma quantidade deste filme.

A partir daí podemos dizer que temos sempre uma mesma quantidade de filme contínuo aderido ao Pb que sofre redução voltamétrica. As densidades de cargas envolvidas neste processo de formação/redução do filme de  $\text{PbSO}_4$  estão apresentadas na **FIGURA 5.9** em função da  $v_a$  utilizada.



**FIGURA 5.8:** Conjunto de voltametrias de Pb puro em 4,6 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com diferentes velocidades de varredura anódica ( $v_a$ ) entre 2 mV.s<sup>-1</sup> a 50 mV.s<sup>-1</sup>, porém a uma mesma velocidade de varredura catódica ( $v_c$ ) de 20 mV.s<sup>-1</sup> e a programação voltamétrica utilizada.  $E_i = -1,3$  Volts,  $t_i = 5'$ ;  $v_a$  variáveis,  $v_c = 20$  mV.s<sup>-1</sup>;  $E_{\lambda,a} = -0,7$  Volts,  $t_{\lambda,a} = 5'$ ;  $E_{\lambda,c} = -1,3$  Volts. (ER: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M)



**FIGURA 5.9:** Densidades de cargas  $q_a$  e  $q_c$  correspondentes às voltametrias da **FIGURA 5.8** para ciclos de formação e redução do filme de PbSO<sub>4</sub> em diferentes  $v_a$  e mesmo  $v_c$ .  $E_i = -1,3$  Volts,  $t_i = 5'$ ;  $v_a$  variáveis,  $v_c = 20$  mV.s<sup>-1</sup>;  $E_{\lambda,c} = -1,3$  Volts ;  $E_{\lambda,a} = -0,7$  Volts,  $t_{\lambda,a} = 5'$ .



Podemos observar na **FIGURA 5.9** que, para  $v_a$  menor que  $v_c$ , temos uma densidade de carga anódica mais elevada, porém a densidade de carga catódica, para  $v_c$  (sempre a mesma) a diferentes  $v_a$  de crescimento, é praticamente sempre a mesma.

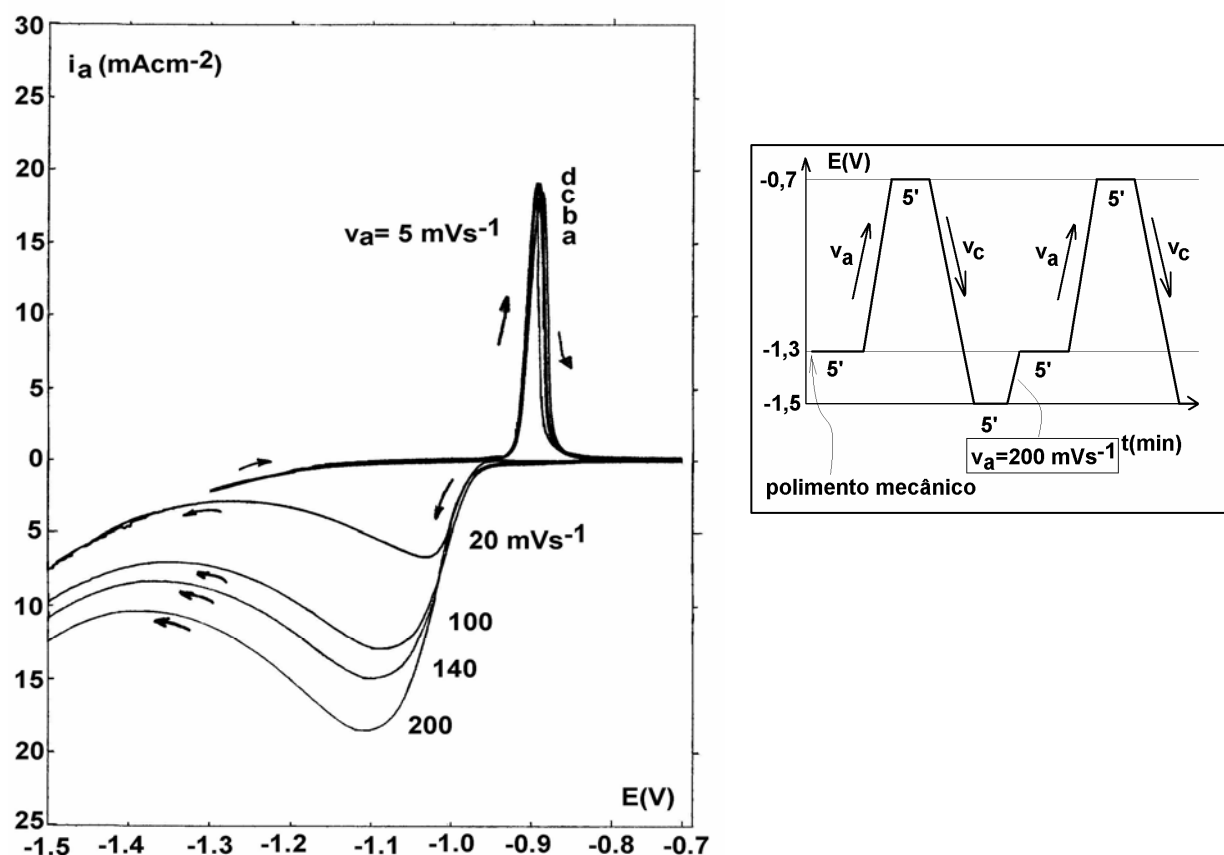
Apesar da **FIGURA 5.9** mostrar que tanto a  $q_a$  quanto a  $q_c$  tendem a um valor constante para altas  $v_a$ , estas apresentam uma diferença de densidades de carga que deve estar relacionada à reativação do filme de  $\text{PbSO}_4$ . Conforme discutido no Capítulo 4, foram observados fenômenos de reativação do filme durante a varredura catódica, após o pico de formação e antes do pico de redução voltamétricos. Este fenômeno era eliminado ou minimizado quando se mantinha o eletrodo tempo suficiente sobre polarização em  $E_\lambda$ . Esta polarização era mantida até ser observada densidade de carga constante,  $q_{\text{pot}, E_\lambda}$ . Só então a varredura catódica era realizada. Mesmo variando a velocidade de varredura anódica  $v_a$ , mantendo sempre a mesma velocidade de varredura catódica  $v_c$  se observava este comportamento de reativação.

Para baixas  $v_a$  a diferença de densidades de carga deve estar relacionada a uma quantidade de filme formado e que não é reduzível através da voltametria catódica (que somente reduz a porção contínua do filme de  $\text{PbSO}_4$  aderida ao Pb, que é sempre a mesma). Este filme deve estar na forma dirupta e aderido por tensão superficial sobre o filme reduzível contínuo, e será discutido a seguir. Tampouco este filme sofre dissolução [D'ALKAINÉ & PRATTA, 2005], pois para o  $\text{PbSO}_4$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  este possui uma solubilidade da ordem de  $10^{-8}$  M [BODE, 1977]

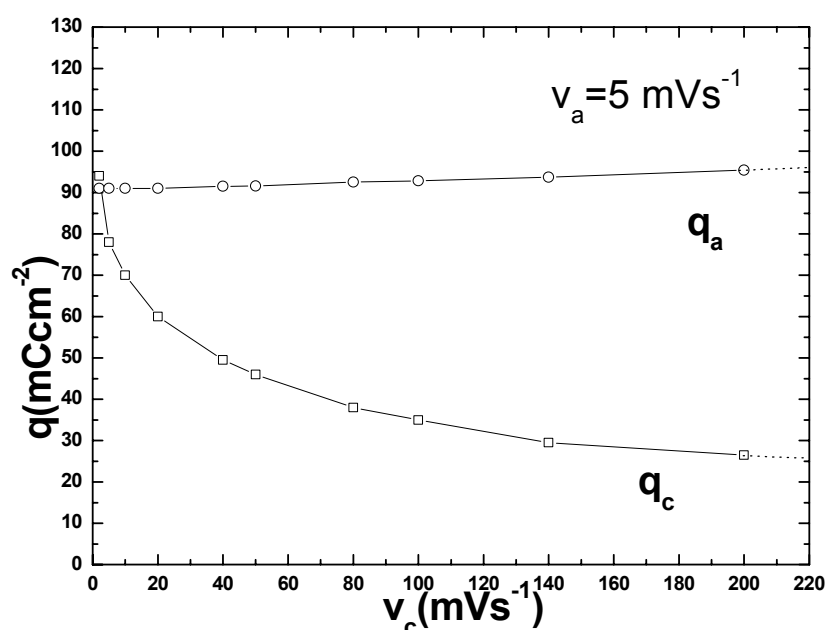
Temos então que apesar do rendimento do processo ( $R\% = (q_c/q_a + q_{\text{pot}, E_\lambda}) \times 100\%$ ) aumentar no sentido do aumento de  $v_a$ , não conseguimos atingir 100% devido à perdas relacionadas à reativação do filme.

A **FIGURA 5.10** apresenta voltametrias de formação e redução do filme de  $\text{PbSO}_4$  para a mesma  $v_a$  e diferentes  $v_c$ . Quando realizamos a

formação/redução do filme de  $\text{PbSO}_4$  nesta nova condição observamos outro comportamento.



**FIGURA 5.10:** Conjunto de voltametrias de Pb puro em 4,6 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com mesma velocidade de varredura anódica ( $v_a$ ) de  $5 \text{ mVs}^{-1}$ , porém a diferentes velocidades de varredura catódica ( $v_c$ ) entre  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  e  $200 \text{ mV.s}^{-1}$ .  $E_i = -1,3$  Volts,  $t_i = 5'$ ;  $E_{\lambda} = -0,7$ ,  $t_{\lambda,a} = 5'$ ; Volts e  $E_f = -1,5$  Volts. E a programação voltamétrica utilizada, ao lado. (ER:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M).



**FIGURA 5.11:** Densidades de cargas  $q_a$  e  $q_c$  correspondentes às voltametrias da **FIGURA 5.10** para ciclos de formação e redução do filme de  $\text{PbSO}_4$  em mesma  $v_a$  e diferentes  $v_c$ .  $E_i = -1,3$  Volts,  $t_i = 5'$ ;  $v_a = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $v_c$  variáveis;  $E_{\lambda,c} = -1,3$  Volts,  $t_{\lambda,c} = 5'$ ;  $E_{\lambda,a} = -0,7$  Volts,  $t_{\lambda,a} = 5'$ .

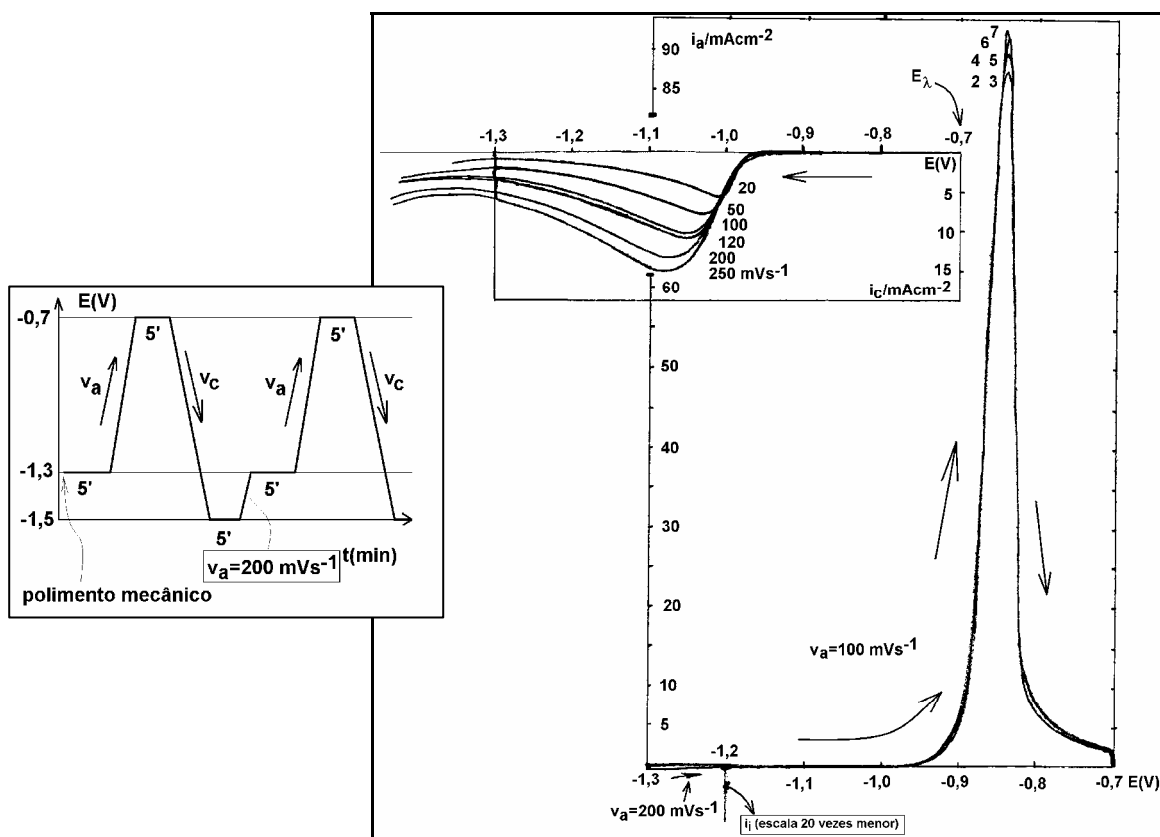
Na **FIGURA 5.11** podemos observar o comportamento das densidades de cargas envolvidas nos processos de formação/redução do  $\text{PbSO}_4$  das curvas da **FIGURA 5.10**.

Neste caso, a densidade de carga constante, é claro que é a  $q_a$ , porém agora é  $q_c$  que decresce com o aumento de  $v_c$ . Um dado importante é que para baixas  $v_c$ ,  $q_c$  tende ao mesmo valor constante de  $q_a$ . Isto está em concordância com os resultados mostrados nas **FIGURAS 5.8 e 5.9** quando  $v_c$  é constante,  $q_c$  também é constante e, neste caso,  $q_a$  tende ao mesmo valor constante de  $q_c$ . Este fato também foi observado por D'Alkaine e colaboradores sob condição galvanostática [D'ALKAINE, et al., 2006] [D'ALKAINE & FERNANDES, 2005]. A tendência a um valor constante de  $q_c$  para altas  $v_c$  de 25

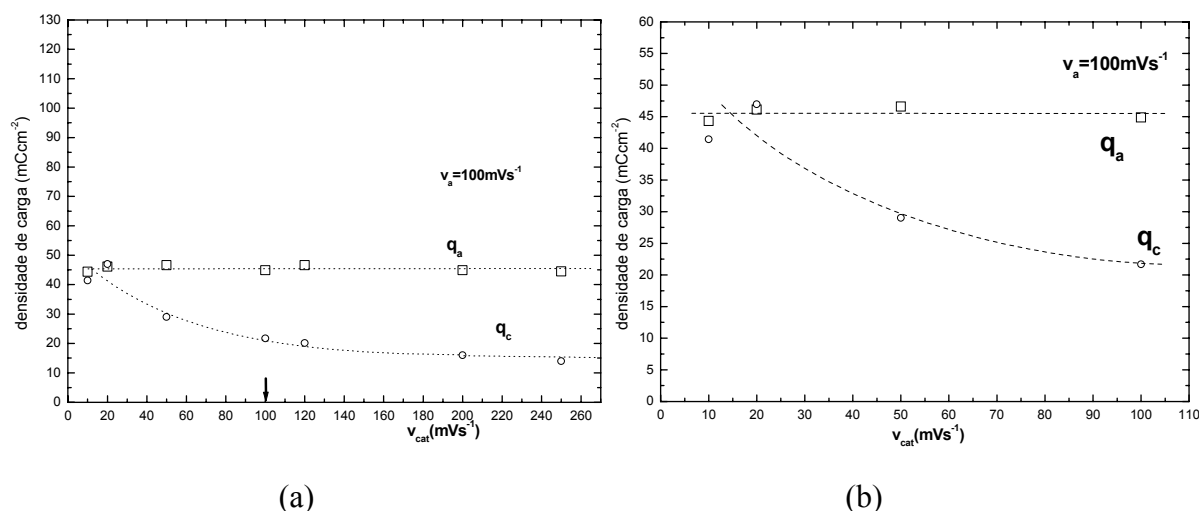
$\text{mC.cm}^{-2}$  é devido ao campo elétrico remanescente que estabiliza a estrutura do filme.

A diminuição de  $q_c$ , com o aumento de  $v_c$ , deve estar relacionada com a injeção de defeitos pontuais no filme que parece aumentar a ruptura.

Para uma condição de formação do filme para uma  $v_a$  maior que a anterior ( $v_a=100 \text{ mV.s}^{-1}$ ) observamos também que para velocidade de redução menores que a de formação praticamente não ocorre alteração do comportamento de dirupção do filme como descrito acima, para o caso de medidas voltamétricas. Isto pode ser observado na FIGURA 5.12 que mostra as curvas voltamétricas de formação a  $v_a=100 \text{ mV.s}^{-1}$  e de redução a diferentes  $v_c$  e na FIGURA 5.13 com as densidades de cargas envolvidas versus  $v_c$ .



**FIGURA 5.12:** Conjunto de voltametrias de Pb puro em 4,6 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com mesma velocidade de varredura anódica ( $v_a$ ) de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ , no quadro maior; porém a diferentes velocidades de varredura catódica ( $v_c$ ), entre  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  e  $250 \text{ mV.s}^{-1}$ , no quadro menor acima. E a programação voltamétrica utilizada, no quadro menor. A curva 1 de  $v_c=10 \text{ mV.s}^{-1}$  não foi registrada neste conjunto de voltametrias. (ER:  $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M).



**FIGURA 5.13:** (a) Densidades de cargas  $q_a$  e  $q_c$  correspondentes às voltametrias da FIGURA 5.12 para ciclos de formação e redução do filme de  $\text{PbSO}_4$  em mesma  $v_a$  e diferentes  $v_c$ .  $E_i = -1,3$  Volts,  $t_i = 5'$ ;  $v_a = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $v_c$  variáveis;  $E_{\lambda,c} = -1,3$  Volts,  $t_{\lambda,c} = 5'$ ;  $E_{\lambda,a} = -0,7$  Volts,  $t_{\lambda,a} = 5'$ . (b) Ampliação do início das curvas.

Que o processo de dissolução não é o responsável na perda de carga entre os processos anódicos e catódicos, se confirma pelo fato de que, mesmo após ter-se completado a etapa de redução do  $\text{PbSO}_4$  aderido a superfície do Pb, não se detecta nucleação do  $\text{PbSO}_4$  em uma segunda voltametria [SATO & OKAMOTO, 1981]. Isto só ocorre quando se espera um tempo razoavelmente maior, que só pode ser relacionado a tempos ligados a processos difusionais [D'ALKAINE & PRATTA, 2005].

#### 5.1.4 A DIRUPÇÃO DO FILME DE PASSIVAÇÃO DE $\text{PbSO}_4$ VOLTAMÉTRICO FORMADO SOBRE Pb EM MEIO DE $\text{H}_2\text{SO}_4$

Conforme já observado anteriormente no rendimento dos diferentes processos de formação do filme, notamos a perda de parte da densidade de carga de formação com relação à densidade de carga de redução do filme. As

densidades de cargas envolvidas neste processo foram apresentadas nas **FIGURAS 5.8 e 5.9**.

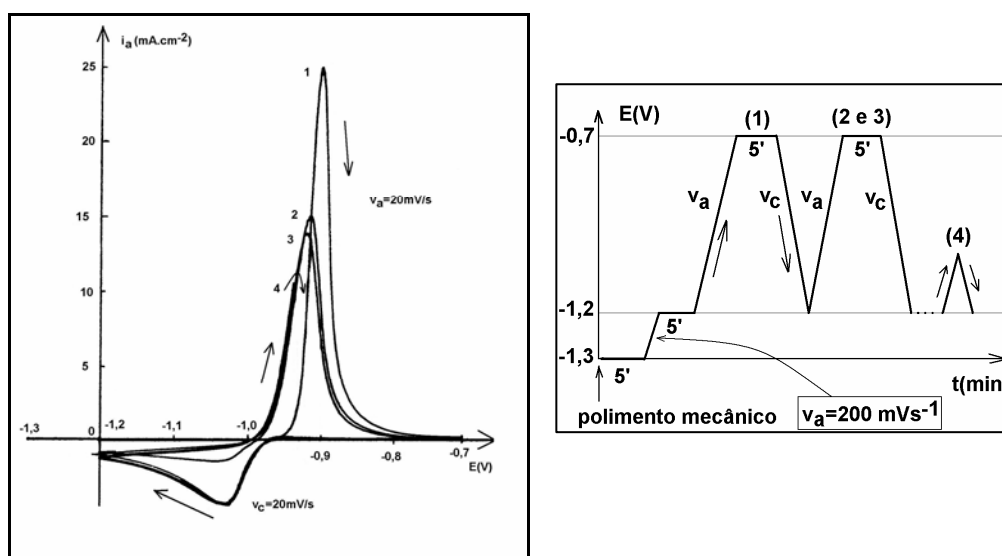
A densidade de carga perdida entre os processos de formação e redução do filme está relacionada com a dirupção do filme formado, quando o campo elétrico através do mesmo passa por zero, ou quando a densidade de corrente passa de anódica para catódica. Isto ocorre ao inverter a varredura da voltametria após o pico de formação do filme de  $\text{PbSO}_4$ , durante o processo de redução do filme. Esta dirupção que o filme sofre, reduz a sua espessura até o ponto em que o campo elétrico através do mesmo seja restabelecido e de modo que seja suficientemente forte para manter a estrutura da nova espessura do filme intacta e contínua.

A experiência já existente com filmes de passivação e a existência do conceito de eletroestrição em filmes de passivação, que explica fenômenos ligados ao pite e a transpassivação [D'ALKAINE & PRATTA, 2004(B)], levam à necessidade de considerar que a eliminação do campo elétrico através do filme; devem ir acompanhados de uma dirupção do filme formado, gerando pequenas partículas do mesmo, com a possibilidade destas ficarem retidas, sobre a superfície do filme, por forças ligadas à tensão superficial, conforme já discutido anteriormente. Este processo de dirupção deve ocorrer ao se passar de um potencial de crescimento para um potencial de redução do filme (pois se passará por uma região de potenciais de corrente zero), produzindo o desaparecimento da eletroestrição. Devido a isto, a permanência do eletrodo em um potencial catódico por um tempo suficiente, deveria assegurar a reativação da superfície. Este tempo estaria relacionado à difusão dos íons  $\text{Pb}^{2+}$ , produtos da dissolução das pequenas partículas de  $\text{PbSO}_4$  formadas na dirupção, até a superfície do eletrodo, e sua posterior redução, assegurando que as partículas desapareçam da superfície após esse tempo. Este tempo está discutido a seguir, no tema de recuperação do eletrodo.

Uma outra observação se refere ao fato de que para a mesma  $v_c$ , para distintas  $v_a$ , ou seja, para distintas densidades de cargas anódicas de formação do filme, ocorre como se sempre só se encontrássemos sobre a superfície metálica a mesma quantidade de filme realmente aderido recobrando o substrato. Isto significa, no modelo proposto de dirupção por perda da eletroestrição, que o filme rompe deixando sempre uma mesma quantidade de filme medida a partir da superfície do chumbo. Isto é um dado totalmente compatível com o modelo proposto, pois em toda interface sempre existe uma diferença de potencial interno definida para cada interface e, portanto, durante a ruptura do filme se chegará sempre a uma espessura na qual o campo elétrico no interior do resto do filme não dirupto seja suficiente para mantê-lo estável. É essa a parte do filme que é observada na redução voltamétrica como um pico.

A quantidade de  $PbSO_4$  dirupta, que não se reduz voltametricamente, permanece aderida por tensão superficial sobre a superfície do eletrodo de Pb. Estas partículas influenciam na formação de um novo filme de  $PbSO_4$  em uma voltametria seguinte. Isto estará sendo abordado nos temas a seguir durante a discussão dos respectivos resultados.

Na **FIGURA 5.14** temos processos cíclicos de formação/redução do filme de  $PbSO_4$  sobre Pb em  $H_2SO_4$  4,6 M. Para o primeiro ciclo foi feito um polimento prévio do ET, já o ciclos de 2 a 4 foram feitos na seqüência, sendo que este último teve inversão de sentido de varredura anódica antes de atingir o ponto alto do pico de formação do filme.



**FIGURA 5.14:** Voltametria anódico/catódica de Pb puro em 4,6 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$E_i = -1,2$  Volts.  $i_i = 0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  $E_\lambda = -0,7$  Volts por 5 minutos. Varredura catódica até um potencial de  $-1,2$  Volts para imediatamente reiniciar a varredura anódica. Curva 4 (a continuação das anteriores), mas com um  $E_\lambda$  na região de potenciais de nucleação.  $v_a$  e  $v_c = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E a programação voltamétrica utilizada, ao lado.

(ER:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M).

Para esta condição experimental, observamos também uma diferença de carga entre o filme anódico formado, que não é encontrada como filme catódico reduzido. Isto mostra que uma quantidade de filme formado não sofre redução via varredura catódica. Este filme não reduzível voltametricamente não deve estar incorporado ao restante do filme que sofre redução voltamétrica, conforme já observado anteriormente.

Observamos também uma redução da intensidade do pico de formação do filme com um pequeno deslocamento no sentido anódico de aproximadamente 25 mV.

A redução da intensidade do pico de formação com o número de ciclos é um comportamento característico de crescimento de um filme sobre uma superfície que já possui um pré-filme. Este é mais um indício da presença de partículas disruptas do filme de  $\text{PbSO}_4$  crescido na primeira voltametria que



não sofreu total dissolução redutiva. Na seqüência, o pico reduz ainda mais um pouco e em seguida, a inversão da varredura anódica de potencial não apresenta fenômenos de nucleação. Este comportamento de diminuição do pico de formação do filme indica uma diminuição da área real livre do eletrodo para o próximo crescimento do filme, devido às partículas diruptas do filme de  $\text{PbSO}_4$  possuírem também propriedades isolantes, impedindo assim a passagem de corrente através das mesmas para a formação do novo filme sobre elas.

Quando o  $\text{PbSO}_4$  dirupto é removido apenas parcialmente ou não é removido da superfície do eletrodo, o procedimento de inversão no sentido da varredura anódica antes do potencial de pico não permite observar fenômenos de nucleação.

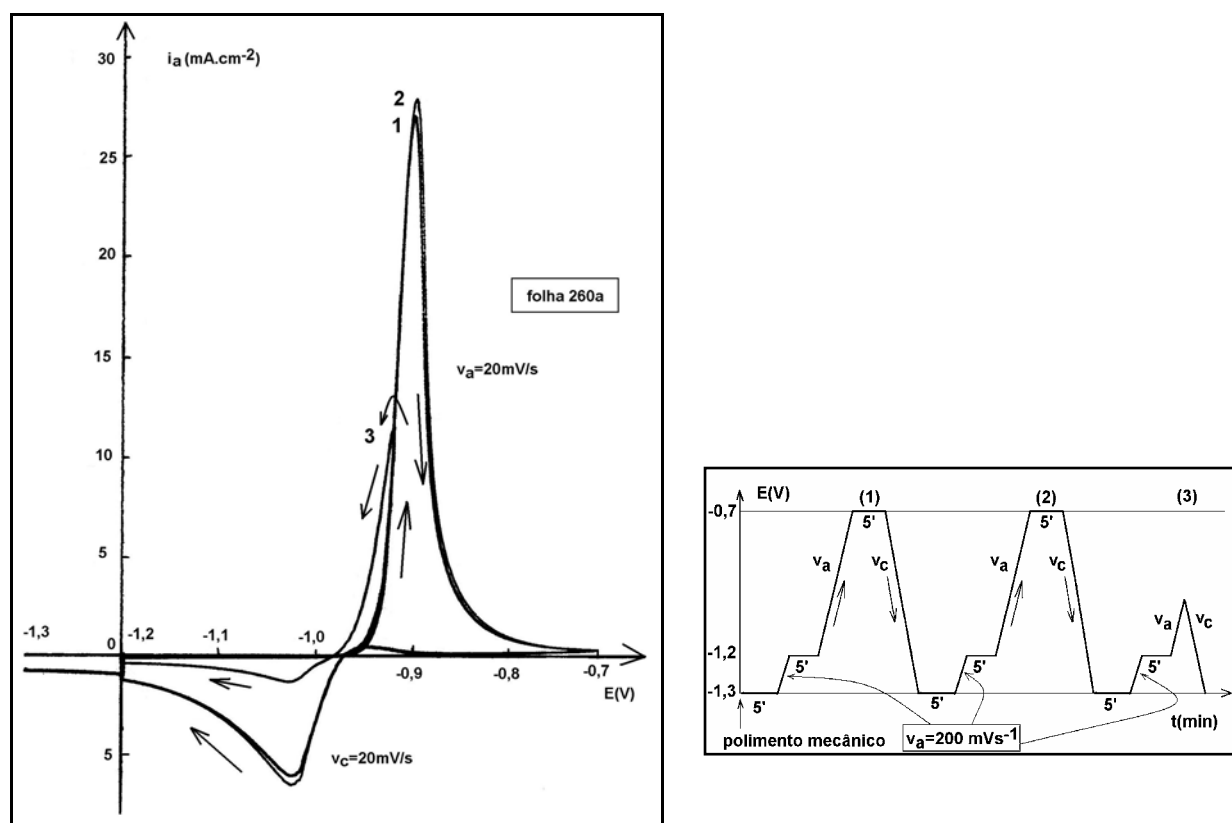
Devido à presença das partículas aderidas agindo não só como núcleos, mas também aumentando a área real dos eletrodos, o filme de  $\text{PbSO}_4$  cresce em regiões da superfície do eletrodo e também entre estas partículas, diminuindo os espaços vazios entre elas. A densidade de carga catódica de redução do filme formado sobre estas partículas diruptas até antes do pico de formação do filme apresenta um valor superior ao valor da densidade de carga do filme formado sobre a superfície livre do eletrodo até a região inversão de varredura antes do pico de formação do filme de  $\text{PbSO}_4$ . Isto ocorre, pois, toda a corrente que passa através do sistema, para a condição de crescimento de filme sobre as partículas diruptas é utilizada para a formação do filme contínuo de  $\text{PbSO}_4$ . Já para o caso do filme ser crescido sobre a superfície livre do eletrodo, parte da corrente é primeiramente consumida para o processo de nucleação. Só após o núcleo ter atingido um volume crítico é que toda corrente que passa através do sistema é utilizada para crescer o filme, de menor espessura.

Para esta condição, a superfície do eletrodo se encontra com partículas diruptas aderidas por tensão superficial. Estas partículas, durante o processo de formação do filme de  $\text{PbSO}_4$  atuam como núcleos 3 D do filme e

portanto o filme cresce sobre estas partículas disruptas sem apresentar fenômenos de nucleação. Nesta situação, a área do eletrodo já está aumentada por estas partículas aderidas e desta maneira não se observa o aumento da densidade de corrente na inversão da varredura de potencial, característica de nucleação de filme via técnica voltamétrica.

### **5.1.5 A RECUPERAÇÃO DO ELETRODO DE Pb APÓS A DIRRUPÇÃO DO FILME DE PbSO<sub>4</sub>**

Quando todo o filme disrupto de PbSO<sub>4</sub> é removido da superfície do eletrodo observamos fenômenos de nucleação na varredura de formação do filme de PbSO<sub>4</sub> seguinte, conforme podemos observar na **FIGURA 5.15**. Este fenômeno de nucleação é visualizado quando a varredura de potencial no sentido anódico é invertida antes do pico de formação do filme, para esta condição de remoção prévia do filme disrupto [AVACA, et al., 1990].



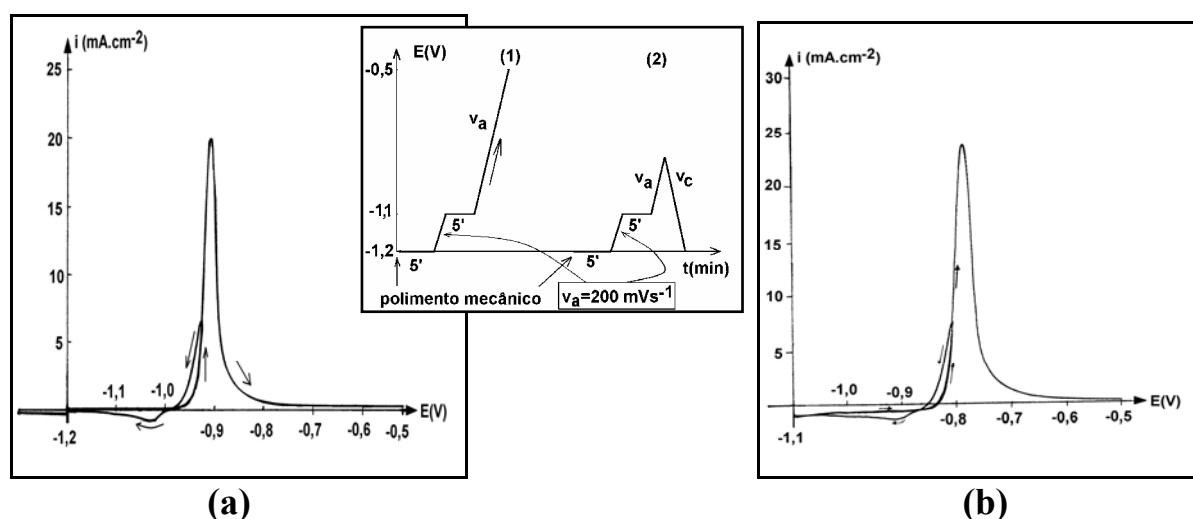
**FIGURA 5.15:** Voltametria anódica/catódica de Pb puro em 4,6 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $E_{\text{im}} = -1,3$  Volts,  $\tau_{\text{im}} = 5$  min.  $E_i = -1,2$  Volts.  $i_i = 0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  $E_\lambda = -0,92$  Volts para a curva 3.  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção da varredura para cada corrente. Para comparação, se tem colocado também toda a parte anódica das voltametrias. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E a programação voltamétrica utilizada, ao lado. (ER:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M).

Com este procedimento, uma nucleação apresentará densidade de corrente maior na inversão de varredura com relação à densidade de corrente no sentido da formação do filme, para um mesmo potencial. Isto ocorre, pois a formação de núcleos 3 D, em estágios iniciais, anteriores aos choques entre os mesmos, promove um aumento da área do eletrodo e, portanto, aumenta a passagem de corrente através do sistema [D'ALKAINE & PRATTA, 2005(A), (B)].

Os fenômenos de nucleação sempre serão observados quando não existir um pré-filme da fase a ser formada sobre o eletrodo, independente do

número de ciclos. A única condição é remover totalmente o filme tanto contínuo quanto as partículas disruptas do filme.

O tratamento superficial com uma solução saturada de acetato de amônio, a qual era mergulhado o ET por 10 segundos entre o polimento mecânico e a sua introdução na solução de trabalho, já polarizado catódico, foi realizado e não foram observadas alterações significativas para nosso experimento, conforme podemos observar nas voltametrias da **FIGURA 5.16**.



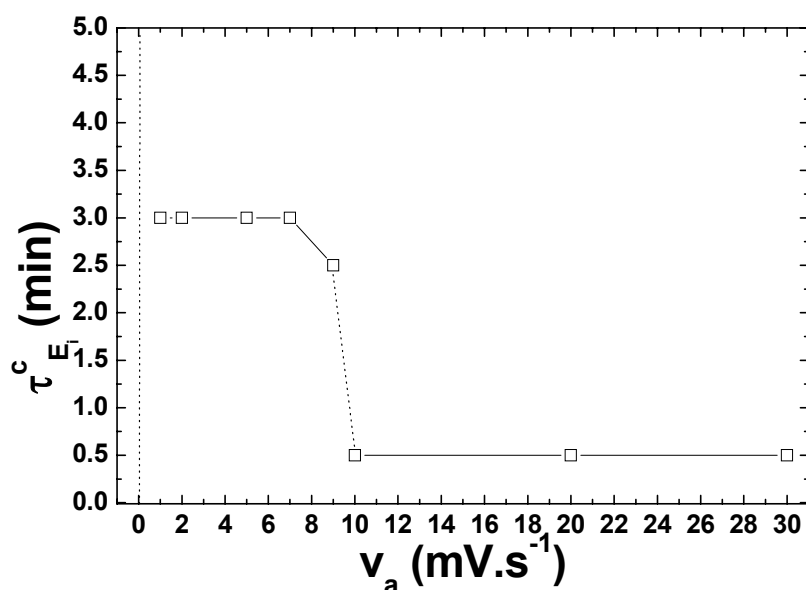
**FIGURA 5.16:**(a) Voltametria típica de Pb puro em 4,6 M  $H_2SO_4$  mostrando a existência de nucleação na formação do filme de  $PbSO_4$ . Pre-tratamento: polimento com lixa 600.  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $E_i = -1,2$  Volts. (b) Voltametria típica de Pb puro em 4,6 M  $H_2SO_4$  mostrando a existência de nucleação na formação do filme de  $PbSO_4$ . Pre-tratamento: polimento com lixa 600 seguido por imersão em acetato de amônio saturado.  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $E_i = -1,2$  Volts. E a programação voltamétrica utilizada, ao centro. (ER:  $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$  4,6 M).

Conforme já discutido anteriormente, a permanência do eletrodo em um potencial catódico por tempo suficiente assegura a reativação da superfície eletródica. Esta reativação da superfície do eletrodo pode ser comprovada quando, na seqüência do tratamento de reativação do eletrodo, se observam fenômenos de nucleação. Por isto, é importante avaliar qual é o tempo mínimo de espera necessário para assegurar o reaparecimento do fenômeno de nucleação, em uma segunda voltametria. Este tempo de espera, que chamaremos

de  $\tau_{E_i}^c$  (tempo crítico para o reaparecimento dos fenômenos de nucleação), a realizar-se num potencial suficientemente catódico para assegurar o processo mencionado, deve aumentar com o aumento da  $q_{a,t}$  do filme formado. Pelo contrário, se o fenômeno estivesse ligado à dissolução na direção da solução do filme formado, o não aparecimento de nucleação para baixos tempos de espera em  $E_i$  na voltametria seguinte, não teria nenhuma explicação.

Foi feita uma avaliação deste  $\tau_{E_i}^c$  para diferentes velocidades de varredura anódica do filme, como mostra a **FIGURA 5.17**. Nesta figura se observam os  $\tau_{E_i}^c$  experimentais para filmes crescidos a distintas  $v_a$ , de forma tal a apresentar distintas  $q_{a,t}$ , em função da  $v_a$ . Em todos os casos se esperou potenciostaticamente 5 minutos em  $E_\lambda$  (-0,7 Volts) antes de iniciar-se a varredura catódica, mas se teve o cuidado de que a carga passada nesse potencial (no máximo de  $7,6 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) fosse sempre muito menor que a carga voltamétrica anódica. Ainda nessa figura se observa, como era de se esperar, a partir da idéia da dirupção do filme prévia à redução, por perda da eletroestrição, um aumento de  $\tau_{E_i}^c$  com a diminuição da  $v_a$  e por tanto, com o aumento da quantidade de filme envolvido. Este aumento significa um aumento da quantidade de filme dirupto e por tanto, um aumento do  $\tau_{E_i}^c$ , para assegurar que todo o  $\text{Pb}^{2+}$  do filme dirupto possa sofrer o processo de dissolução, seguido de sua redução na superfície do eletrodo. Este aumento é totalmente incompatível com a explicação de que a perda é devida à dissolução.

Este tempo crítico de nucleação,  $\tau_{E_i}^c$ , é influenciado pela varredura anódica anterior e conseqüentemente pela quantidade de filme que necessita ser reduzido para se restabelecer as condições de nucleação.



**FIGURA 5.17:** Tempo crítico para o reaparecimento dos fenômenos de nucleação em um potencial suficientemente catódico  $E_i$  ( $\tau_{E_i}^c$ ) para se detectar nucleação na voltametria subsequente, versus a velocidade de varredura anódica ( $v_a$ ), para o crescimento anterior do filme de passivação de  $\text{PbSO}_4$  sobre  $\text{Pb}$  em 4,6 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $v_c=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (ER:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M).

Na **FIGURA 5.17** observamos ainda que para baixas  $v_a$  o  $\tau_{E_i}^c$  possui um valor de 3 minutos, já para altas  $v_a$  o valor de  $\tau_{E_i}^c$  é 6 vezes menor, ou seja 0,5 minutos. O formato desta curva sugere uma mudança de comportamento no processo a partir de  $v_a=10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Para baixas velocidades de varredura anódica, o filme cresce durante mais tempo de maneira que este sofre vários processos de crescimento e ruptura e por isto rompe uma maior porção. Desta maneira forma-se uma maior quantidade de partículas disruptas do filme de  $\text{PbSO}_4$  e por isto é necessário mais tempo até que todas as partículas sofram dissolução/redução. Para altas velocidades, já a partir de  $v_a=10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a espessura do filme formado é menor e por isto também ocorre uma menor ruptura. Com menos partículas disruptas, o tempo necessário para a dissolução das mesmas é menor.

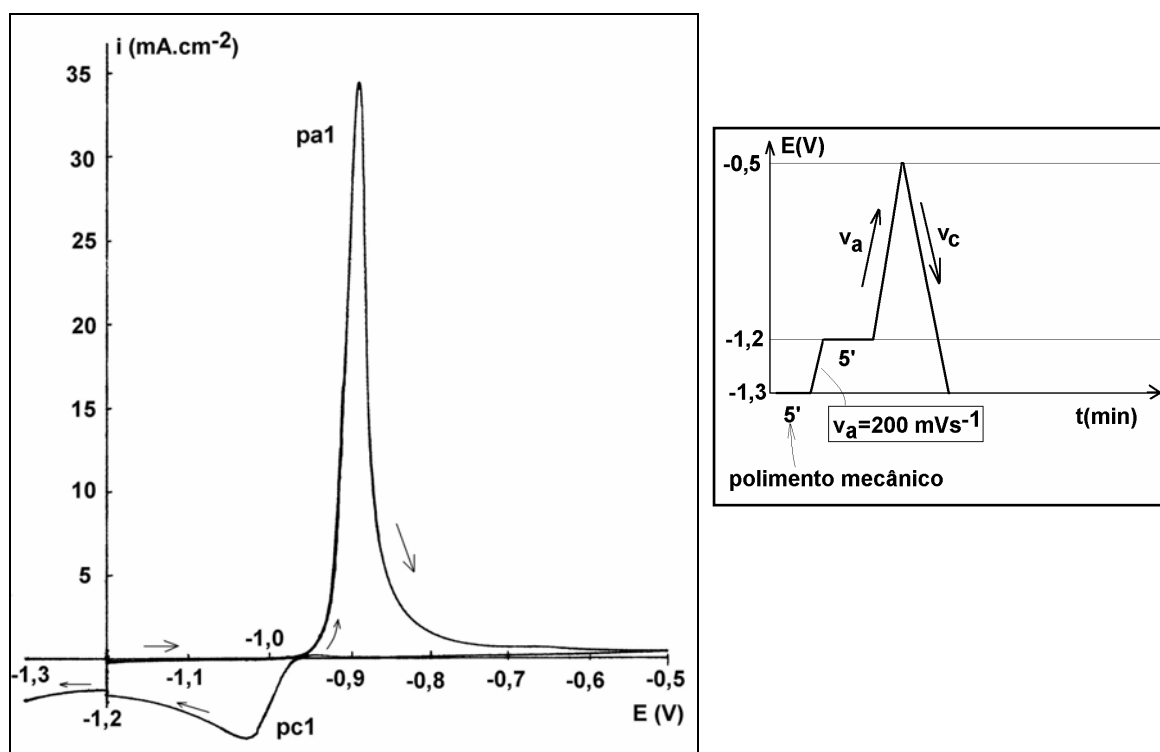
## 5.1.6 RESULTADOS PARA LIGAS DE CHUMBO

### Liga Pb/Sn/Ca/Ag

Da mesma forma tem que se tem utilizado técnicas fundamentalmente eletroquímicas para se estudar os processos de ruptura e nucleação do filme de passivação de  $\text{PbSO}_4$  em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para eletrodos de chumbo puro, também se utilizou uma liga Pb/Ca/Sn/Ag como continuação do estudo para Pb puro. A escolha desta liga está no fato desta ser amplamente utilizada na confecção de grades de baterias chumbo-ácido e tampouco a compreensão destes fenômenos e mecanismos está completa.

Para o caso da liga Pb/Sn/Ca/Ag os pré-tratamentos utilizados são os mesmos descritos para os eletrodos de Pb puro e tampouco alteram os resultados de maneira qualitativa.

Na **FIGURA 5.18** se podem observar, para o estudo sobre dirupção do filme, os distintos processos durante uma varredura anódico/catódica a partir do potencial  $E_i$  de -1,2 Volts, com uma  $i_i$  de  $0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$ , agora para uma liga Pb/Sn/Ca/Ag. O primeiro pico anódico (pa1) corresponde, segundo a literatura [AVACA, et al., 1990], à formação de um filme de  $\text{PbSO}_4$ . Na varredura de volta, catódica, se observa primeiro um pico de reativação anódico, um pico de redução do filme de  $\text{PbSO}_4$  (pc1) e finalmente, o incremento da corrente devido à reação de desprendimento de hidrogênio.



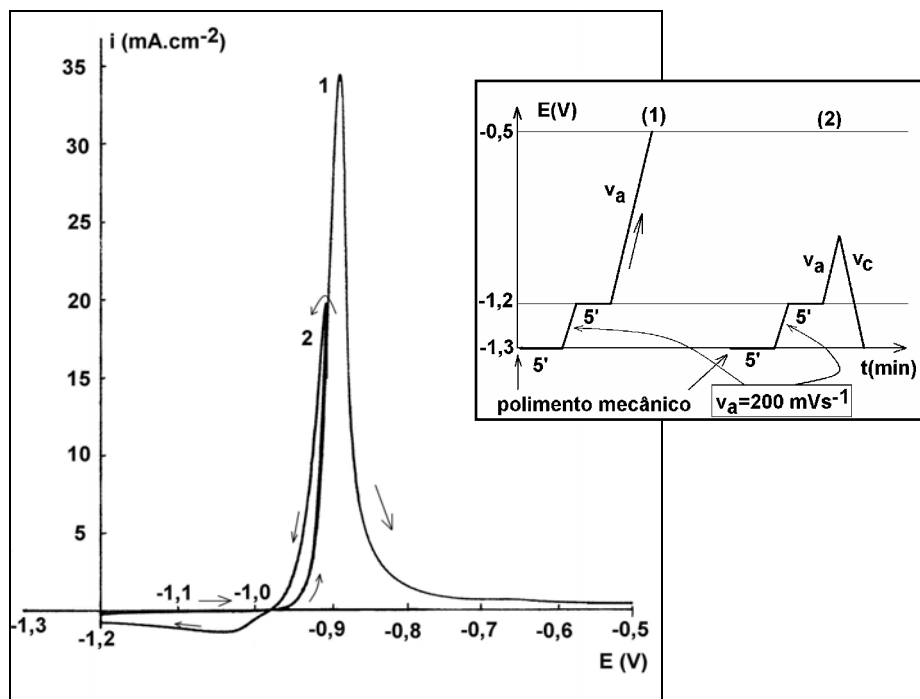
**FIGURA 5.18:** Voltametria anódica/catódica de uma liga de Pb/Ca/Sn/Ag em 4,6 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $E_i = -1,2$  Volts.  $i_i = 0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  $E_\lambda = -0,5$  Volts.  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção da varredura para cada corrente. Pretratamento: polimento com lixa 600. E a programação voltamétrica utilizada, ao lado. (ER:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M).

Observa-se que de todo o filme formado para esta velocidade de varredura só se recupera na redução um 47% (carga total do pico anódico  $q_{a1}(t)$  de  $77,0 \text{ mC.cm}^{-2}$  e carga total do pico catódico  $q_{c1}(t)$  de  $36,0 \text{ mC.cm}^{-2}$ ). Dado que a solubilidade [BODE, 1977] do  $\text{PbSO}_4$  na solução de estudo é de  $1,22 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ , a diferença encontrada não pode ser devida à dissolução do filme durante o intervalo que vai de sua formação até sua dissolução (como máximo de 70 segundos, o que significaria uma corrente de dissolução da ordem de  $0,59 \text{ mA.cm}^{-2}$ , não compatível com essa solubilidade). Isto nos tem levado a considerar que, como no caso de outros filmes de passivação [D'ALKAINE, 2002], durante o crescimento do filme, a presença do campo elétrico gerando uma força de eletrostrição [SATO & OKAMOTO, 1981] estabiliza o mesmo. Mas quando se vai proceder a sua redução, o campo elétrico deve passar por



zero e nesse momento (ou um pouco antes), o filme fica desestabilizado, ocorrendo uma dirupção do mesmo em pequenas partículas. Estas não seriam facilmente reduzíveis senão via dissolução/precipitação reductiva. Por isso é que, como em muitos outros casos de redução de filmes de passivação, a carga total do pico de redução é só uma fração da carga total do pico de formação do filme.

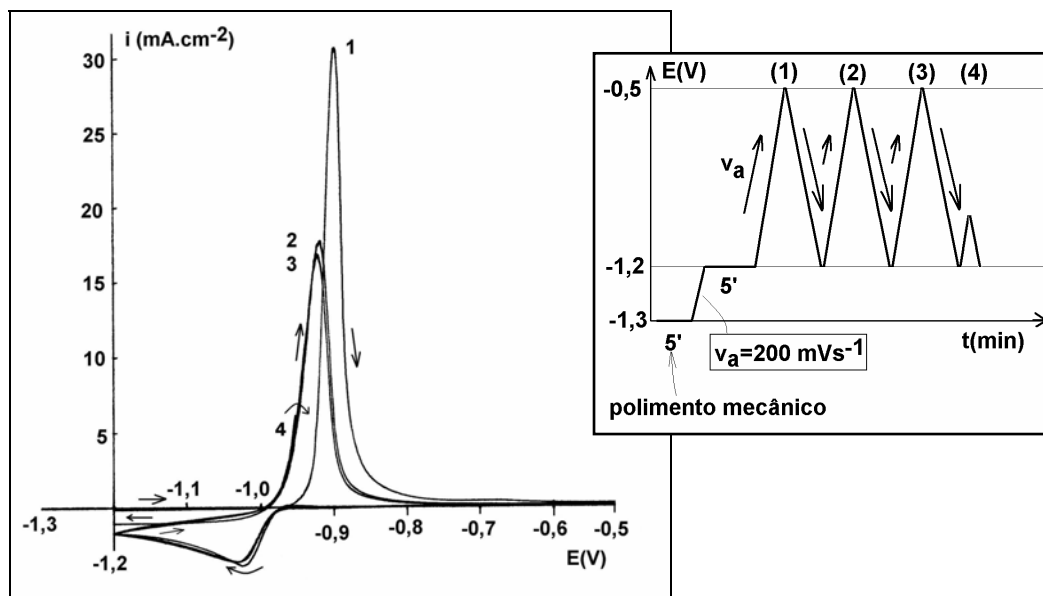
Para o estudo de nucleação, a **FIGURA 5.19** prova, utilizando o método previamente descrito para o Pb puro, que na primeira formação do filme de  $\text{PbSO}_4$  também existe nucleação para o caso da liga Pb/Sn/Ca/Ag. Observa-se que, para a experiência 2 desta figura, a volta ocorre por cima. Para comparação, se tem colocado também toda a parte anódica de uma voltametria (curva 1). Cabe destacar, como era de se esperar, que no caso da curva 2, na varredura de volta, o filme detectado pela redução é menor que no caso de uma varredura completa ( $q_{c1}(t)$  de  $10,0 \text{ mC.cm}^{-2}$  contra uma densidade de carga de crescimento anódico, com um  $E_\lambda$  de  $-0,92 \text{ Volts}$ , de  $36,0 \text{ mC.cm}^{-2}$ ). Isto dá uma taxa de recuperação de  $33,5\%$ , o que mostra que mesmo nestas condições temos o processo de dirupção. Cabe ainda destacar que a adição ao pre-tratamento da imersão em acetato de amônio não modifica, como seria de se esperar, o aparecimento da nucleação.



**FIGURA 5.19:** Voltametria anódica/catódica de uma liga de Pb/Ca/Sn/Ag em 4,6 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $E_i = -1,2$  Volts.  $i_i = 0,025 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .  $E_\lambda = -0,92$  Volts para a curva 2.  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção da varredura para cada corrente. Para comparação, se tem colocado também toda a parte anódica de uma voltametria (curva 1). Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E a programação voltamétrica utilizada, ao lado. (ER:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M).

Na **FIGURA 5.20** se apresentam três experiências sucessivas de voltametrias com  $E_\lambda$  de -0,5 Volts (voltametria cíclica) onde fica claro que após a formação do primeiro filme (curva 1), tendo tido lugar o processo voltamétrico de redução, é necessário reconstruir só parte do filme (curvas 2 e 3) na voltametria anódica seguinte. Nestas experiências se constata que as cargas anódicas necessárias para estes novos crescimentos são menores que as da primeira voltametria ( $q_{a1}(t,1)$  de  $57,5 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , contra  $q_{a1}(t,2/3)$  de  $44,0 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  e sempre com uma  $q_{c1}(t)$  de  $27,0 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Isto pode ser facilmente explicado pela remanescência das partículas do filme dirupto sobre a superfície metálica. Que isto é assim fica demonstrado pela curva 4, onde a inversão da varredura na zona de detecção da nucleação não dá lugar à curva característica da mesma. Isto mostra que a presença das partículas de  $\text{PbSO}_4$  diruptas na superfície do

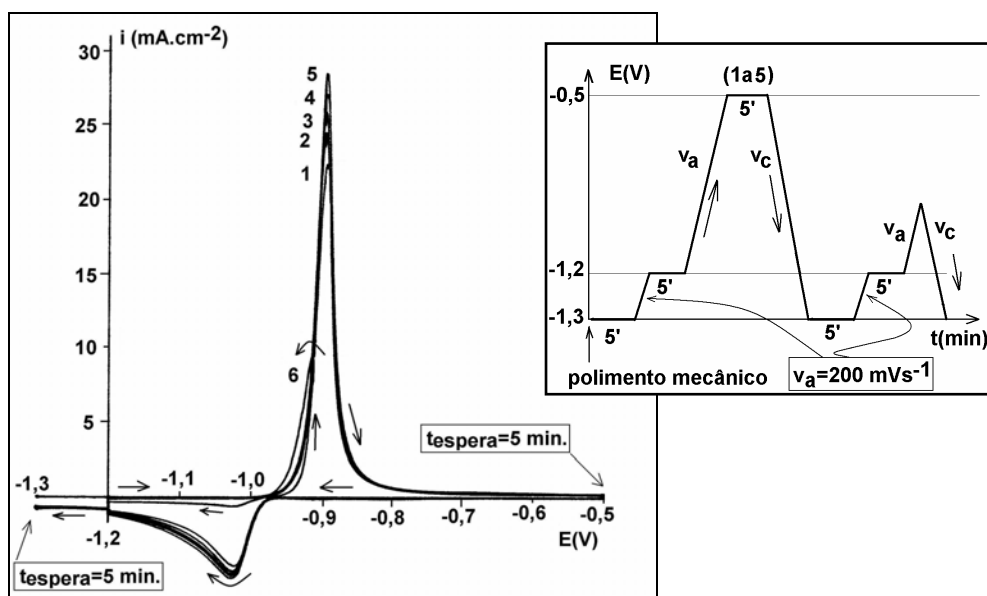
eletrodo, facilitam o crescimento do  $\text{PbSO}_4$  sem nucleação. Esta situação, tanto das curvas 1, 2 e 3, quanto da curva 4, não é modificada se, prévio às voltametrias, o eletrodo é submetido ao pre-tratamento com acetato de amônio.



**FIGURA 5.20:** Voltametrias cíclicas (curvas 1, 2 e 3) anódico/catódica de uma liga de Pb/Ca/Sn/Ag em 4,6 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $E_i = -1,2$  Volts.  $i_i = 0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  $E_\lambda = -0,5$  Volts. Curva 4 (a continuação das anteriores) com  $E_\lambda$  de  $-0,96$  Volts.  $v_a$  e  $v_c = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção das varreduras para cada corrente. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E a programação voltamétrica utilizada, ao lado. (ER: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M).

Para demonstrar que a redução de carga anódica após a primeira voltametria desta figura é o resultado da remanescência das partículas do filme disrupto, e dado que uma forma de se eliminar as partículas disruptas de  $\text{PbSO}_4$  da superfície do eletrodo poderia ser submetê-lo a uma razoável evolução gasosa. Na **FIGURA 5.21** se apresentam sucessivas varreduras anódico/catódicas (curvas 1 a 5), mas mediadas pela permanência do eletrodo em um potencial suficientemente negativo ( $E$  de  $-1,3$  Volts) para gerar uma boa evolução de hidrogênio, que elimine as partículas de  $\text{PbSO}_4$ . Nestes casos se constata que novamente em cada varredura anódica (a diferença da **FIGURA 5.20**) cresce sempre praticamente a mesma quantidade de filme no pico a1 que na primeira

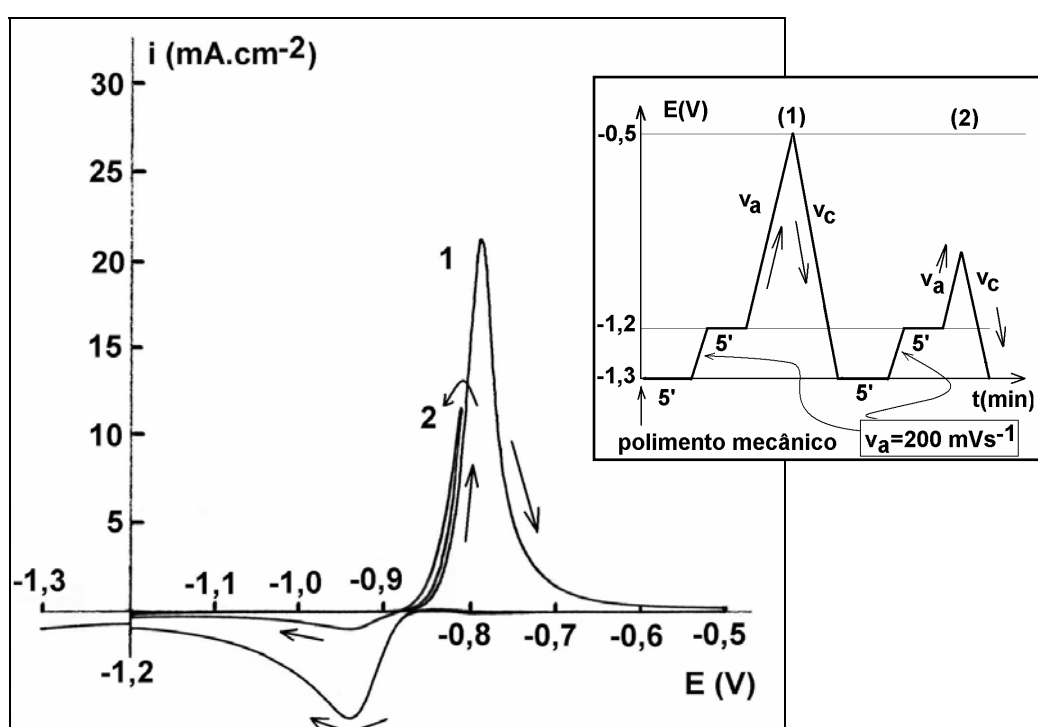
varredura, com um pequeno aumento a medida que se evolui o número das varreduras (dentro do erro experimental compatível com eletrodos sólidos e de chumbo, e tendo em conta que podem produzir-se pequenas variações de área pelo processo de formação e eliminação do filme de  $\text{PbSO}_4$  da superfície do eletrodo). Por outro lado, na curva 6 da **FIGURA 5.21** se observa o resultado de inverter a varredura anódica na zona de detecção da nucleação, após a eliminação das partículas de  $\text{PbSO}_4$  dirupto via a evolução de hidrogênio. A volta por cima mostra que, como era de se esperar, a eliminação pela evolução gasosa das partículas de  $\text{PbSO}_4$  diruptas, faz reaparecer o fenómeno da nucleação. Estas experiências parecem, portanto, confirmar o modelo descrito de interpretação dos resultados.



**FIGURA 5.21:** Voltametrias cíclicas (curvas de 1 a 5) anódico/catódicas sucessivas de uma liga de Pb/Ca/Sn/Ag em 4,6 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $E_i = -1,2$  Volts.  $i_i = 0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  $E_\lambda = -0,5$  Volts. Entre cada varredura anódico/catódica se varreu até um potencial de -1,3 Volts onde se esperou durante 5 minutos sob razoável evolução de hidrogênio. Curva 6 (a continuação das anteriores, e tendo também procedido a provocar a evolução de hidrogênio previamente), mas com um  $E_\lambda$  de -0,91 Volts.  $v_a$  e  $v_c = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E a programação voltamétrica utilizada, ao lado. (ER:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M).

Cabe destacar neste caso da **FIGURA 5.21** que, sua repetição, mas precedida com um pre-tratamento que inclua o mergulhamento em acetato de amônio, tampouco modifica a figura em nenhum de seus aspectos.

Se um eletrodo, após polimento e pre-tratamento com acetato de amônio, é envelhecido em  $E_\lambda$  de -0,5 Volts, quando logo é submetido à evolução de hidrogênio, mas a -1,3 Volts (contra previamente -1,2 Volts) e durante 10 minutos (contra previamente 5 minutos), na seguinte varredura anódica é possível observar-se nucleação. Isto pode ser observado na **FIGURA 5.22**.



**FIGURA 5.22:** Voltametria anódico/catódica (curvas 1) de uma liga de Pb/Ca/Sn/Ag em 4,6 M de  $H_2SO_4$ .  $E_i = -1,2$  Volts.  $i_i = 0,025$   $mA \cdot cm^{-2}$ .  $E_\lambda = -0,5$  Volts por 5 minutos. Varredura catódica até um potencial de -1,3 Volts onde se esperou durante 10 minutos sob razoável evolução de hidrogênio. Curva 2 (a continuação da anterior), mas com um  $E_\lambda$  de -0,82 Volts.  $v = 20$   $mV \cdot s^{-1}$ . As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600 seguido de mergulhamento em acetato de amônio. E a programação voltamétrica utilizada, ao lado. (ER:  $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$  4,6 M).

Este último resultado mostra então que a capacidade de dissolver e/ou reduzir-se de um filme de passivação pode depender do estado inicial da superfície do metal gerado por um dado pre-tratamento. Mostra também que, técnicas de dissolução química dos óxidos crescidos sobre a superfície de um metal, podem contribuir para estabilizar os filmes formados.

Todos estes resultados, observados até aqui, para eletrodos de Pb puro não sofrem alterações quando comparados com eletrodos de uma liga Pb/Ca/Sn/Ag e tampouco quando a superfície dos eletrodos sofre imersão em acetato de amônio logo após o polimento e imediatamente anterior a sua imersão na solução de trabalho, já sob polarização, conforme descrito no Capítulo 4 onde estão descritos os Materiais e Métodos utilizados neste estudo.

### **5.1.7 O MODELO DE FORMAÇÃO/REDUÇÃO/ DISSOLUÇÃO REDUTIVA PARA O SISTEMA Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Com base nos resultados eletroquímicos observados, se propoe um modelo de formação do filme de PbSO<sub>4</sub> via nucleação que deve ocorrer até aproximadamente a meia altura do pico voltamétrico anódico. A partir daí os núcleos estariam se colapsando dando início ao crescimento de um filme plano contínuo sobre o eletrodo.

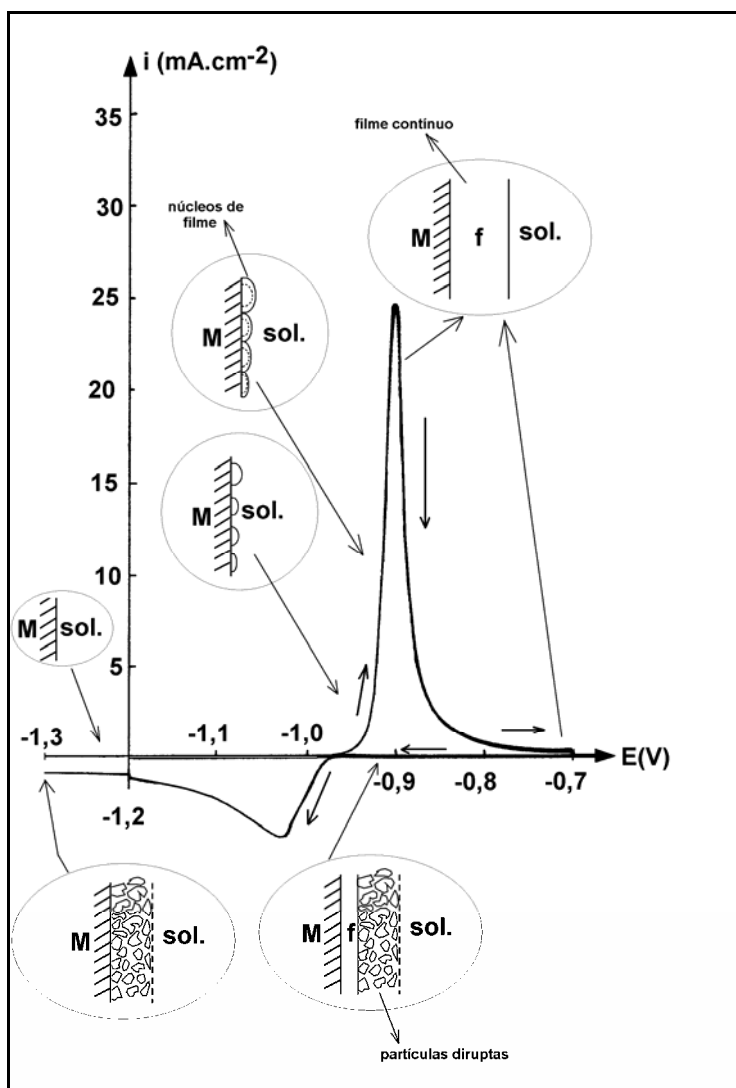
Durante o processo de redução, o filme contínuo sofre processo de dirupção na sua parte externa. A parte do filme interna à dirupção se mantém contínua e sobre a influencia do campo elétrico através deste filme. Esta porção contínua é sempre a mesma e depende da caracterisitcas do metal do eletrodo [D'ALKAINE, et al., 2007].

A porção do filme que sofreu dirupção pode agora sofrer recristalização devido ao tamanho reduzido de suas partículas. A quantidade

destas partículas dependerá da espessura do filme formado, que também influenciará a espessura da porção do filme que sofrerá dirupção.

Estas partículas recristalizadas do filme dirupto ficam aderidas sobre o eletrodo através de tensão superficial e são eliminadas após sofrerem dissolução redutiva, conforme já discutido anteriormente.

Também já foi mostrado que somente após a eliminação destas partículas do filme dirupto se obtém a recuperação do eletrodo. Tudo isto está esquematizado na **FIGURA 5.23**.



**FIGURA 5.23:** Modelo de formação/redução/dissolução redutiva para o sistema  $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  proposto com base em resultados voltamétricos.

### 5.1.8 CONCLUSÕES PARCIAIS PARA O SISTEMA Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Com base na discussão dos resultados apresentados podemos concluir que para sistema Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em circuito aberto o potencial de imersão ou o de repouso não dependem dos defeitos que o polimento imprime sobre a superfície do eletrodo. Podemos dizer também que, ainda em condição de circuito aberto que, as  $C_{H_2SO_4}^N$ , de  $C_{HSO_4^-}$  e de  $C_{SO_4^{2-}}$  influenciam a quantidade de filme que recobre a superfície do chumbo. A velocidade com que isto ocorre deverá ser investigada em trabalhos futuros. Tampouco a utilização de chumbo puro ou uma liga Pb/Sn/Ca/Ag alteram os resultados uma vez que todos os pontos coincidem dentro do erro experimental, comum para este tipo de eletrodo.

Observando os resultados voltamétricos de inversão da varredura anódica antes do pico de formação do filme para detectar fenômenos de nucleação, da espera em potenciais catódicos com evolução de hidrogênio na superfície do eletrodo para a ocorrência de mecanismos de crescimento/redução/dissolução redutiva, de voltametrias com diferentes  $v_a$  a  $v_c$  constante e o inverso, foi possível propor um modelo de formação do filme de passivação de PbSO<sub>4</sub> com dirupção de parte deste (sob algumas condições experimentais). Este modelo consiste em uma porção externa do filme formada por partículas diruptas. Estas partículas são reduzidas via processo de dissolução redutiva, mais lento, pois elas estão aderidas ao eletrodo somente por forças de tensão superficial. Neste caso, o potencial aplicado ao eletrodo não afeta esta porção do filme. Com este modelo proposto é possível explicar porque os processos de recarga de eletrodos são mais lentos que a descarga; ou porque durante a voltametria, as cargas de formação são sempre maiores que as de redução; com exceção de quando as primeiras se tornam tão pequenas quanto às



segundas. A outra parte, mais interna do filme, é contínua e pode sofrer redução diretamente através de reações de estado sólido (porque independente da  $v_a$  ou  $v_c$ , sempre se observa uma mesma quantidade desta porção do filme). Esta porção corresponde ao pico de redução voltamétrico.

O processo de ciclagem do eletrodo, com análise do pico de redução do  $PbSO_4$ , promove um aumento da área eletródica que não passa de 1,5 vezes. A análise do pico anódico de formação do  $PbSO_4$  nos levou a propor um processo de aumento da área eletródica (concordando com a análise do pico catódico). E este aumento da área estaria desaparecendo durante o crescimento do filme, durante o ciclo voltamétrico seguinte.

Uma provável injeção de hidrogênio na forma atômica estaria sendo introduzida na rede metálica do chumbo, na ciclagem do eletrodo, durante o processo de dissolução redutiva. Esta injeção estaria provocando um aumento da reatividade do chumbo fazendo com que crescesse cada vez mais filme. Esta introdução de hidrogênio na rede metálica estaria atingindo a sua saturação após certo número de ciclos realizados. Por isto tanto a curva voltamétrica como as densidades de carga envolvidas tendem a estabilizar após esta saturação da rede metálica.

O método voltamétrico permite determinar fenômenos de nucleação durante estágios iniciais de crescimento de filmes de passivação de  $PbSO_4$ .

Após o simples polimento mecânico do eletrodo, o crescimento do filme de passivação vai acompanhado do fenômeno de nucleação. A utilização de tratamentos químicos, para a dissolução dos óxidos de chumbo formados ao final do polimento, como o mergulhamento do eletrodo em acetato de amônio, não afetam o processo de nucleação e crescimento do filme.

Quando nem toda a densidade de carga de oxidação é recuperada, pela dissolução redutiva do filme disrupto, não se detecta o fenômeno de nucleação na voltametria seguinte. Com isto, sem demonstra indiretamente a

presença de partículas diruptas sobre a superfície previamente oxidada em uma voltametria anterior. Estas partículas são eliminadas através da técnica de gerar um razoável nível de desprendimento de bolhas de hidrogênio, que devem separar mecanicamente estas partículas da superfície do eletrodo. A reobtenção do fenômeno de nucleação na voltametria subsequente a este tratamento nos leva a esta conclusão.

A causa do aparecimento de parte do filme na forma dirupta, gerando pequenas partículas que aderem à superfície do eletrodo, por meio de forças de tensão superficial, estaria relacionada ao fenômeno de eletroestrição.

Dado que em toda a interface eletrodo/solução sempre existe uma diferença de potencial interno, em acordo com estes resultados experimentais mostram que o filme é sempre dirupto até sempre a mesma quantidade de filme contínuo reduzível que se mantém recobrando o eletrodo, antes do processo de redução.

Em todos estes aspectos a liga Pb/Ca/Sn/Ag, também utilizada na tese para comparar efeitos de elementos de ligas nos resultados obtidos, não se diferencia do chumbo puro.

A reprodutibilidade ou não na obtenção dos resultados voltamétricos não chegaram a influenciar os fenômenos de nucleação, ruptura, crescimento/redução/dissolução redutiva do filme de passivação de  $\text{PbSO}_4$ . E mesmo para a utilização ou não de pre-tratamentos químicos do eletrodo. Porém, a primeira tem sua importância no que diz respeito da confiabilidade dos resultados obtidos.

Estudando voltametricamente a região de potenciais de formação e redução do filme de  $\text{PbSO}_4$  sobre uma liga de Pb/Ca/Sn/Ag em ácido sulfúrico se logra mostrar que de não existir um processo de envelhecimento do filme em potenciais razoavelmente anódicos, o processo de redução vai precedido, neste

caso, de uma reativação do processo de redução do filme. Isto é interpretado no sentido de que o envelhecimento, neste caso, estabilizaria o filme crescido.

Por outro lado, o fato de que só parte do filme formado seja reduzida, tendo em conta que a solubilidade do mesmo é muito baixa, leva a propor que quando se elimina do filme o campo elétrico que o fazia crescer, se elimina também a força de eletroestrição que o estabilizava. Isto faria com que o filme sofra um processo de dirupção que deixaria partículas do filme na superfície do eletrodo. Estas, ao não reduzirem-se (por não poder ser aplicados os campos elétricos convenientes através delas), produzem a perda da eficiência dos processos de formação/redução, descarga/carga, do eletrodo. Que isto é assim se demonstra através do fato de que após a ruptura do filme, um novo crescimento do mesmo necessita de uma menor carga, mas também pelo fato de que, a presença dessas partículas faz desaparecer a necessidade do fenômeno da nucleação.

Finalmente, a dirupção do filme se demonstra pelo fato de que a eliminação das partículas produto da ruptura do filme, por exemplo, via abundante evolução de hidrogênio, faz com que o fenômeno de nucleação reapareça. Em todos estes casos o uso do pre-tratamento de imersão em acetato de amônio não tem nenhum efeito.

Um dado complementar no trabalho é a demonstração que a estabilidade dos filmes formados nos crescimentos anódicos pode ser influenciada pelos pre-tratamentos da superfície metálica, que seguramente geram pontos com distintos níveis de alta energia livre. Isto é verificado pelo fato de que se consegue melhorar a estabilidade dos filmes formados quando o eletrodo é previamente submetido a um processo de ataque dos pontos de alta energia livre.

Todos estes resultados, observados até aqui, para eletrodos de Pb puro não sofrem alterações quando comparados com eletrodos de uma liga

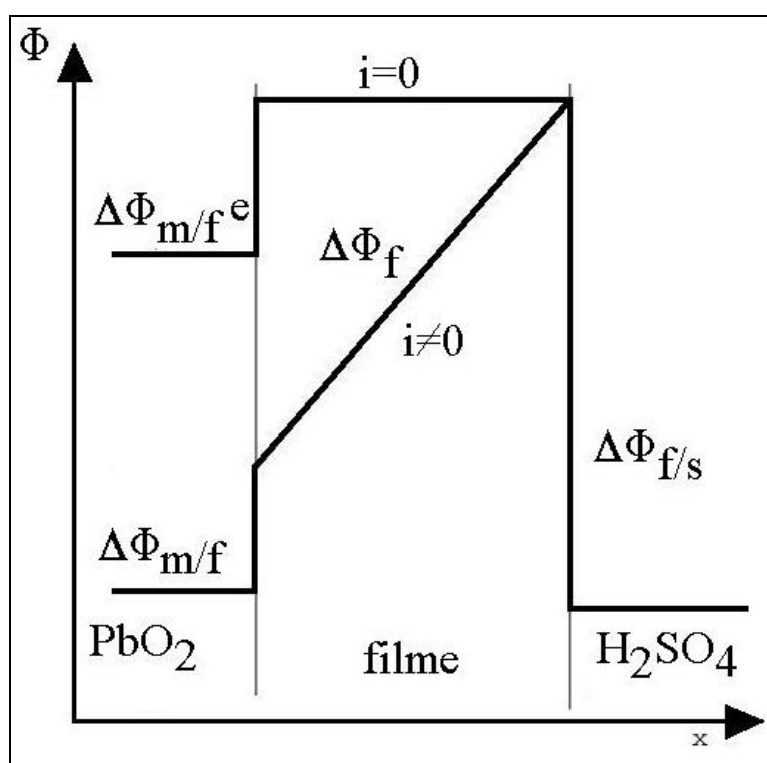
Pb/Ca/Sn/Ag e tampouco quando a superfície dos eletrodos sofre imersão em acetato de amônio logo após o polimento e imediatamente anterior a sua imersão na solução de trabalho, já sob polarização, conforme descrito no Capítulo 4 onde estão descritos os Materiais e Métodos utilizados neste estudo.

## 5.2 O SISTEMA $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ NA REGIÃO DE POTENCIAL DO $\text{PbO}_2$

Como já se tem citado, a formação do filme de  $\text{PbO}_2$  em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M leva também à formação de outros filmes de Pb(II) inclusive de sulfatos e hidroxissulfatos [SOUZA, 1994], mesmo estando em meio altamente ácido, pois têm-se encontrado na literatura [BULLOCK, et al., 1983] [BUCHANAN & PETER, 1988] que em ácido sulfúrico, não é só o  $\text{PbO}_2$  o que cresce sobre chumbo a altos potenciais (crescem também distintas formas de óxido de chumbo, sulfato de chumbo e sulfatos básicos de chumbo). Mesmo assim esta condição experimental foi utilizada para que pudessemos verificar a presença ou não das duas formas possíveis de  $\alpha$  ou  $\beta\text{PbO}_2$  que se possa formar. Estas duas espécies poderiam estar sendo formadas dentro da estrutura do filme, se este for muito espeso ou se este sofrer dirupção em sua parte externa e portanto, a parte interna deste filme não teria acesso à alta acidez. Desta maneira poderia estar formando a espécie  $\alpha\text{PbO}_2$ .

Um estudo foi feito por Souza [SOUZA, 1994] sobre a redução em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de eletrodos de  $\text{PbO}_2$  formados via eletrodeposição deste óxido sobre Pt. Para a redução deste filme foi demonstrado que não se pode considerar que o produto direto da redução do  $\text{PbO}_2$  seja o  $\text{PbSO}_4$ , com as densidades de corrente associadas a este processo. Porém, a compreensão é possível se for considerado que o produto da redução ocorre por via formação do PbO ou PbO hidratado (hidróxido de chumbo). E a reação ocorreria via migração dos íons  $\text{H}^+$  para

dentro do  $\text{PbO}_2$  e os íons  $\text{O}^{2-}$  no sentido contrário e assim podendo formar  $\text{H}_2\text{O}$ . O que se tem encontrado na literatura é que a redução do  $\text{PbO}_2$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é dado via formação do  $\text{PbSO}_4$  e nunca se ressalta que o crescimento das camadas de  $\text{PbSO}_4$ , sob condições transientes, só poderia ocorrer violando princípios básicos da eletricidade onde a migração dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  vai contra a orientação do campo elétrico local. Conforme mostra a **FIGURA 5.24**.



**FIGURA 5.24:** Representação esquemática do campo elétrico através de um sistema metal/filme/solução polarizado anódicamente onde a migração dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  vai contra a orientação do campo elétrico local.

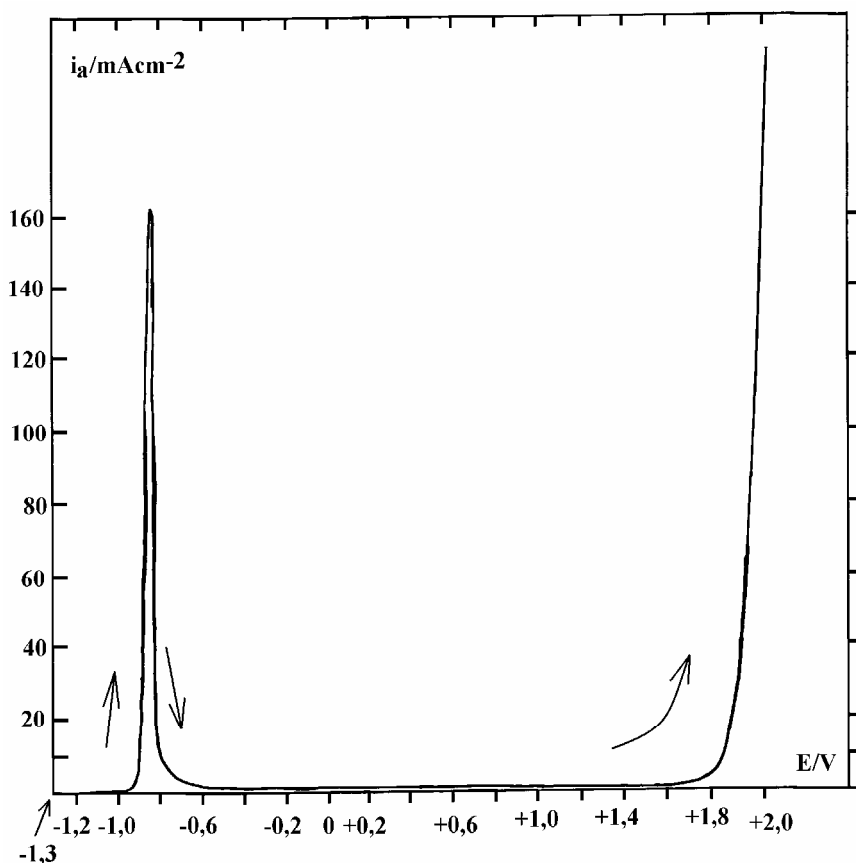
Ao comparar os dados de eletrodos de  $\text{PbO}_2$  partindo de eletrodos de  $\text{Pb}$  maciços formados em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e reduzidos neste meio e os resultados de Souza [SOUZA, 1994], tanto para os eletrodepósitos como os eletrodos maciços de  $\text{Pb}$ , a polarização anódica a potenciais de formação do  $\text{PbO}_2$  ocorre a formação de outros filmes anódicos, conforme será discutido.

Para este estudo, o eletrodo de  $\text{PbO}_2$  foi formado em uma solução

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, porém antes do crescimento o eletrodo foi estabilizado conforme metodologia já descrita no capítulo anterior. Primeiro foi feita uma tentativa de estabilização do eletrodo desde o potencial de evolução de hidrogênio para esta solução (-1,2 Volts) até o potencial de evolução de oxigênio (+2,0 Volts) onde ocorre a formação do PbO<sub>2</sub> nesta solução. Esta estabilização foi feita a  $v_a=100$  mV.s<sup>-1</sup> e  $v_c=10$  mV.s<sup>-1</sup>. Esta tentativa não foi satisfatória, pois a solução de trabalho apresentou turvação amarelada devido a presença de óxidos de Pb em solução provocada pela dissolução do filme nestas condições. Esta turvação ocorreu após 5 ciclos voltamétricos de estabilização e precisou ser descartada. Este resíduo precipitou após repouso da solução, porém não foram feitas análises para se confirmar a natureza deste precipitado.

A estabilização então foi realizada somente na região de potencial de formação do PbSO<sub>4</sub> (entre -1,2 Volts e -0,7 Volts) a  $v_a=100$  mV.s<sup>-1</sup> e  $v_c=10$  mV.s<sup>-1</sup>.

Em seguida o filme de PbO<sub>2</sub> foi crescido em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M a  $v_a=100$  mV.s<sup>-1</sup> desde  $E_i = -1,2$  Volts até  $E_\lambda = +2,0$  Volts (com uma varredura prévia desde -1,3 Volts até  $E_i$  a  $v_a=200$  mV.s<sup>-1</sup>). Neste  $E_\lambda$  o eletrodo permanecia potenciostático por 5 minutos para o crescimento do PbO<sub>2</sub>. A **FIGURA 5.25** mostra o crescimento deste filme.

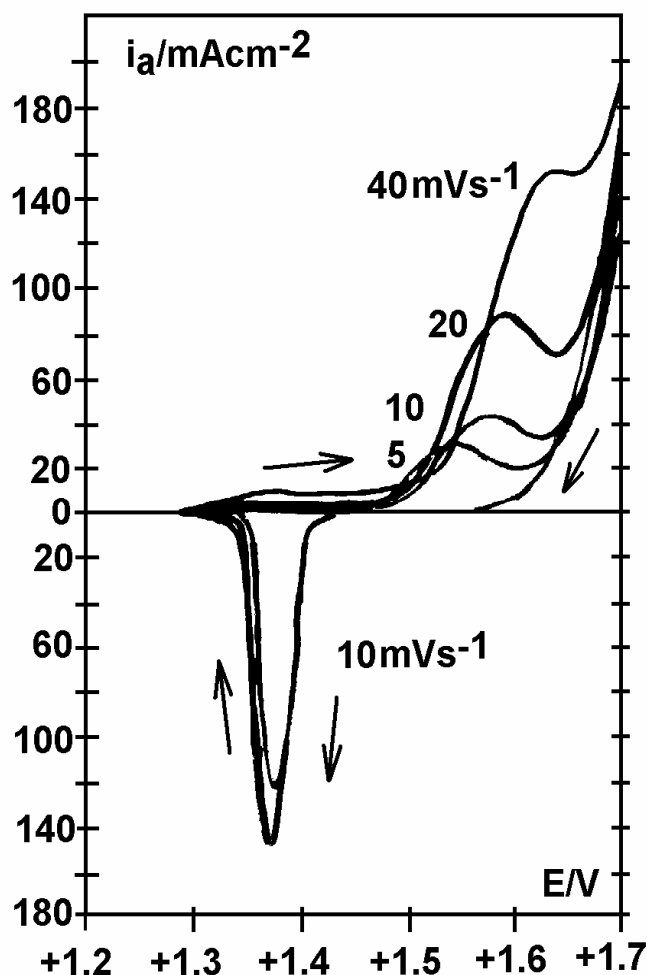


**FIGURA 5.25:** Voltametria anódica desde a região de potencial de evolução de  $H_2$  até a região de potencial de evolução de  $O_2$  onde ocorre a transformação  $PbO/PbO_2$  para a formação do eletrodo de  $PbO_2$  crescido sobre  $Pb$  em solução  $H_2SO_4$  4,6 M.  $v_a = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , ER  $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$  4,6 M.  $E_i$  -1,2 Volts,  $E_\lambda$  +2,0 Volts por 5 min.

Após a formação deste eletrodo de  $PbO_2$  foram realizadas voltametrias catódica/anódica na região de potencial de transformação  $PbO/PbO_2$  a diferentes  $v_a$  e mesma  $v_c$  em solução  $H_2SO_4$  4,6 M. Nas **FIGURAS 5.26 a 5.31** podemos observar, através das densidades de cargas envolvidas mostradas na **FIGURA 5.32** que sempre ocorre muito mais densidade de carga catódica com relação a anódica, indicando que reduz muito mais filme do que se recupera, como mostram as **FIGURAS 5.26 a 5.32**.

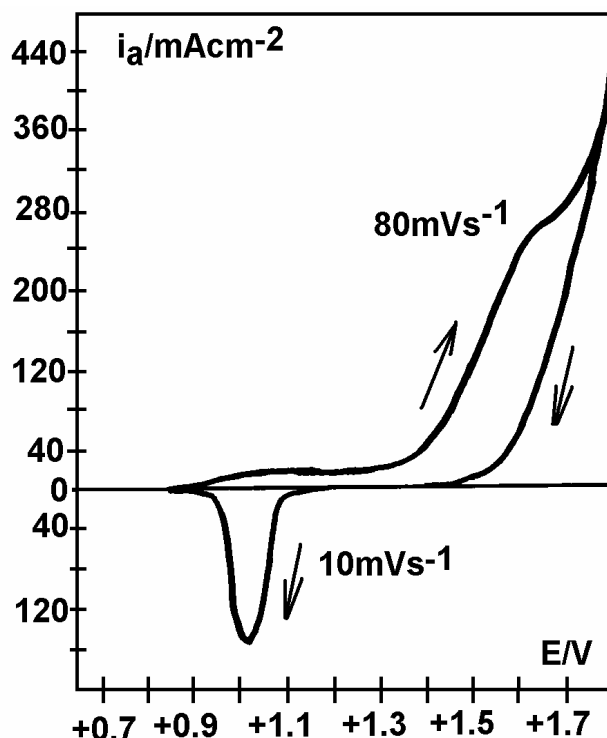
Da mesma maneira que o encontrado nos resultados de Souza [SOUZA, 1994] as altas das densidades de corrente de descargas voltamétricas e considerando a possibilidade deste filme possuir um grau de rugosidade, os

valores de rugosidade adotados são os mesmos dos valores calculados por Souza (30 e 10 para  $\alpha$  e  $\beta$  respectivamente).

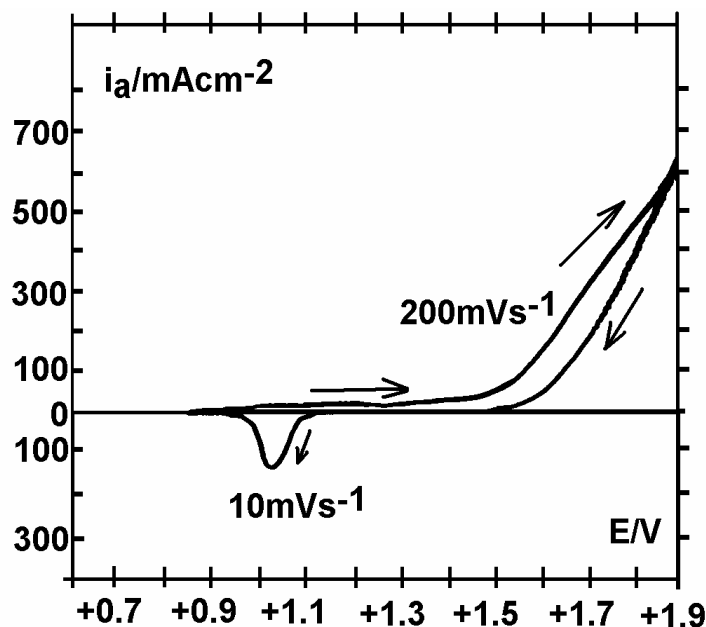


**FIGURA 5.26:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  de eletrodo de  $\text{PbO}_2$  crescido sobre  $\text{Pb}$  em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, conforme **FIGURA 5.25**. Redução em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, com  $v_c=10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $v_a=5$  a  $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M.  $E_i$  +1,7 Volts,  $E_\lambda$  +1,3 Volts.

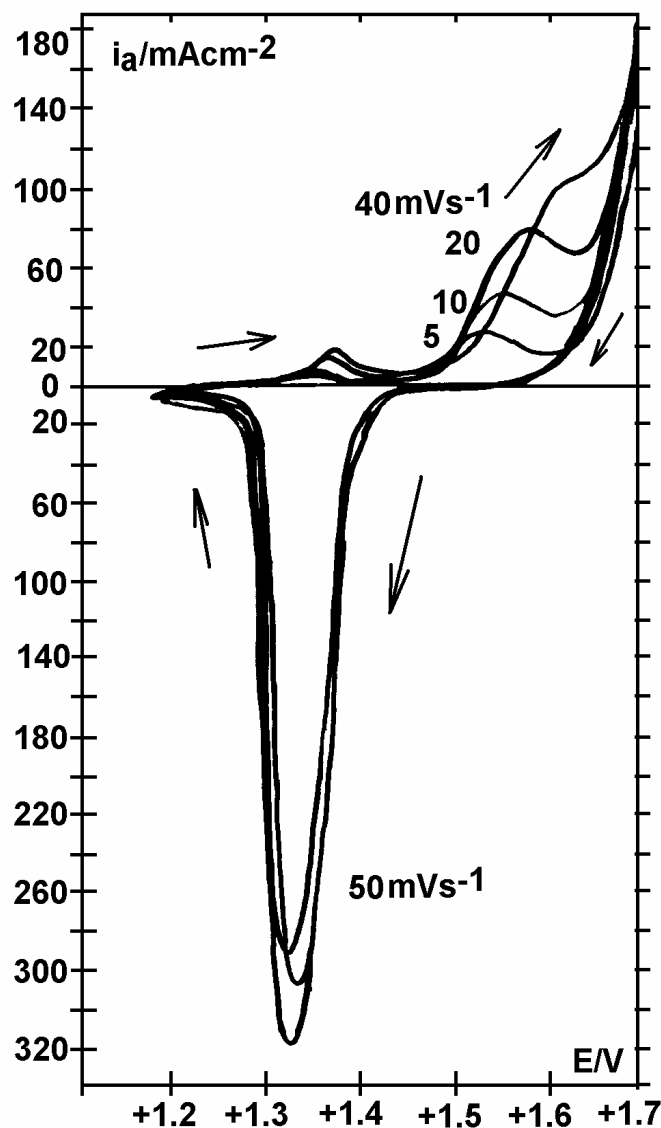




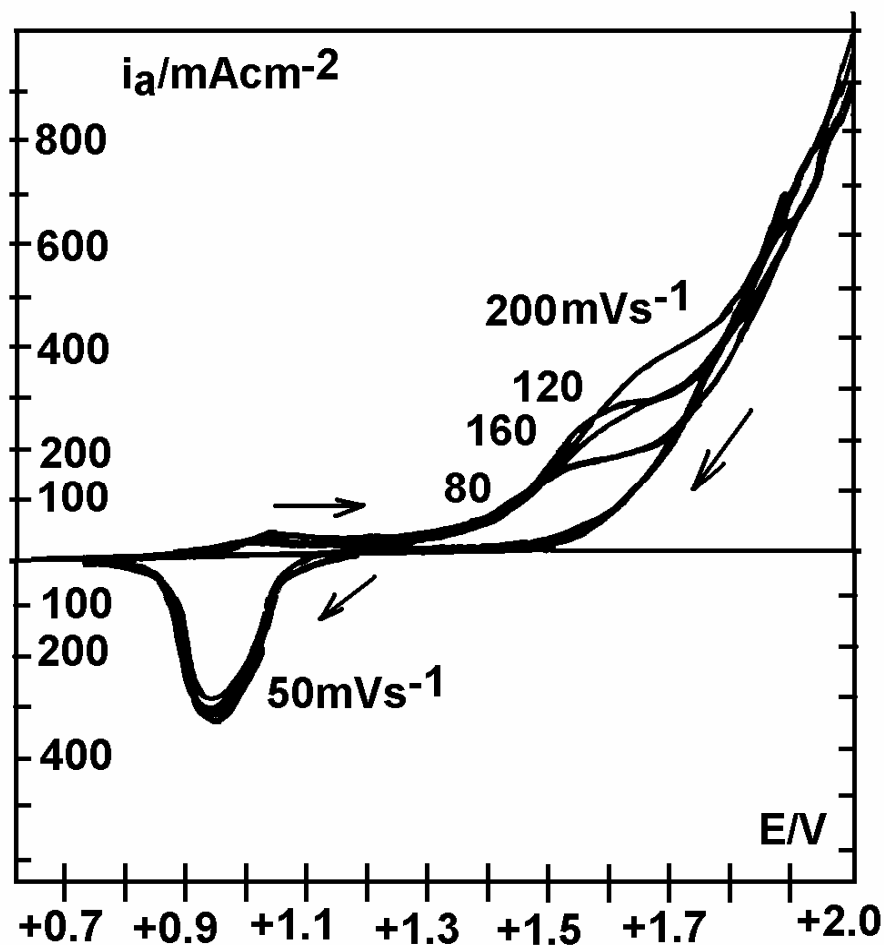
**FIGURA 5.27:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  de eletrodo de  $\text{PbO}_2$  crescido sobre  $\text{Pb}$  em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, conforme **FIGURA 5.25**. Redução em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, com  $v_c=10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $v_a= 80 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M.  $E_i$  +1,8 Volts,  $E_\lambda \sim +0,9$  Volts.



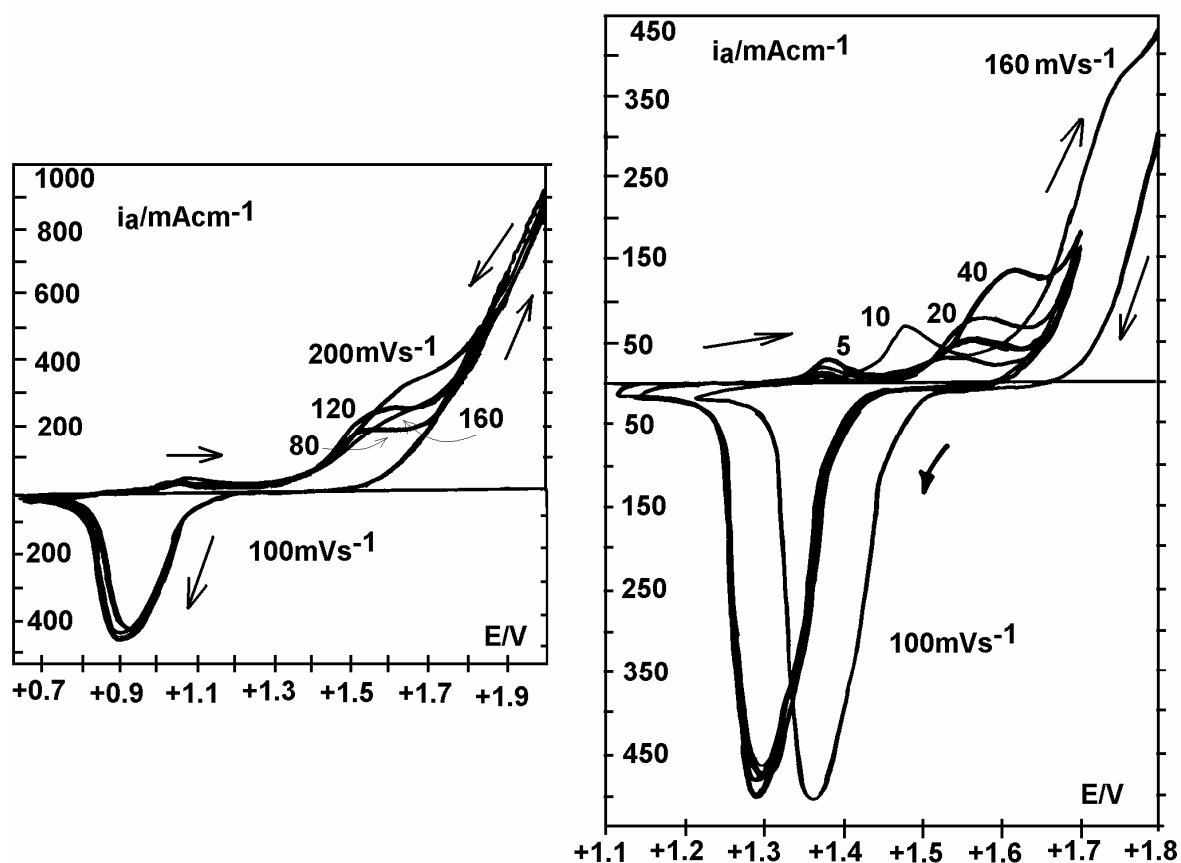
**FIGURA 5.28:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  de eletrodo de  $\text{PbO}_2$  crescido sobre  $\text{Pb}$  em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, conforme **FIGURA 5.25**. Redução em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, com  $v_c=10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $v_a= 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M.  $E_i$  +1,9 Volts,  $E_\lambda \sim +0,9$  Volts.



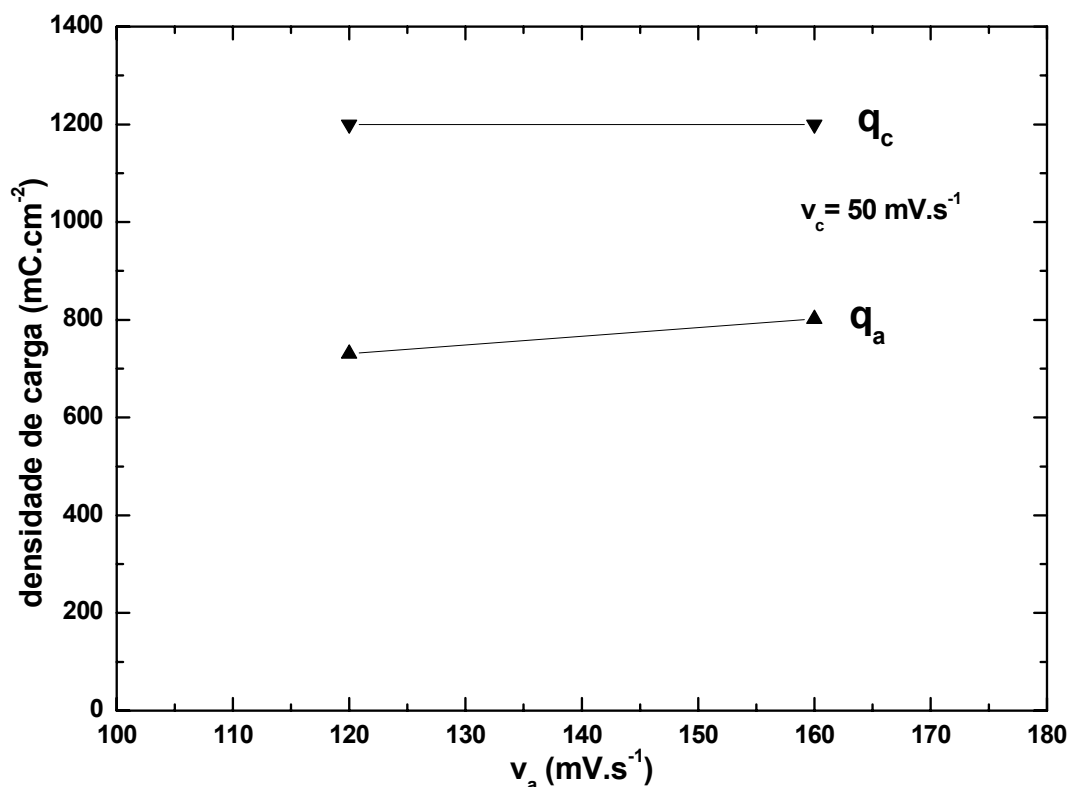
**FIGURA 5.29:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  de eletrodo de  $\text{PbO}_2$  crescido sobre  $\text{Pb}$  em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, conforme **FIGURA 5.25**. Redução em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, com  $v_c=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $v_a=5$  a  $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M.  $E_i$  +1,7 Volts,  $E_\lambda$  +1,3 Volts.



**FIGURA 5.30:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  de eletrodo de  $\text{PbO}_2$  crescido sobre Pb em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, conforme **FIGURA 5.25**. Redução em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, com  $v_c=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $v_a=80$  a  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M.  $E_i$  +2,0 Volts,  $E_\lambda$  +0,7 Volts.

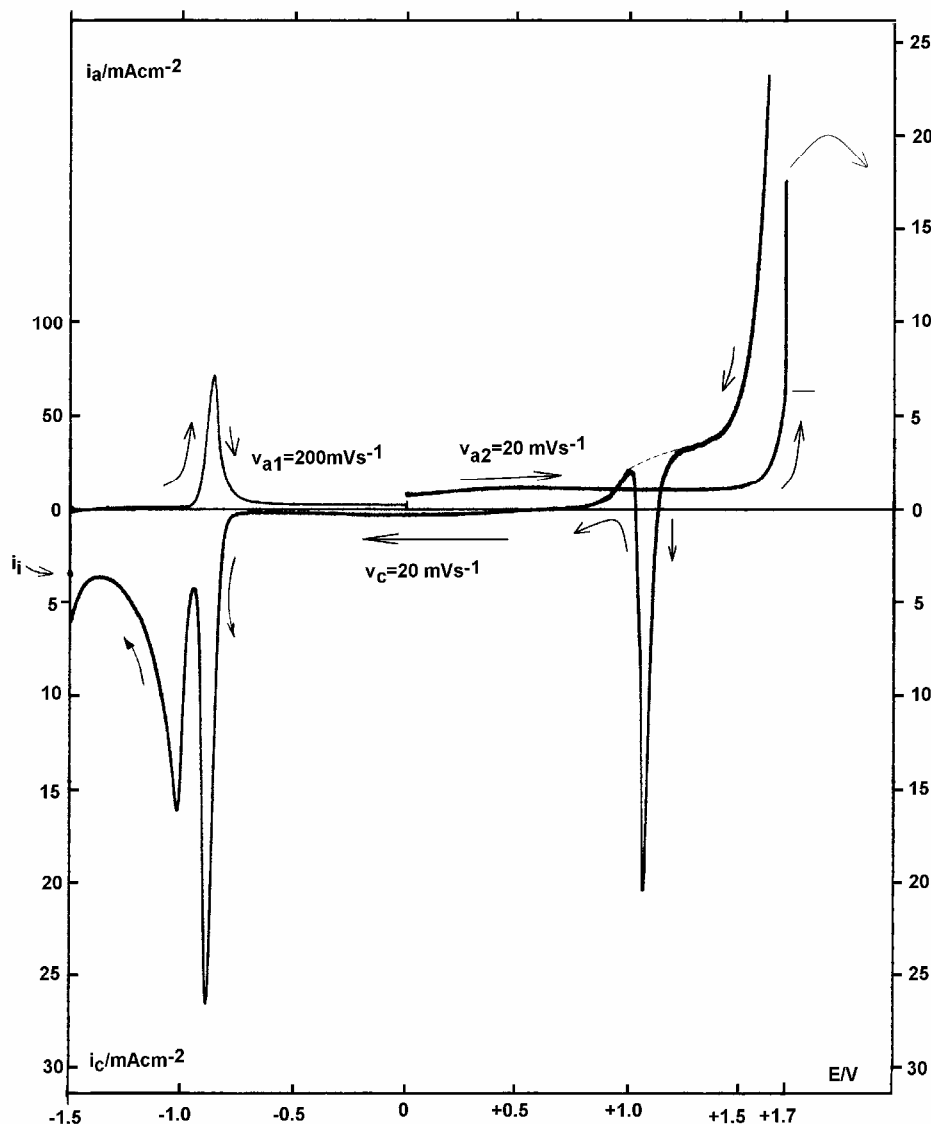


**FIGURA 5.31:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  de eletrodo de  $\text{PbO}_2$  crescido sobre  $\text{Pb}$  em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, conforme **FIGURA 5.25**. Redução em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, com  $v_c=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $v_a=5$  a  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M.  $E_i +2,0$  Volts,  $E_\lambda +0,7$  Volts.



**FIGURA 5.32:** Densidades de cargas anódicas e catódicas envolvidas nos processos de redução/formação das **FIGURAS 5.29** e **5.30**. Redução em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, com v<sub>c</sub>= 50 mV.s<sup>-1</sup>, v<sub>a</sub>= 120 e 160 mV.s<sup>-1</sup>, ER Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M. E<sub>i</sub> +2,0 Volts, E<sub>λ</sub> +0,7 Volts.

Se realizarmos a redução deste filme desde o potencial E<sub>λ</sub> +2,0 Volts até a total redução de qualquer filme sobre a superfície do eletrodo E<sub>i</sub> (após formação previa em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> desde E<sub>i</sub> -1,5 Volts até E<sub>λ</sub> +1,7 Volts) se observam diversos picos indicando a formação dos diferentes tipos de filmes de Pb encontrados neste eletrodo formado em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> indicando a complexidade deste eletrodo pela formação de outras espécies de filmes. Este resultado pode ser visto na **FIGURA 5.33**.



**FIGURA 5.33:** Voltametria anódica desde a região de potencial de evolução de  $H_2$  até o início da região de potencial de evolução de  $O_2$  onde ocorre a transformação  $PbO/PbO_2$  para a formação do eletrodo de  $PbO_2$  crescido sobre  $Pb$  em solução  $H_2SO_4$  4,6 M.  $v_a = 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $v_c = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . ER  $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$  4,6 M.  $E_i$  -1,5 Volts,  $E_\lambda$  +1,7 Volts por 5 min.

De acordo com a literatura [SOUZA, 1994], partindo a redução de potenciais mais anódicos, o primeiro pico de redução se deve à redução de  $Pb^{4+}$  do  $PbO_2$  a uma espécie  $Pb^{2+}$  provavelmente a um tipo de  $PbO_n$  (com  $1 < n < 2$ ). O segundo pico seria a redução do  $PbO_n$ , com  $n$  próximo de 1, a  $PbSO_4$ . E na sequência, o pico de redução de  $PbO$  a  $PbSO_4$ . A partir daí se observa que a formação do  $PbO_2$  deve ocorrer sobreposto a evolução de oxigênio sobre o

eletrodo, e de onde a visualização deste pico de formação nem sempre pode ser visto, dadas as condições experimentais geralmente utilizadas.

### **5.2.1 CONCLUSÕES PARCIAIS PARA O SISTEMA $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ NA REGIÃO DE POTENCIAL DO $\text{PbO}_2$**

O eletrodo de  $\text{PbO}_2$  formado em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  deve ser visto como uma espécie de múltiplos eletrodos, pois além da oxidação do Pb a  $\text{PbO}_2$  como esperado se observa também, se continuar a redução até a região de potenciais de  $\text{PbSO}_4$ , o aparecimento de múltiplos picos sobrepostos ou não (dependendo das condições experimentais de velocidade de varredura catódica e potencial de onde se parte a redução anódica desde a evolução de  $\text{O}_2$ ).

A formação deste eletrodo mostrou ser muito longe de plano, pré-requisito importante para que se possam observar fenômenos de nucleação e crescimento, como se desejava inicialmente no estudo deste eletrodo.

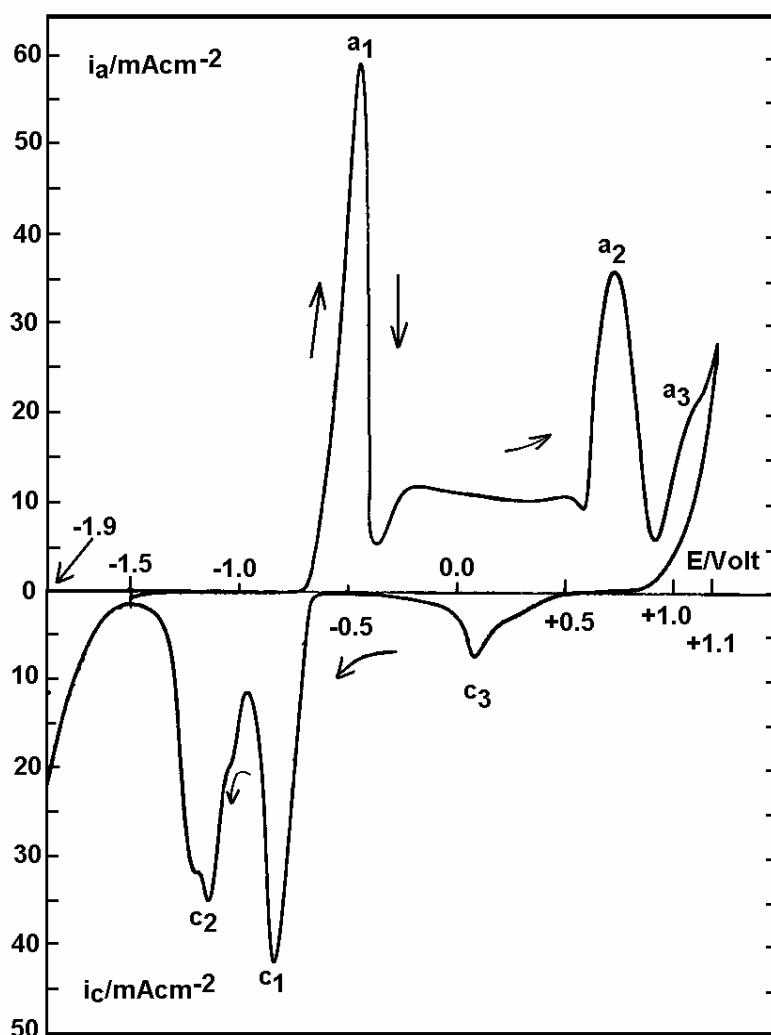
### **5.3 A FORMAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETRODO DE $\text{PbO}_2$ EM MEIO ALCALINO**

Conforme já assinalado no Capítulo 3, a formação de eletrodos planos de  $\text{PbO}_2$  sobre Pb não é um processo fácil. Para o caso de eletrodos de planos, convém ainda começar em um potencial catódico com evolução de hidrogênio e varrer rapidamente até o potencial de crescimento do filme desejado. Ocorre que, dada à possibilidade de existência de filmes de Pb(II), o crescimento do filme de  $\text{PbO}_2$  pode ir acompanhado do crescimento de filmes de Pb(II). Nesta etapa do trabalho se busca primeiro demonstrar que se podem crescer eletrodos de  $\text{PbO}_2$  em soluções de NaOH com toda sua superfície completamente coberta por este óxido.

Em relação ao crescimento de filmes sobre Pb em meio alcalino (NaOH), já se tem mostrado a existência de picos anódicos nas voltametrias. O pico anódico principal a potenciais mais catódicos ( $a_1$ ), tem sido atribuído à formação de um filme de PbO. Isto foi demonstrado, por exemplo, por espectroscopia superficial de refletância modulada [BIRSS & SHEVALIER, 1987(b)]. Em altos potenciais, onde se observa um segundo pico ( $a_2$ ) atribuído ao PbO<sub>2</sub>. Este tem sido reconhecido por medidas de Raios X *ex-situ* [VELUCHAMY & MINOURA, 1995] para filmes bem mais espessos (1 hora de crescimento na região do pico anódico  $a_2$  a altos potenciais, antes da evolução de O<sub>2</sub>). Por outro lado, a literatura parece não dar a importância devida ao fato amplamente conhecido de que em meio alcalino, os compostos de Pb<sup>2+</sup> se dissolvem como plumbitos (HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup>) segundo, por exemplo, mostra claramente o diagrama de Pourbaix [POURBAIX, 1974] correspondente.

Para este sistema se estudam primeiro as voltametrias anódica/catódicas do chumbo em NaOH 1 M, onde se encontram três picos anódicos  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ , para potenciais crescentes. O  $a_3$  se recobre com a evolução de oxigênio. Este resultado pode ser observado na **FIGURA 5.34**.





**FIGURA 5.34:** Voltametria anódico/catódica de um eletrodo de Pb em 1,0 M de NaOH.  $E_i = -1,5$  Volts.  $E_\lambda = +1,1$  Volts. Varredura catódica até um potencial de -1,9 Volts (também potencial de imersão do eletrodo antes da medida)  $v_a = v_c = 10$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. ER: Hg/HgO/NaOH 1,0 M.

Na **FIGURA 5.34** se pode observar a voltametria anódica/catódica de um potencial inicial de -1,5 Volts e a uma velocidade de varredura ( $v$ ) de 10  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Nesta figura se observam os picos  $a_1$  e  $a_2$  correspondentes, como já analisados, à formação do PbO e o  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>. Deve destacar-se que as densidades de corrente ( $i$ ) envolvidas são muito altas, indicando uma alta taxa de dissolução. Isto parece ser confirmado pelas altas densidades de correntes de

“passivação” entre os dois primeiros picos (da ordem dos  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). O fato de que nesta região intermediária entre os picos, justo após o pico  $a_1$ , se obtenha um decréscimo mais acentuado das densidades de corrente, não significa “passivação”, pois no mínimo a densidade de corrente chega a  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . A variação da corrente durante o intervalo de potenciais entre os dois picos pode perfeitamente ser atribuída à modificação do filme que diminui a corrente de  $\text{PbO}$  para  $\text{PbO}_n$  (com  $n$  variando entre 1 e 2), como é conhecido que ocorre no caso dos óxidos de  $\text{Pb}^{2+}$ .

A partir destas análises pode considerar-se que boa parte das correntes detectadas se relaciona com a dissolução dos filmes e que estes são formados somente por uma fração das correntes envolvidas. A presença dos filmes é mostrada indiretamente através da influência dos mesmos nas densidades de correntes totais observadas. Deve-se lembrar que para a existência de um filme só é necessário que sua densidade de corrente de formação seja maior ou igual à de dissolução.

Por outro lado, as densidades de corrente observadas na varredura catódica mostram vários outros aspectos. Em primeiro lugar, o fato de que na varredura catódica, na zona do pico  $a_2$ , não se tenha quase densidade de corrente, mostrando que o pico  $a_2$  é um transiente que termina em um estado passivo. Isto dá forças à interpretação de que corresponde à formação do  $\alpha\text{-PbO}_2$ . Neste caso, teoricamente, deve se considerar que o filme passivante começa a se formar perto do pico  $a_2$  e que é por isso, que a densidade de corrente passa por um máximo. Em segundo lugar, o incremento final da densidade de corrente, após o pico  $a_3$ , está relacionado com a evolução de oxigênio que é observada nesta zona de potenciais. Em terceiro lugar, o pico  $c_2$  pode dar uma idéia da quantidade de  $\alpha\text{-PbO}_2$  que foi crescido durante a varredura anódica, mas pode também ocorrer que nem todo o  $\alpha\text{-PbO}_2$  formado se reduza (estamos analisando transientes). Um dado interessante desta região de

potenciais, após o pico  $c_2$ , são baixas densidades de corrente observadas nesta zona. Isto indicaria que o filme formado de  $Pb^{2+}$  no pico  $c_2$  não apresenta uma grande velocidade de dissolução. Em quarto lugar, o conjunto de picos  $c_1$  e  $c_2$  mostra, pelas densidades de corrente envolvidas, que novamente temos dissolução. Estes picos devem corresponder à redução da forma de  $PbO_n$  a sucessivas formas de  $PbO_n$  e  $PbO$  solúveis em  $NaOH$  1,0 M, pois o eletrodo ao final, após varredura catódica, quase parece ser o inicial, dado que a densidade de corrente de evolução de hidrogênio após a varredura quase se superpõe com a inicial.

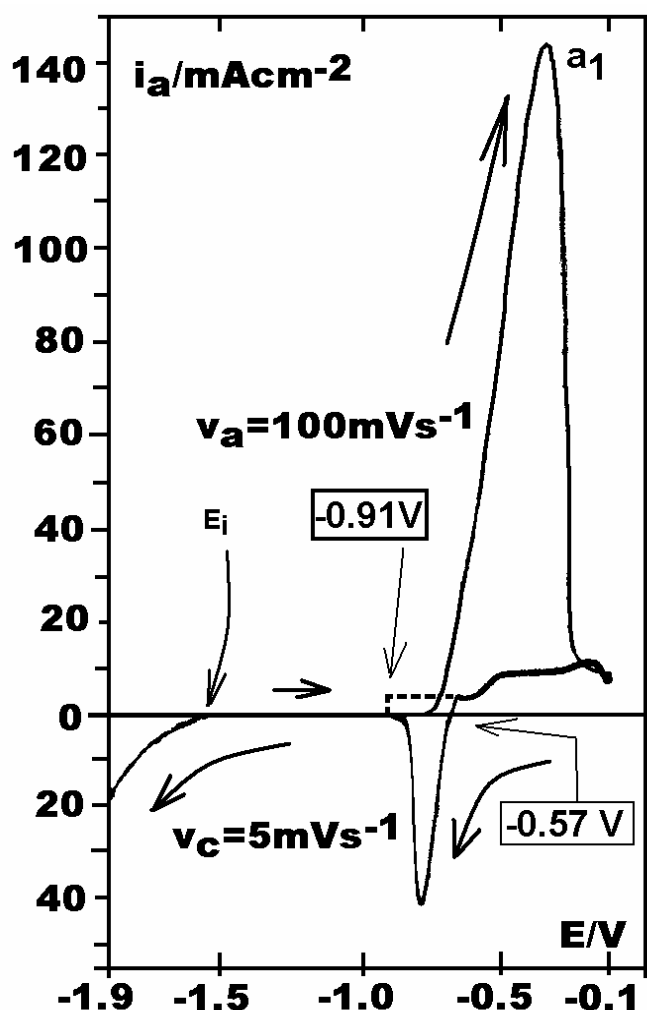
A partir das voltametrias reversas catódicas, após as anódicas até diferentes potenciais máximos, se consegue demonstrar que os picos  $a_1$  e  $a_2$  correspondem a formas de filmes de  $Pb(II)$ . Estas demonstrações podem ser vistas nas **FIGURAS 5.35, 5.36, 5.37 e 5.38**. Estes resultados vão contra certa literatura [VELUCHAMY & MINOURA, 1995] que afirma que o pico  $a_2$  já corresponderia ao  $PbO_2$ . Porém, este pico  $a_2$  apresenta uma razoável densidade de corrente de dissolução ( $i_d$ ) em  $NaOH$  1,0 M (da ordem de  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) o que invalida totalmente essa interpretação. Em função disso se está atribuindo este pico a alguma forma de  $PbO_n$ .

Em seguida, aparece o pico catódico  $c_1$  referente à redução do pico  $a_1$ . A densidade de carga deste pico é de  $85,95 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Observa-se também que todo o filme formado é reduzido, uma vez que temos a corrente de hidrogênio muito catódica.

Na **FIGURA 5.35** temos o pico  $a_1$  que se forma na região de potencial entre -1,0 Volts e -0,1 Volts. Para a velocidade  $v_a = 100 \text{ mV.s}^{-1}$  a densidade de carga envolvida é de  $393,9 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Ao inverter a varredura, mas agora com  $v_c = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ , observamos dois patamares anódicos indicando a presença de dois processos diferentes de dissolução. O primeiro ocorre entre -0,57 Volts e -0,1 Volts, com densidade de corrente da ordem de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$

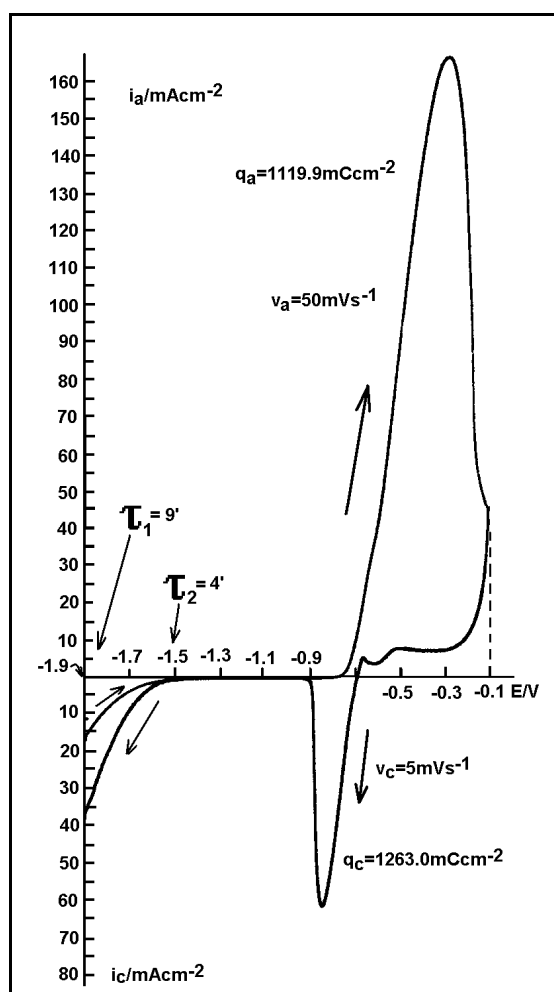
cuja densidade de carga para este patamar é de  $940,0 \text{ mC.cm}^{-2}$ . O segundo patamar ocorre entre  $-0,57 \text{ Volts}$  e  $-0,91 \text{ Volts}$  e se sobrepõem ao pico catódico de redução. A densidade de corrente para este patamar anódico é da ordem de  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  cuja densidade de carga é de  $340 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Como existe a sobreposição dos pico catódico de redução e do segundo paramar de dissolução do filme, a densidade de carga aí envolvida de  $800 \text{ mC.cm}^{-2}$  deve também ser adicionada ao valor do calculo da  $q_c$ , com valor inicial de  $859,5 \text{ mC.cm}^{-2}$ .

Todos estes valores estão em concordância com a observação de que existem dois processos de dissolução envolvidos nesta região de potencial, indicando a presença de dois filmes distintos. Estes processos só não são observados na forma de dois picos catódicos de redução distintos devido a baixa velocidade catódica de varredura de potencial utilizada e por isto se observam processos de dissolução sobrepostos à redução da parte não dissolvida destes filme de  $\text{Pb}^{2+}$ . Estudos anteriores com  $v_c$  maiores permitiram observar distintos picos de redução [SOUZA, 1994].



**FIGURA 5.35:** Voltametria anódico/catódica de um eletrodo de Pb em 1,0 M de NaOH.  $E_i = -1,5$  Volts.  $E_\lambda = -0,1$  Volts Varredura catódica até um potencial de -1,9 Volts (também potencial de imersão do eletrodo antes da medida)  $v_a = 100$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  entre  $E_i$  e  $E_\lambda$ .  $v_c = 5$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600

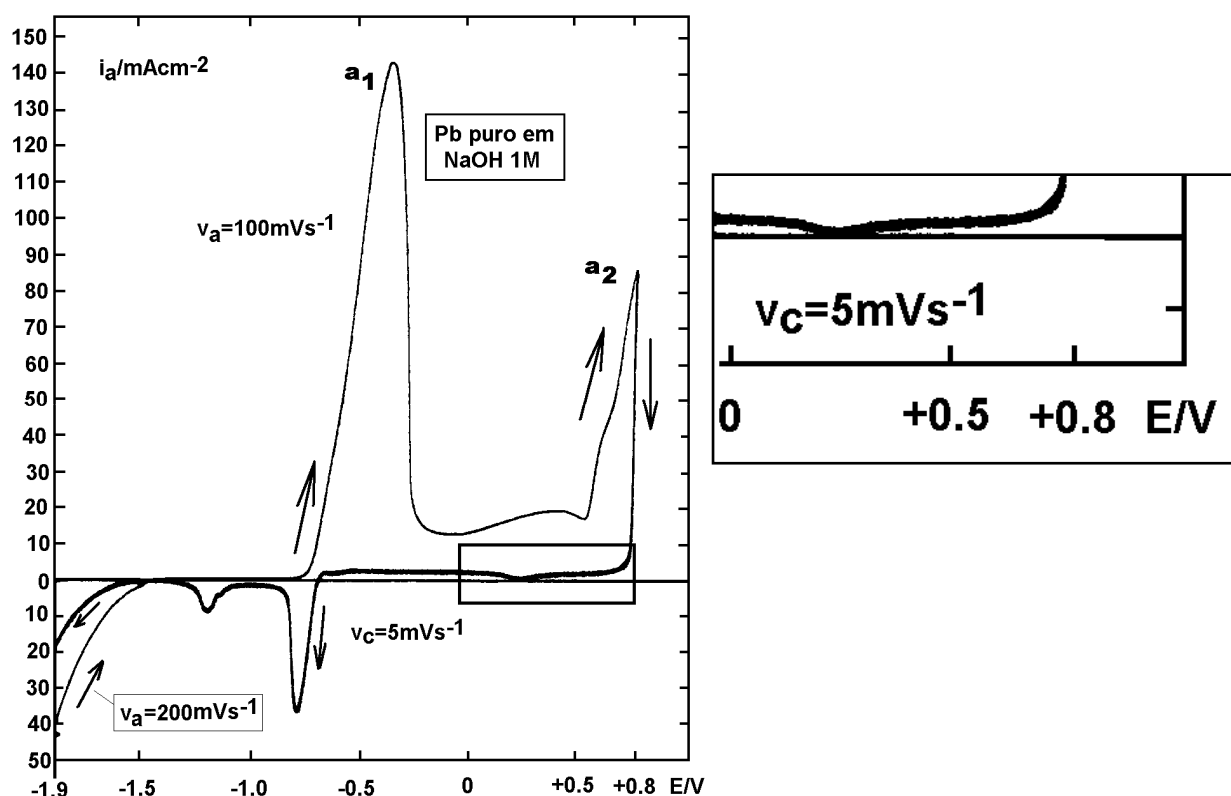
Ao variar a velocidade anódica obtemos o mesmo comportamento, porém os valores das densidades de carga envolvidos nos picos são maiores em função da menor velocidade de varredura anódica que permite crescer o filme por mais tempo, conforme mostra a **FIGURA 5.36**.



**FIGURA 5.36:** Voltametria anódico/catódica de um eletrodo de Pb em 1,0 M de NaOH.  $E_i = -1,5$  Volts.  $E_\lambda = -0,1$  Volts Varredura catódica até um potencial de -1,9 Volts (também potencial de imersão do eletrodo antes da medida)  $v_a = 50$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  entre  $E_i$  e  $E_\lambda$ .  $v_c = 5$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $\tau_1$  e  $\tau_2$  são os tempos, em minutos, que se manteve o ET nos potenciais assinalados na figura a para estabilização da densidade de corrente. As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600

Crescendo o filme a  $v_a = 100$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , agora até um potencial +0,8 Volts, onde se encontra o início do pico  $a_2$  e imediatamente reduzindo este a uma  $v_c = 5$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  observamos um pequeno pico de redução sobreposto a uma densidade de corrente de dissolução, porém com densidades de carga e corrente anódicas, em  $\sim 0,21$  Volts (**FIGURA 5.37**). Antes e depois deste pico se observa

uma densidade de corrente de dissolução do filme<sup>†</sup> da ordem de  $2,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Este pico de redução corresponde ao pico  $c_3$  da FIGURA 5.34 e deve ser atribuído à redução de alguma espécie de  $\text{Pb}^{2+}$  com outra estequiometria diferente do  $\text{PbO}$ , e não necessariamente à redução de  $\text{PbO}_2$ , uma vez que temos grande densidade de corrente de dissolução antes e depois deste processo e ainda que somente espécies  $\text{Pb}^{2+}$  são solúveis [POURBAIX, 1974] [ PAVLOV, 1968].

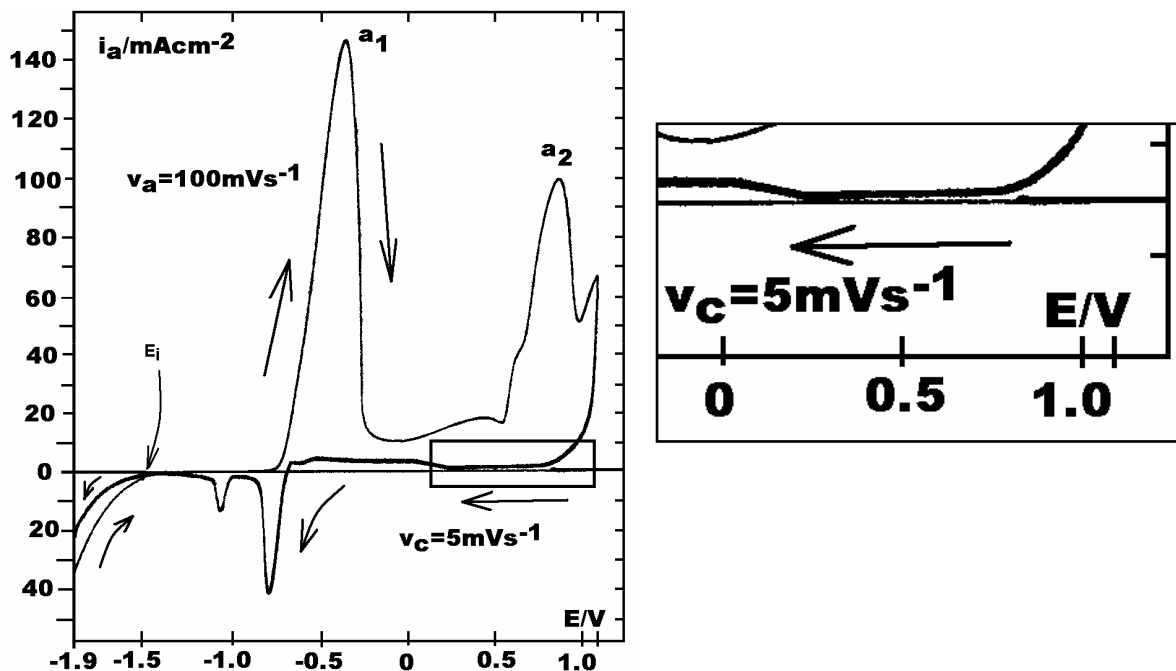


**FIGURA 5.37:** Voltametria anódico/catódica de um eletrodo de Pb em 1,0 M de NaOH.  $E_i = -1,5$  Volts.  $E_\lambda = +0,8$  Volts Varredura catódica até um potencial de  $-1,9$  Volts (também potencial de imersão do eletrodo antes da medida)  $v_a = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  entre  $E_i$  e  $E_\lambda$ .  $v_c = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E ampliação do detalhe.

Na FIGURA 5.38 onde a varredura anódica a  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  foi realizada até o início do pico  $a_3$ , no potencial  $+1,1$  Volts, observamos que o pequeno pico no início da varredura catódica da FIGURA 5.37 se transforma

<sup>†</sup> densidade de corrente de dissolução considerada desprezível deve ser da ordem de  $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

em um patamar, mas a dissolução do filme permanece, conforme se observa na ampliação.



**FIGURA 5.38:** Voltametria anódico/catódica de um eletrodo de Pb em 1,0 M de NaOH.  $E_i = -1,5$  Volts.  $E_\lambda = +1,1$  Volts Varredura catódica até um potencial de -1,9 Volts (também potencial de imersão do eletrodo antes da medida)  $v_a = 100$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  entre  $E_i$  e  $E_\lambda$ .  $v_c = 5$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600. E ampliação do detalhe.

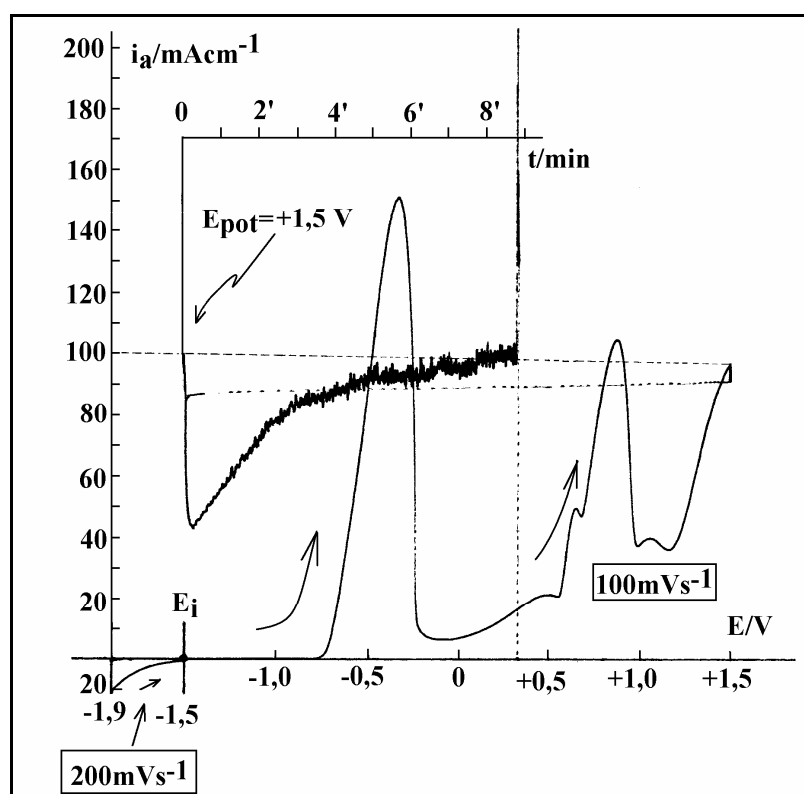
Em função do acima analisado se decidiu crescer o  $\alpha\text{-PbO}_2$  introduzindo o eletrodo polido em NaOH 1,0 M em -1,5 Volts, esperar-se para estabilização até uma  $i$  de  $0,5$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , varrer anódicamente a  $50$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  até um potencial máximo de +0,7 Volts e finalmente, esperar nesse potencial por 1 minuto, quando se considerava o eletrodo totalmente recoberto de  $\alpha\text{-PbO}_2$ , conforme já discutido no capítulo anterior.

As curvas voltamétrica e potenciostática deste procedimento podem ser observadas na **FIGURA 5.39**. Nesta figura, a curva potenciostática apresenta um aumento da densidade de corrente com o tempo e também se observa um aumento das oscilações com o tempo, devido ao aumento da evolução de bolhas



de oxigênio sobre a superfície do eletrodo. Este aumento da densidade de corrente é devido ao aumento da área de reação do eletrodo onde ocorre a passagem de  $Pb^{2+}$  a  $Pb^{4+}$ , quer seja pelo aumento da espessura do filme que continua crescendo ou pela rugosidade do filme que pode estar se formando.

O início da curva potenciostática com baixas densidade de corrente e de oscilação é devido às características do filme de  $PbO$  presente nesta etapa, que é um isolante e dificulta a evolução de  $O_2$ , mas que com o tempo passa a  $PbO_2$  permitindo a evolução deste gás.



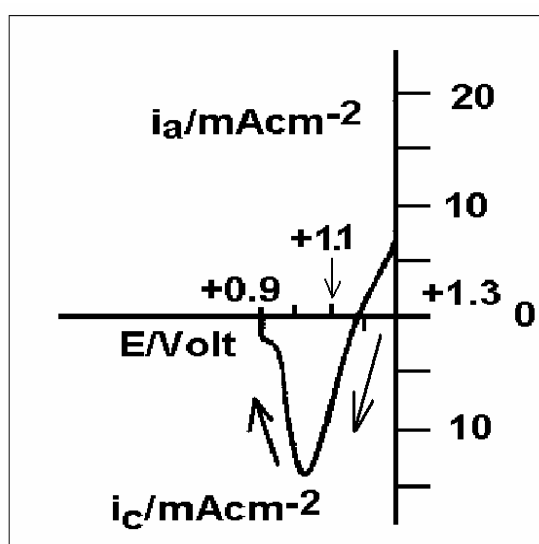
**FIGURA 5.39:** Voltametria anódico e curva potenciostática sobreposta, em potencial  $E_{\lambda} = +1,1$  Volts, de um eletrodo de Pb em 1,0 M de NaOH.  $E_i = +1,5$  Volts.  $v_a = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . As flechas indicam a direção das varreduras para os casos de importância. Pre-tratamento: polimento com lixa 600

Nessas condições de formação do filme, o eletrodo era retirado, lavado, secado nas bordas e introduzido já polarizado em +1,3 Volts (mas agora vs  $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$  4,6 M) em uma solução de  $H_2SO_4$  4,6 M quando se procedia a sua varredura catódica para detectar o pico de redução do  $\alpha\text{-PbO}_2$  a

alguma das formas de PbO.

Se o que se forma, seguindo o procedimento acima, é a espécie PbO<sub>2</sub> então a redução deste filme em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deve corresponder à redução de PbO<sub>2</sub> neste meio. Este resultado se pode ver na **FIGURA 5.40** sendo equivalente aos obtidos em eletrodos de β-PbO<sub>2</sub>, o que seria uma comprovação de que o eletrodo original era de PbO<sub>2</sub>, pois se demonstra que este dá lugar ao pico de redução a PbO/PbO<sub>n</sub> [D'ALKAINE, et al., 2003(B)].

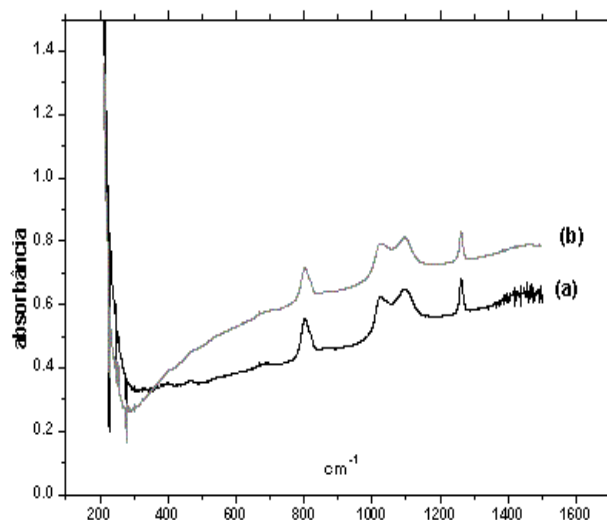
Voltametricamente também se demonstra que para obter-se um filme que, na varredura reversa, não apresente dissolução, os potenciais máximos atingidos devem ser na zona correspondente o pico a<sub>3</sub>, na região de evolução de oxigênio.



**FIGURA 5.40:** Voltametria catódica na região do PbO<sub>2</sub>/PbO de eletrodo de PbO<sub>2</sub> crescido sobre Pb em solução alcalina conforme **FIGURA 5.39**, porém após 2:00 h de potenciostática. Redução em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M, com  $v_c=50$  mV.s<sup>-1</sup>, ER Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M.  $E_i +1,3$  Volts,  $E_{-λ} +0,9$  Volts.

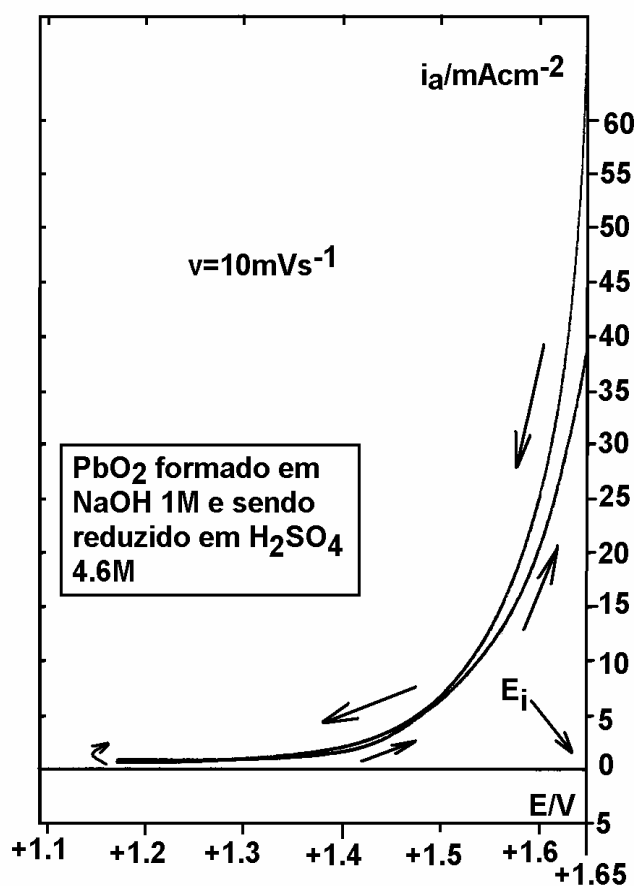
Para ainda ter-se uma outra comprovação independente, se procedeu a crescer o PbO<sub>2</sub> em NaOH nas condições acima, mas por mais tempo (2:00 horas). Isto permitiu ter-se filme de PbO<sub>2</sub> em quantidades suficientes para poder extrair uma amostra que, colocada em KBr, pudesse ser analisada no

infravermelho e comparada com uma amostra de  $\text{PbO}_2$  químico P.A. (Merk) Esses dados podem ser vistos na **FIGURA 5.41** o qual comprova que o filme crescido foi de  $\text{PbO}_2$ .



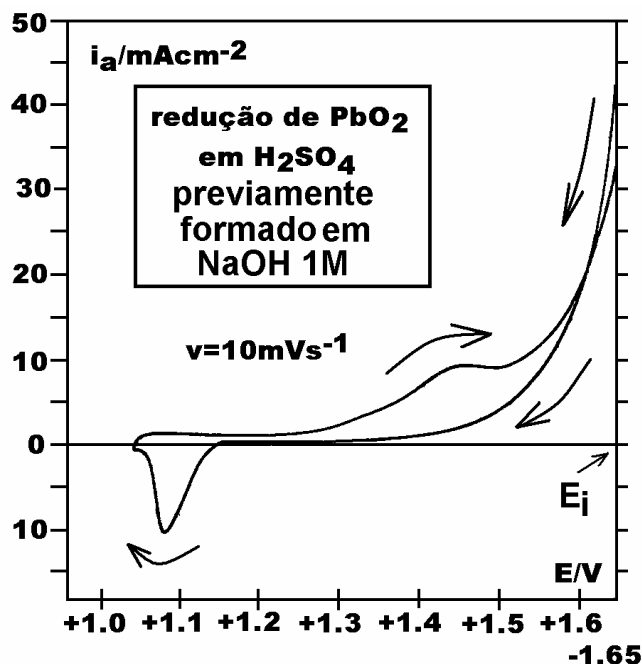
**FIGURA 5.41:** Infravermelho (a) de amostra do filme crescido eletroquimicamente sobre Pb em meio alcalino segundo texto; (b) de  $\text{PbO}_2$  químico.

Uma vez formado o filme de  $\text{PbO}_2$  em NaOH, conforme descrito acima (**FIGURA 5.39**); se agora na varredura catódica em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se inverte a varredura antes do pico de passagem a  $\text{PbO}/\text{PbO}_n$ , não se observa nenhum pico sobreposto à reação de evolução de oxigênio, conforme mostra a **FIGURA 5.42**.

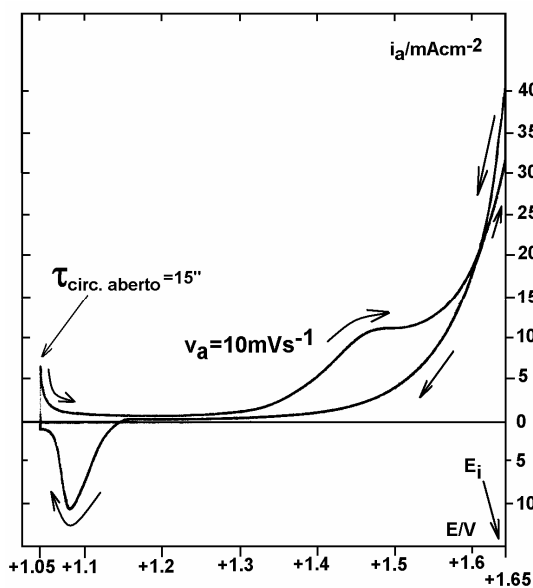


**FIGURA 5.42:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  de eletrodo de  $\text{PbO}_2$  crescido sobre  $\text{Pb}$  em solução  $\text{NaOH}$  1 M conforme **FIGURA 5.39**. Redução em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, com  $v=10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M.  $E_i$  +1,65 Volts,  $E_\lambda \sim +1,18$  Volts.

No caso em que a inversão da varredura se dá imediatamente após o pico atribuído à passagem  $\text{PbO}_2$  a  $\text{PbO}/\text{PbO}_n$ , aparece o pico correspondente à reação inversa, na subsequente varredura anódica, como vemos na **FIGURA 5.43**. Este pico não se modifica se antes da varredura anódica se corta a polarização como mostra a **FIGURA 5.44**. Este resultado indica que para este tempo que se permaneceu o circuito aberto com o eletrodo imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  não houve formação de  $\text{PbSO}_4$  pela dirupção do filme de  $\text{PbO}$ .

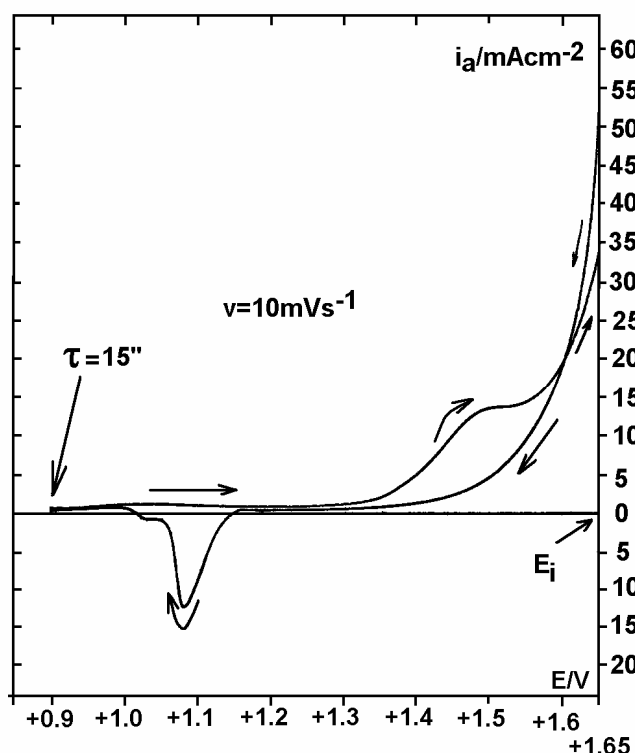


**FIGURA 5.43:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do  $PbO_2/PbO$  de eletrodo de  $PbO_2$  crescido sobre  $Pb$  em solução  $NaOH$  1 M conforme **FIGURA 5.39**. Redução em solução  $H_2SO_4$  4,6 M, com  $v=10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER  $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$  4,6 M.  $E_i$  +1,65 Volts,  $E_\lambda \sim +1,05$  Volts.



**FIGURA 5.44:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do  $PbO_2/PbO$  de eletrodo de  $PbO_2$  crescido sobre  $Pb$  em solução  $NaOH$  1 M conforme **FIGURA 5.39**. Redução em solução  $H_2SO_4$  4,6 M, com  $v=10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER  $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$  4,6 M.  $E_i$  +1,65 Volts,  $E_\lambda \sim +1,05$  Volts com polarização interrompida neste potencial por 15 segundos.

A **FIGURA 5.45** mostra o caso em que se atinge potenciais bem inferiores aos do pico de  $\text{PbO}_2$  a  $\text{PbO/PbO}_n$ . Neste caso, o único efeito observado é o aumento do pico anódico da reação inversa. O mesmo se repete quando, antes da varredura reversa, se desconecta o eletrodo. Todas estas experiências apontam no sentido de que o filme formado pela redução do  $\text{PbO}_2$  não sofreria processos de dirupção pela eliminação do campo que o gerou (campo que gera a saída dos íons  $\text{O}^{2-}$  e transforma o  $\text{PbO}_2$  em  $\text{PbO/PbO}_n$ ).



**FIGURA 5.45:** Voltametria catódica/anódica na região de potencial do  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  de eletrodo de  $\text{PbO}_2$  crescido sobre  $\text{Pb}$  em solução  $\text{NaOH}$  1 M conforme **FIGURA 5.39**. Redução em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, com  $v=10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M.  $E_i$  +1,65 Volts,  $E_\lambda \sim +0,9$  Volts com polarização interrompida neste potencial por 15 segundos.

### 5.3.1 CONCLUSÕES PARCIAIS PARA O SISTEMA Pb/MEIO ALCALINO PARA A FORMAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETRODO DE PbO<sub>2</sub>

Através do estudo das voltametrias do Pb em NaOH, além de discutir-se vários aspectos dos filmes formados, se pôde demonstrar que a altos potenciais, na região do pico mais anódico, esperando-se tempo suficiente, se logra obter um eletrodo de PbO<sub>2</sub>, que segundo a literatura é a forma  $\alpha$ . O fato de que o filme crescido é de PbO<sub>2</sub> foi demonstrado por meio de voltametrias em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e pelo uso de medidas de infravermelho com transformada de Fourier.

Ao contrário do sistema previamente estudado de Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M para a formação do PbSO<sub>4</sub>, todas estas experiências de formação do filme de PbO<sub>2</sub> em meio NaOH 1 M com redução em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M apontam no sentido de que o filme formado pela redução do PbO<sub>2</sub> não estaria sofrendo processos de dirupção pela eliminação do campo que o gerou (campo que gera a saída dos íons O<sup>2-</sup> e transforma o PbO<sub>2</sub> em PbO/PbO<sub>n</sub>).

Observa-se também a presença de dois processos de dissolução envolvidos na região de potencial em questão, indicando a presença de dois filmes distintos e estes processos de dissolução estão sobrepostos à redução da parte não dissolvida destes filmes de Pb<sup>2+</sup>.

Ainda assim, este procedimento permitiu que o eletrodo de PbO<sub>2</sub> neste meio alcalino fosse bem formado e também apresenta-se bastante plano, ao contrário do que se foi obtido nos caso de eletrodos de PbO<sub>2</sub> formado em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (uma rugosidade da ordem de 30, como já citado anteriormente).

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

O estudo para o primeiro sistema permitiu elucidar uma série de fenômenos e as condições em que eles ocorrem sobre a superfície daquele eletrodo já sinalizando um mecanismo de nucleação e crescimento para a formação do filme de  $\text{PbSO}_4$  e mecanismo de dissolução-precipitação para a redução deste filme envolvendo também a dirupção do filme formado.

A partir destes resultados p6de-se propor um modelo dos fenomenos observados em cada etapa voltamétrica com os vários fenômenos observados durante o processo de carga/descarga do eletrodo.

A obtenção de filmes de  $\text{PbO}_2$  para um posterior estudo sobre mecanismos que estariam envolvendo os processos de formação e redução deste eletrodo pode ser realizada de maneira satisfatória e reprodutível em solução alcalina, com posterior redução em solução de ácido sulfúrico, apesar dos problemas já assinalados.



## CAPÍTULO 7

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

#### O SISTEMA Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Em um trabalho futuro deverá ser avaliado se o deslocamento de picos que se observa ao se variar a concentração das soluções de trabalho de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deve-se somente à diferença de polarização entre os sistemas, conforme discutido anteriormente, ou se também há a influência da variação de concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Também seria importante investigar, para sistema Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em circuito aberto, como as  $C_{H_2SO_4}^N$ , de  $C_{HSO_4^-}^N$  e de  $C_{SO_4^{2-}}^N$  influenciam a quantidade de filme que recobre a superfície do chumbo e com que velocidade isto ocorre, para cada uma das diferentes concentrações nominais de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Com relação à reativação do filme (densidade de carga anódica) observada durante o processo catódico, antes do pico de redução do filme, para o sistema Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esta deve ser mais bem estudada a fim de se identificar melhor o fenômeno que estaria ocorrendo nesta situação e também se a utilização de outras ligas de Pb respondem da mesma maneira que para o Pb puro.

Uma vez que se consegue a estabilização do eletrodo de Pb em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, deve-se investigar com mais profundidade os fenômenos que estariam ocorrendo nesta situação para se otimizar o procedimento, avaliando o tempo necessário para a redução do filme durante o tratamento catódico, o melhor potencial na região de evolução de hidrogênio bem como a influência da velocidade de varredura deste procedimento. Também se deve estender o estudo deste tratamento de estabilização a outros metais e outras ligas de Pb.

Com relação à nucleação de  $\text{PbSO}_4$ , sabendo-se que este fenômeno ocorre, antes que se atinjam o potencial e densidade de corrente de pico, deve-se investigar dentro desta região qual é o potencial/densidade de corrente que este fenômeno ocorre e quando se deixa de observá-lo.

### **O SISTEMA $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$**

Poderia ser investigada relação entre a irreprodutibilidade encontrada no sistema  $\text{Pb}/\text{NaNO}_3$  com a possível ocorrência de pit sobre a superfície do  $\text{Pb}$ , citada na literatura.

Deve-se também se aprofundar na investigação sobre as condições experimentais para se observar ou não fenômenos de nucleação para filmes de óxidos, uma vez que existe uma suspeita da formação de núcleos quando o que se cresce não é mais um filme 2 D, mas sim um 3 D.

Também se deverá investigar a possibilidade da dirupção do filme de  $\text{PbO}$  formado a partir do  $\text{PbO}_2$  e sua posterior transformação a  $\text{PbSO}_4$ .

A partir da obtenção de filmes de  $\text{PbO}_2$  ter sido realizada de maneira satisfatória e reprodutível em solução alcalina, com posterior redução em solução de ácido sulfúrico, poderiam ser iniciados estudos sobre mecanismos que estariam envolvendo os processos de formação e redução deste eletrodo.

## CAPÍTULO 8

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- “Binary Alloy Phase Diagrams” 2<sup>th</sup> edition – vols.1 e 3. Eds Massalshi, T. B.; Okamoto, H.; Subramanian, P. R. & Kacpizak, L. - Publish Scott Jr, W. W., ASM International – The Materials Information Society. pps 20-970, 3002-3031.
- ABACI, S.; PEKMEZ, K.; HÖKELEK, T. & YILDIZ, A. “Investigation Of Some Parameters Influencing Electrocrystallisation Of PbO<sub>2</sub>” *J. Power Sources*, **88**:232-236, 2000.
- ALBANI, O. A.; ZERBINO, J. O.; VILCHE, J. R. & ARVIA, A. J. *Electroch. Acta* **31**:1403-1411, 1986.
- AMIN, M. A. & ABDEL REHIM, S. S. “Pitting Corrosion Of Lead In Sodium Carbonate Solutions Containing NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Ions” *Electrochim. Acta*, **49**(15):2415-2424, 2004.
- AVACA, L. A.; GONZALEZ, E. R.; TREMILIOSI-FILHO, G. & D’ALKAINE, C. V. “Film Formation In The Pb(II) Region Of The Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> System” *J. Power Sources*, **30**(1-4): 161-167, 1990.
- BARD, A. J. & FRAULKER, L. R. “Electrochemical Methods – Fundamentals And Applications” 1980, John Wiley & Sons, Inc.
- BATTAGLIA, V. & NEWMAN, J. “Modeling Of A Growing Oxide Film: The Iron/Iron Oxide System”. *J. Electrochem. Soc.*; **142**(5):1423-1430, 1995.
- BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N. & D’ALKAINE, C. V. “Some Problems Related To The Reduction Charge In Potentiodynamic Studies Of Passivating Films”. *Portugaliae Electrochim. Acta*; **5**:175-178, 1987.
- BIRSS, V. I. & SHEVALIER, M. T. “The Lead Anode In Alkaline Solutions. I. The Initial Oxidation Processes” *J. Electrochem. Soc.*, **134**(4):802-808, 1987(a).
- BIRSS, V. I. & SHEVALIER, M. T. “The Lead Anode In Alkaline Solutions. II. The Mechanism Of PbO Film Formation” *J. Electrochem. Soc.*, **134**(7):1594-1600, 1987(b).

- BODE, H. "Lead Acid Batteries", John Wiley & Sons, N. Y., 1977.
- BRANDON, N. P.; PILONE, D.; KELSALL, G. H. & YIN, Q. "Simultaneous Recovery Of Pb And PbO<sub>2</sub> From Battery Plant Effluents. Part II." *J. Applied Electrochem.*, **33**:853-863, 2003.
- BUCHANAN, J. S. & PETER, L. M. "Photocurrent Spectroscopy Of The Lead Electrode In Sulphuric Acid" *Electrochimica Acta*, **33**(1):127-136, 1988.
- BULLOCK, K. R.; TRISCHAN, G. M. & BURROW, R. G. "Electrochemical And Microprobe Laser Raman Studies Of Lead Corrosion In Sulfuric Acid" *J. Electrochem. Soc.* **130**(6):1283-1289, 1983.
- CABRERA, N. & MOTT, N. F. "Theory Of Oxidation On Metals". *Reports on Progress in Physics*, **XII**:163-184, 1948.
- CZERWIŃSKI, A.; ŻELAZOWSKA, M.; GRDEŃ, M.; KUC, K.; MILEWSKI, J. D.; NOWACKI, A.; WÓJCIK, G. & KOPCZYK, M. "Electrochemical Behavior Of Lead In Sulfuric Acid Solutions" *J. Power Sources*, **85**(1):49-55, 2000.
- D'ALKAINE, C. V. & FERNANDES, F. P. "Dirupção De Filmes De Passivação Crescidos Galvanostaticamente. O Caso Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>" *XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - SIBEE*, Londrina –PR (2005), CD-ROM trabalho CTS.56, Oral.
- D'ALKAINE, C. V. & PRATTA, P. M. P. "Electrochemical Data About Disruption Of Passivating Films. The Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> System". *Passivity 9*, Paris – França (2005) CD-ROM trabalho (oral) And in "Passivation of Metals and Semiconductors and Properties of Thin Oxide Layers" Editors Ph. Marcus e V. Maurice, Elsevier, Amsterdam, p. 161-166 (2006)(b)
- D'ALKAINE, C. V. & PRATTA, P. M. P. "Efeitos De Ciclos De Formação Eletroquímica De Filmes De Passivação Sobre Superfícies Metálicas. Caso Do Sistema Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>" - *60º Congresso Anual – Internacional ABM*, Belo Horizonte –MG (2005), Trabalho 5130. Oral (a)
- D'ALKAINE, C. V. & PRATTA, P. M. P. "Influência Do Tratamento Superficial Em Processos De Nucleação De Filmes De Passivação.

Caso Do Chumbo Em Ácido Sulfúrico” 59<sup>o</sup> Congresso Anual –  
*Internacional ABM*, São Paulo –SP (2004), Trabalho 4070 (b).

D’ALKAINE, C. V. & PRATTA, P. M. P. “Ruptura De Filmes Anódicos  
Quando Da Eliminação Do Campo Elétrico Atraves Dos Mesmos.  
O Sistema Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”- *XIV Simpósio Brasileiro de  
Eletroquímica e Eletroanalítica - SIBEE*, Teresópolis –RJ (2004),  
CD-ROM trabalho FUN-28.

D’ALKAINE, C. V. & SANTANNA, M. A. “The Energetic Coefficient In  
Lead/Acid Battery Positive Plates” *J. Power Sources*, **30**(1-4):153-  
158, 1990(a).

D’ALKAINE, C. V. “Cinética De Crescimento De Filmes De Passivação”  
*Conferência Plenária - XI Congresso Ibero-Americano de  
Eletroquímica – Editora da Universidad de La Laguna – Secretaria  
de Publicaciones, Tenerife – Espanha*, 25-49, 1991.

D’ALKAINE, C. V. “Passivity And Dynamic Systems” *Conferencia Plenária  
15<sup>th</sup> International Corrosion Congress (ICC)*, 22 a 27 de setembro  
de 2002- Granada- Spain.

D’ALKAINE, C. V. “The Growth Kinetics Of Passivating Films Through The  
Hopping Motion Model” *Trends in Corrosion Research*, **1**: 91-110,  
1993.

D’ALKAINE, C. V.; ANDRADE, J. DE & IMPINNISI, P. R. “A Practical  
Method To Follow The Evolution Of Electrochemically Active  
Areas During Plate Formation Processes In Lead Acid Batteries” *J.  
Power Sources*, **85**(1):131-136, 2000(a).

D’ALKAINE, C. V.; CARUBELLI, A. & LOPES, M. C. “Negative Plate  
Discharge In Lead Acid Batteries. Part I: General Analysis,  
Utilization And Energetic Coefficients” *J. Applied Electrochem.*,  
**30**(5): 585-590, 2000(b).

D’ALKAINE, C. V.; CARUBELLI, A.; FAVA, H. W. & SANHUEZA, A. C.  
“Relation Between Energetic And Utilization Coefficients In The  
Positive Plates Of Automotive Lead/Acid Batteries” *J. Power  
Sources*, **53**: 289-292, 1995.(b)

D’ALKAINE, C. V.; GARCIA, C. M.; BRITO, G. A. O.; PRATTA, P. M. P. &  
FERNANDES, F. P. “Disruption Processes At Films

- Electrochemically Grown On Metals” *J. Solid State Electroch.*, **11**(11):1575-1583, 2007.
- D’ALKAINÉ, C. V.; IMPINNISI, P. R. & CARUBELLI, A. “Positive Tubular Plates Of The Lead Acid Battery. General Analysis Of The Discharge Process” *J. Power Sources*, **113**(2):293-300, 2003(a).
- D’ALKAINÉ, C. V.; IMPINNISI, P. R. & ROCHA, J. R. “Pasted Positive Plate Of Lead-Acid Battery. General Analysis Of Discharge Processes” *J. Power Sources*, **116**(1-2):203-210, 2003(b).
- D’ALKAINÉ, C. V.; SOUZA, L. M. M.; IMPINNISI, P. R. & ANDRADE, J. “Processes Involved In Charging Of Discharged Lead-Acid Battery Electrodes By Pulse Methods. I-Quantitative Analysis For Flat Negative Electrodes” *J. Power Sources*; **158**:997-1003, 2006.
- DA SILVA, L. M.; DE FARIA, L. A. & BOODTS, J. F. C. “Determination Of The Morphology Factor Of Oxide Layers”. *Electrochim. Acta*; **47**(3):395-403, 2001.
- DIGGLE, J. W.; DOWNIE, T. C. & GOULDING, C. W. “Anodic Oxide Films On Aluminum”. *Chemical Review*; **69**:365-405, 1969.
- DIMARTINI, C. “Lead and Lead Alloys” in American Society for Metals. ASM International Handbook Committee - ASM Handbook. Ohio: ASM International vol.9, 415-417, 1990. v.9 - “Metallography and microstructures”
- EDWARDS, D. B. & SCHMITZ, C. “Theoretical Calculations For Using Positive Electrode Compression To Increase Lead-Acid Battery Life” *J. Power Sources*, **85**(1):63-71, 2000.
- ELLIS, S. R.; HAMPSON, N. A.; WILKINSON, F.; BALL, M. C. & CULPIN, B. “Lead Dioxide Discharge Mechanism. A Reinvestigation Of Phol/Rickert Theory” *J. Electrochem. Soc.*, **134**(10):2388-2390, 1987.
- EL-NAGGAR, M. M. “Cyclic Voltammetry And Passivation Behavior Of Lead In Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> Solution” *J. Power Sources*, **126**(1-2):207-213, 2004.
- ESPINOZA-RAMOS, L. I.; RAMÍREZ, C.; HALLEN-LÓPEZ, J. M.; ARCE, E.; PALOMAR-PARDAVÉ, M. & ROMERO-ROMO, M. “Electrochemical Study Of Passive Layer Formation On Lead-Base

- Alloys Immersed In 5,31M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution” *J. Electrochem. Soc.*; **149**(12):B543-B550, 2002.
- FLETCHER, S. “Some New Formulae Applicable To Electrochemical Nucleation/Growth/Collision” *Electrochim. Acta*, **28**(7):917-923, 1993.
- FLETCHER, S. “Some Recent Developments in Electrochemical Nucleation-Growth-Collision Theory” *J. Electroanal. Chem.*, **118**:419-432, 1981.
- GOMES, M. R. & BRESCIANI FILHO, E. “Propriedades E Usos De Metais Não-Ferrosos. Alumínio-Chumbo-Cobre-Estanho-Zinco”, ABM- Associação Brasileira de Metais, IV impressão, Cap. 2; 103-138, 270, 1980.
- GREENWOOD, N. N. & EARNSHAW, A. “Chemistry Os The Elements” Pergamon Press, 2<sup>th</sup> edition, 1985, “Germanium, Tin And Lead” pp427-463.
- GRUGEON-DEWAELE, S.; LERICHE, J. B.; TARASCON, J. M.; DELAHAYE-VIDAL, A.; TORCHEUX, L.; VAURIJOUX, J. P.; HENN, F. & DE GUIBERT, A. “Soaking And Formation Of Tetrabasic Lead Sulfate” *J. Power Sources*, **64**(1-2):71-80, 1997.
- GUO, Y. “A New Potential-pH Diagram For An Anodic Film On Pb In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>” *J. Electrochem. Soc.*, **139**(8):2114-2120, 1992(a).
- GUO, Y. “Kinetics Of Oxidation Processes On Lead Electrode In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. I- The Growth Of The Lead Sulphate Layer.” *J. Electrochem. Soc.*, **142**(11):3643-3648, 1995(a).
- GUO, Y. “Kinetics Of Oxidation Processes On Lead Electrode In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. II- The Growth Of The PbSO<sub>4</sub> And PbO Layer.” *J. Electrochem. Soc.*, **142**(10):3378-3382, 1995(b).
- GUO, Y. “The Kinetics Of The Reduction Processes Of PbO Film On Pb In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. II- Linear Sweep Voltammetry (*lsv*)”. *Electrochim. Acta*; **37**(3):495-499, 1992(b).
- GUO, Y.; HUA, S.; XU, H. & YANG, Y. “Kinetics Of Oxidation Processes On Lead Electrode In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. III- To Study The Growth Of The PbO Layer By Linear Sweep Voltammetry” *J. Electrochem. Soc.*, **143**(4):1157-1160, 1996.

- HATCH, J. E. “Aluminum Powder And Powder Metallurgy Products”. In: *Aluminum-Properties and Physical Metallurgy*-American Society for Metals, Metals Park, Ohio- 6<sup>th</sup> edition; 379-397, 1993.(a)
- HATCH, J. E. “Corrosion Behavior”. In: *Aluminum-Properties And Physical Metallurgy*, American Society for Metals-Metals Park, Ohio-6<sup>th</sup> edition, 424 pags; 242-319, 1993.(b)
- HIRASAWA, T.; SASAKI, K.; TAGUCHI, M. & KANEKO, H.  
“Electrochemical Characteristics Of Pb-Sb Alloys In Sulfuric Acid Solutions” *J. Power Sources*, **85**: 44-48, 2000.
- HOFMANN, W. “Lead And Lead Alloys – Properties And Technology”  
Tradução para o ingles da segunda edição alemã revisada por Lead Development Association, London. 1970. Springer-Verlag Berlin Heidelberg · New York, 551ps.
- <http://www.cetico.hpg.ig.com.br/occam.html>
- [http://www.infomet.com.br/diagramas\\_fases\\_vista.php?id\\_diagrama=371\(25/10/2007\)](http://www.infomet.com.br/diagramas_fases_vista.php?id_diagrama=371(25/10/2007))
- <http://www.pncq.org.br/atualização/docs/H2O.doc> (30/09/2003)
- IVES, D. J. G. & JANZ, G. J. “General And Theoretical Introduction”. In: *Reference Electrodes-Theory And Practice*, (Eds). David J. G. Ives, George J. Janz - Academic Press, New York and London 1961; 1-70.
- IVES, D. J. G. & SMITH, G. J. “General And Theoretical Introduction”. In: *Reference Electrodes-Theory And Practice*, (Eds). David J. G. Ives, George J. Janz - Academic Press, New York and London 1961; 403 - 410.
- KIM, S. C. & HONG, W. H. “Analysis Of The Discharge Performance Of A Flooded Lead/Acid Cell Using Mathematical Modeling”. *J. Power Sources*; **77**:74-82, 1999.
- KIRK, B. S. & OTHMER, D. F. “Encyclopedia Of Chemical Technology” John Willey - NY, 2<sup>a</sup> ed., 1963.
- KOBAYASHI, K. & SHIMIZU, K. “Influence Of (-Alumina On The Structure Of Barrier Anodic Oxide Films On Aluminum”. *J. Electrochem. Soc.*; **135**(4):908-910, 1988.



- KUHN, A.T. "Techniques In Electrochemistry, Corrosion And Metal Finishing – A Handbook" John Willey & Sons, 1987. Cap.5 pp55-74 (autor: A. T. Kuhn).
- LAMBERT, D. W. H.; MANDERS, J. E.; NELSON, R. F.; PETERS, K.; RAND, D. A. J. & STEVENSON, M. "Strategies For Enhancing Lead-Acid Battery Production And Performance" *J. Power Sources*, 88: 130-147, 2000.
- LIN, L. F.; CHAO, C. Y. & MACDONALD, D. D. "A Point Defect Model For Anodic Passive Films-2.Chemical Breakdown And Pit Initiation". *J. Electrochem. Soc.*, 128(6):1194-1198, 1981.
- LOPES, M. C. "Estudo Dos Processos De Descarga De Placas Positivas Empastadas Da Bateria Chumbo-Ácido" São Carlos - Dissertação (Mestrado em Química - Físico-Química) Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos 1995;
- MEISSNER, E. "How To Understand The Reversible Capacity Decay Of The Lead Dioxide Electrode" *J. Power Sources*, 78(1-2): 99-114, 1999.
- MONAHOV, B. & PAVLOV, D. "Influence Of Antimony On The Structure And The Degree Of Hydration Of The Anodic PbO<sub>2</sub> Layer Formed On Pb-Sb Electrodes" *J. Electrochem. Soc.*; 141(9):2316-2326, 1994.
- MONAHOV, B.; PAVLOV, D. & PETROV, D. "Influence Of Ag As Alloy Additive On The Oxygen Evolution Reaction On Pb/PbO<sub>2</sub> Electrode" *J. Power Sources*, 85(1):59-62, 2000.
- MONAHOV, B.; PAVLOV, D.; KIRCHEV, A. & VASILEV, S. "Influence Of pH Of The H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution On Then Phase Composition Of The PbO<sub>2</sub> Active Mass And Of The PbO<sub>2</sub> Anodic Layer Formed During Cycling of Lead Electrodes" *J. Power Sources*; 113(2): 281-292, 2003.
- MONTASER, A. A.; VELUCHAMY, P. & MINOURA, H. "Structure, Morphology And Photoelectrochemical Responses Of Anodic PbO Films Formed On Pb Electrodes In Various Concentrations Of Alkaline Solution" *J. Electroanal. Chemistry*, 419(1):47-53, 1996.
- MURUGAN, K.; VANMATHI, G. & RANGARAJAN, S. K. "Characterizing The Early Stages Of Electrochemical Phase Formation Of Lead Sulfate Films" *J. Electrochem. Soc.*, 142(6): 1770-1776, 1995.

- ORD, J. L.; CLAYTON, J. C. & BRUDZEWSKI, K. “The Effect Of Electrostriction On The Anodic Oxidation Of Tungsten”. *J. Electrochem. Soc.*; **125**(6):908-914, 1978.
- PAVLOV, D. & DINEV, Z. “Mechanism Of Electrochemical Oxidation Of Lead To Lead Dioxide Electrode In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution” *J. Electrochem. Soc.*; **127**(4):855-863, 1980.
- PAVLOV, D. & PETKOVA, G. “Phenomena That Limit The Capacity Of The Positive Lead Acid Battery Plates - I. The Charge Potential Transient As An Indicator Of Positive Plate State Of Charge And State Of Health” *J. Electrochem. Soc.*; **149**(5):A644-A653, 2002.(a)
- PAVLOV, D. & PETKOVA, G. “Phenomena That Limit The Capacity Of The Positive Lead Acid Battery Plates - II. Electrochemical Impedance Spectroscopy And Mechanism Of Discharge Of The Plate” *J. Electrochem. Soc.*, **149**(5):A654-A661, 2002.(b)
- PAVLOV, D.; BALKANOV, I. & RACHEV, P. “Orthorhombic PbO Formation During The Discharge Of Lead Acid Batteries PbO<sub>2</sub> Active Mass” *J. Electrochem. Soc.*, **134**(10):2390-2398, 1987.
- PAVLOV, D.; KIRCHEV, A.; STOYCHEVA, M. & MONAHOV, B. “Influence Of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Concentration On The Mechanism Of The Processes And On The Electrochemical Activity Of The Pb/PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> Electrode” *J. Power Sources*, **137**(2):288-308, 2004.
- PAVLOV, D.; ZANOVA, S. & PAPAHOV, G. “Photoelectrochemical Properties Of The Lead Electrode During Anodic Oxidation In Sulfuric Acid Solution” *J. Electrochem. Soc.*, **124**(10):1522-1528, 1977.
- POURBAIX, M. “Lead” – Pourbaix Diagram In: *Atlas Of Electrochemical Equilibria In Aqueous Solutions*. Ed. Marcel Pourbaix; National Association of Corrosion Engineers - Houston, Texas, USA -2nd edition 1974; 485-492 (b).
- POURBAIX, M.; ZOUBOV, N.; VANLEUGENHAGHE, C. & VAN RYSELBERGHE, P. “Lead-Pourbaix Diagram”. *Atlas Of Electrochemical Equilibria In Aqueous Solutions*. 2nd Edition, National Association Of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA 1974; 485-492.(b)

- PRATTA, P. M. P. “*Estudo Cinético Do Crescimento De Filmes De Passivação De Óxido De Alumínio Sobre Alumínio Sob Condições Voltamétricas*” São Carlos-Dissertação (Mestrado em Química - Físico-Química) Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos 2002; 256 págs.
- PRENGAMAN, R. D. “A Guide To The Selection Of Grid Alloy” *3ELBEC Batteries International*, 1992, 24-29.
- PRENGAMAN, R. D. “Lead-Acid Technology: A Look To Possible Future Achievements” *J. Power Sources*, **78**(1-2): 123-129, 1999.
- QUAGLIANO, J. V.; VALLARINO, L. M. “Química” – Tradução de Aïda Espinola, PhD – 3ª edição, 1973, Editora Guanabara – “As famílias Boro-Alumínio e Carbono-Silício: Elementos Dos Grupos III-B e IV-B”, pp716-724.
- ROBINSON, R. A. & STOKES, R. H. “The Strong Acids”. In *“Electrolyte Solutions-The Measurement And Interpretation Of Conductance, Chemical Potential And Diffusion In Solutions Of Simple Electrolytes”* New York, Ac P. 1955; Cap. 13:359-380.
- ROCHA-FILHO, R. C. “*Adsorção Simultânea Dos Íons Iodeto E Tiocianato Sobre Eletrodos De Mercúrio*” Tese Doutorado em Ciências - Físico-Química, Instituto de Física e Química de São Carlos, Departamento de Química e Física Molecular, USP, São Carlos 1983; 185p.
- SANTIN, B. DE O. “*Estudos Quantitativos Das Transformações Termodinâmicas Ocorridas Durante O Processo Pirometalúrgico De Recuperação De Pb A Partir De PbSO<sub>4</sub>*” São Carlos, Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2006, Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), 109p.
- SANTOS, M. A. S. DOS “*Estudo Eletroquímico Do Níquel Em Meio Alcalino*” São Carlos-Tese (Doutorado em Química - Físico-Química) Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos 1993; 336 págs.
- SATO, N. & OKAMOTO, G. “Electrochemical Passivation Of Metals”. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* - Plenum Press -New

- York, (Eds). J. O'M.Bockris, B. E. Conway, E. Yeager 1981; 4(cap.4):pp193-245.
- SATO, N. "A Theory For Breakdown Of Anodic Oxide Films On Metals". *Electrochim. Acta*; **16**:1683-1692, 1971.
- SATO, N. "The Passivity Of Metals And Passivating Films". In: *Passivity of Metals* - (Eds). Robert P. Frankenthal, Jerome Kruger - The Electrochemical Society, INC., Princeton, New Jersey 1978; 29-58.
- SCULLI, J. C. "Fundamentos De La Corrosión", Editorial Alhambra S.A., 1968.
- SHIMIZU, K.; TAJIMA, S.; THOMPSON, G. E. & WOOD, G. C. "The Development Of Flaws Containing Alfa-Crystalline Alumina Regions In Barrier Anodic Films On Aluminum" *Electrochim. Acta*; **25**(11):1481-1486, 1980.
- SHINOHARA, N.; OKUMIYA, M.; HOTTA, T.; NAKAHIRA, K.; NAITO, M. & UEMATSU, K. "Formation Mechanisms Of Processing Defects And Their Relevance To The Strength In Alumina Ceramics Made By Powder Compaction Process" *J. of Material Science*; **34**:4271-4277, 1999.
- SHIOTA, M.; KAMEDA, T.; MATSUI, K.; HIRAI, N. & TANAKA, T. "Electrochemical Properties Of Lead Dioxide Formed On Various Lead Alloy Substrates" *J. Power Sources*, **144**(2):358-364, 2005.
- SHIOTA, M.; YAMAGUCHI, Y.; NAKAYAMA, Y.; ADACHI, K.; TANIGUCHI, S.; HIRAI, N. & HARA, S. "In Situ Observation Of Morphology Change In Lead Dioxide Surface For Lead-Acid Battery" *J. Power Sources*, **95**(1-2):203-208, 2001.
- SIKORA, E. & MACDONALD, D. D. "Defining The Passive State" *Solid State Ionics*, **94**(1-4):141-150, feb 1997.
- SIKORA, E.; SIKORA, J. & MACDONALD, D. D. "A New Method For Estimating The Diffusivities Of Vacancies In Passive Films". *Electrochim. Acta*; **41**(6):783-789, 1996.
- SIVARAMAIAH, G. & SUBRAMANIAN, V. R. "Low Antimonial Lead And Calcium-Lead Alloys For Battery Grids – A Review" *Bulletin of Electrochemistry* **4**(9):797-803, 1988.

- SLAVKOV, D.; HARAN, B. S.; POPOV, B. N. & FLEMING, F. “Effect Of Sn And Ca Doping On The Corrosion Of Pb Anodes In Lead Acid Batteries” *J. Power Sources*, **112**(1): 199-208, 2002.
- SMITH, J. F. & KUBALAK, R. R. “Lead And Lead Alloys- Properties And Selection: Nonferrous Alloys And Pure Metals”. Metals Handbook-ninth edition- American Society for Metals, Metals Park, Ohio. Prepared by under the direction of the ASM Handbook Committee 1979; **2**:493-522.
- SOUZA, L. M. M. “*CINÉTICA ELETROQUÍMICA DO CHUMBO EM MEIO DE ÁCIDO SULFÚRICO*” São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 1994, Tese (Doutorado em Química – Físico-Química), 271p.
- STERNBERG, S.; APĂTEAU, L. & BRĂNZOI, V. “Mathematical Modeling Of Current-Potential Curves For The Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> System” *J. Power Sources*, **30**(1-4): 243-248, 1990.
- STEWART, L. L.; BENNION, D. N. & LAFOLLETTE, R. M. “Mathematical Model Of The Anodic Oxidation Of Lead” *J. Electrochem. Soc.*, **141**(9):2416-2421, 1994.
- TAKAHASHI, K.; HOSHIHARA, N.; YASUDA, H.; ISHII, T. & JIMBO, H. “Two Phenomena In Interface Between Positive Active Material And Pb-Ca-Sn Grid”. *LABAT* 1989;
- TAKEHARA, Z. “Dissolution And Precipitation Reactions Of Lead Sulfate In Positive And Negative Electrodes In Lead Acid Battery” *J. Power Sources*, **85**(1): 29-37, 2000.
- TREMILIOSI FILHO, G. “Estudos Eletroquímicos Do Chumbo Em Soluções Concentradas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>” São Carlos – Tese (Doutorado em Ciências - Físico-Química) Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo 1986; 166 págs.
- VARELA, F. E.; CODARO, E. N. & VILCHE, J. R. “Reaction And System Modeling For Pb And PbO<sub>2</sub> Electrodes” *J. Applied Electrochem.*, **27**(48):1232-1244, 1997.
- VARELA, F. E.; GASSA, L. M. & VILCHE, J. R. “Kinetics And Mechanism Of The Electroreduction Of Anodic Layers Formed On Lead In 5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> At 25<sup>0</sup>C” *Electrochim. Acta*, **37**(6):1119-1127, 1992.

- VARELA, F. E.; VELA, M. E.; VILCHE, J. R. & ARVIA, A. J. “Kinetics And Mechanism Of PbSO<sub>4</sub> Electroformation On Pb Electrodes In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Aqueous Solutions” *Electrochim. Acta*, **38**(11): 1513-1520, 1993.
- VARELA, F. E.; VILCHE, J. R. & ARVIA, A. J. “A Computer Simulation Of Voltammograms Describing The Active-Passive Transition Of Pb In Sulphuric Acid” *Electrochim. Acta*, **39**(3): 401-406, 1994.
- VELUCHAMY, P. & MINOURA, H. “Characterization Of Potentiostatically Prepared Anodic Lead Oxide Films On Lead Electrode In Hot Alkaline Solution” *J. Electrochem. Soc.*, **142**(6): 1799-1805, 1995.
- VELUCHAMY, P.; SHIMIZU, M. & MINOURA, H. “Electrochemical Behavior Of A Pb Electrode Under Galvanostatic And Potentiostatic Conditions In Hot Alkaline Solution” *J. Electroanal. Chemistry*, **379**(1-2):253-259, 1994.
- VOGEL, A. “Química Analítica Qualitativa” 1981; 665 págs.
- WEAST, R. C. “CRC Handbook Of Chemistry And Physics”, 1991.
- YAMASHITA, J.; YUFU, H. & MATSUMARU, Y. “Study On A Microstructure Of A Positive Grid Corrosion Film In A Sealed Lead-Acid Battery With Pb/Ca/Sn Alloy Grid” *Denki Kagaku*, **56**(11): 961-965, 1988.
- ZONG, S.; WANG, J.; LIU, H. K.; DOU, S. X. & SKYLLAS-KAZACOS, M. “Influence Of Alloying With Bismuth On Electrochemical Behavior Of Lead-Calcium-Tin Grid Alloys” *J. Power Sources*; **66**(1-2):107-113, 1997.

## APENDICE A

Este apêndice contém os procedimentos experimentais adicionais realizados. Estes não constam no capítulo próprio para Materiais e Métodos, pois são procedimentos preparatórios para a parte experimental deste estudo.

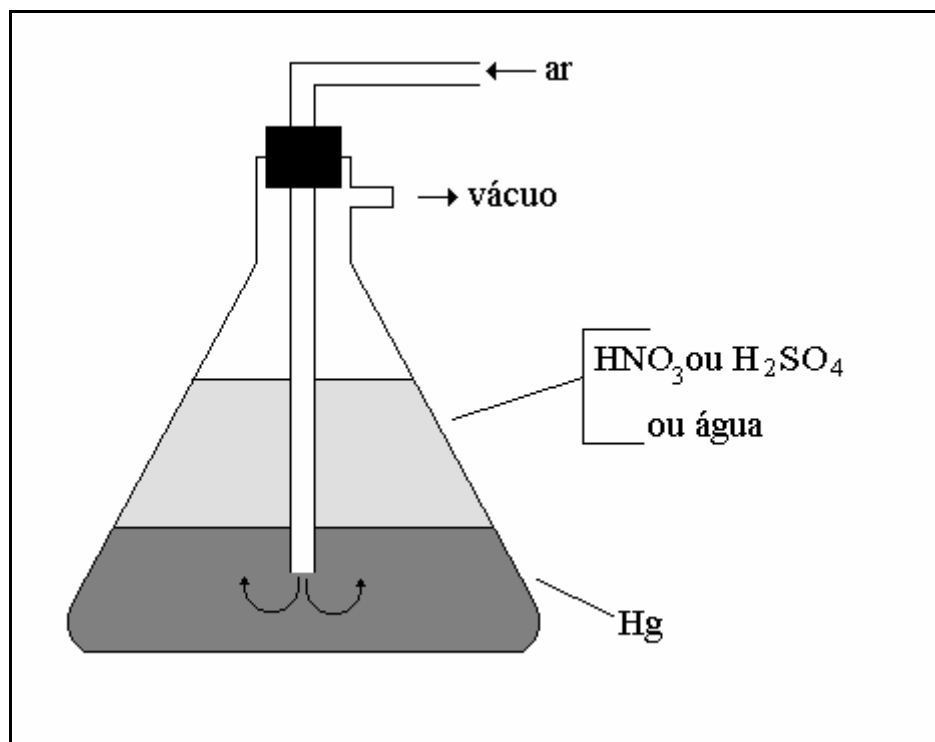
### A.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A PURIFICAÇÃO DE MERCÚRIO METÁLICO

Os eletrodos de referência foram confeccionados com mercúrio purificado. Esta purificação se fez necessário, pois a substância  $\text{HgSO}_4$  foi gerada “*in situ*” no próprio eletrodo e para evitar contaminação deste eletrodo com impurezas e desta maneira se obter um eletrodo de referência não confiável, conforme será descrita adiante.

Primeiramente o mercúrio armazenado (cerca de 300 ml) foi lavado em água durante 10 minutos. Em seguida separado da solução aquosa com o auxílio de um funil de separação.

O mercúrio foi filtrado por gravidade em papel de filtro com um orifício provocado por uma ponta de alfinete. Este processo permite que o mercúrio escoe pelo papel que retenha parte das impurezas mais grosseiras que a lavagem com água não arrastou.

O mercúrio filtrado foi transferido para um kitasato com capacidade para 500 ml. Adicionou-se 100 ml de uma solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ao mercúrio. O kitasato foi tampado com uma rolha contendo um canudo em forma de L, conforme mostra a **FIGURA A.1**. Este sistema foi conectado a uma trompa de vácuo dentro de uma capela. O ar foi borbulhado por este sistema durante 24 horas.



**FIGURA A.1:** Esquema do sistema de vácuo para borbulhar ar através das soluções montado dentro de uma capela.

A etapa seguinte foi separar novamente a solução aquosa do mercúrio com o auxílio de um funil de separação.

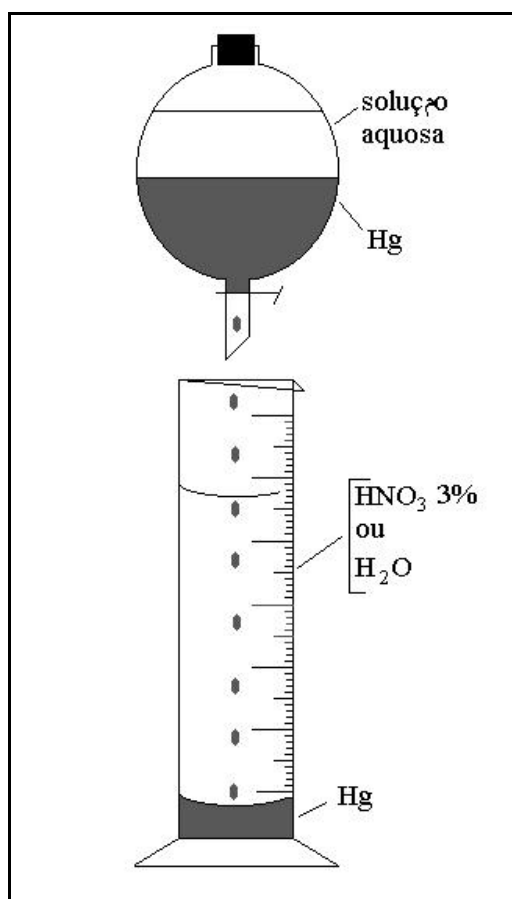
Montou-se novamente o sistema de vácuo dentro de uma capela. Adicionou-se ao mercúrio uma quantidade de 100 ml de água deionizada. Borbulhou-se ar durante 24 horas. Em seguida, o mercúrio foi novamente separado da solução aquosa com o auxílio de um funil de separação.

Novamente ao sistema de vácuo o mercúrio foi colocado juntamente com 100 ml de uma solução 15 % v/v de  $\text{HNO}_3$  e alguns cristais de sulfato ferroso. O vácuo foi ligado por mais 24 horas. Após este período, o mercúrio foi novamente separado da solução aquosa com o auxílio de um funil de separação e novamente filtrado por gravidade em papel de filtro com um orifício provocado por uma ponta de alfinete.



De volta ao kitasato, 100 ml de água foi adicionada ao mercúrio e novamente borbuhlado ar através do vácuo por mais 24 horas. Após este período, o mercúrio foi novamente separado da solução aquosa com o auxílio de um funil de separação. Esta etapa foi repetida para garantir a total remoção de resíduos das etapas anteriores. Novamente o mercúrio foi novamente separado da solução aquosa com o auxílio de um funil de separação e novamente filtrado por gravidade em papel de filtro com um orifício provocado por uma ponta de alfinete.

Em uma proveta de 1000 ml colocou-se 700 ml de uma solução 3 % v/v de  $\text{HNO}_3$  por onde o mercúrio foi gotejado lentamente. Este processo está mostrado na **FIGURA A.2**.



**FIGURA A.2:** Esquema de gotejamento do mercúrio através das soluções do procedimento de purificação do mesmo.

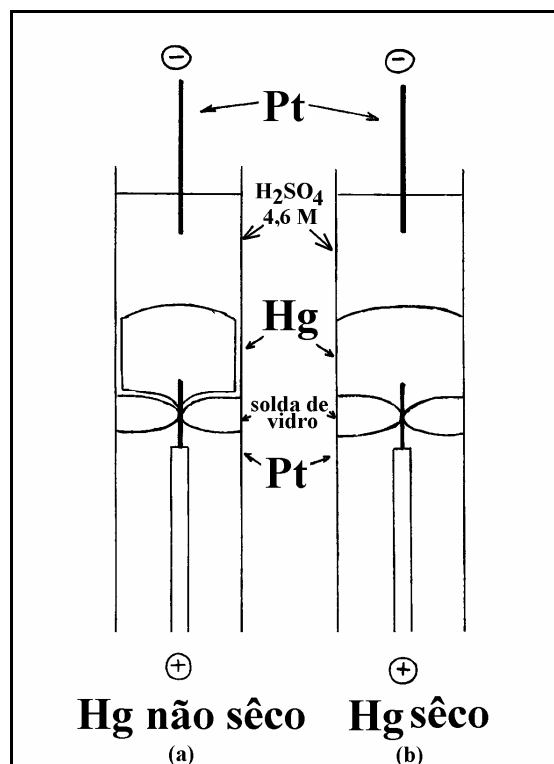
O mesmo procedimento foi feito agora com a proveta com 700 ml de água. Novamente o mercúrio foi novamente separado da solução aquosa com o auxílio de um funil de separação e novamente filtrado por gravidade em papel de filtro com um orifício provocado por uma ponta de alfinete. Esta filtração foi feita pelo menos mais 3 vezes para garantir a remoção de todo resíduo de etapas anteriores e de mercúrio oxidado que não foi removido anteriormente ou que tenha se formado durante o seu manuseio.

Após a purificação, o mercúrio foi armazenado em atmosfera de gás N<sub>2</sub>.

## **A.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A FORMAÇÃO ELETROQUÍMICA DO Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> UTILIZADO NA CONFECÇÃO DOS ELETRODOS DE REFERÊNCIA Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Primeiramente tentou-se a formação eletroquímica do Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para o eletrodo de referência Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no próprio eletrodo. O Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do eletrodo de referência foi gerado “*in situ*” aplicando-se uma corrente anódica de 2 mA.cm<sup>-2</sup>.

A preparação deste eletrodo consistiu em adicionar mercúrio metálico tratado quimicamente (conforme escrito no item **A 1** do **Apêndice**) no eletrodo que deve estar de ponta cabeça, até cobrir totalmente o fio de platina e adicionar um pouco mais para que este excesso seja transformado em Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Em seguida adicionou-se a solução de trabalho, no caso 4,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dentro desta solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mergulhou-se um eletrodo de fio de platina. Este eletrodo, juntamente como eletrodo de referência, que deve ainda permanecer invertido, são conectados a um galvanostato onde se aplica uma corrente de 2 mA.cm<sup>-2</sup>. O esquema deste procedimento pode ser visto na **FIGURA A.3**.



**FIGURA A.3:** Esquema do eletrodo de referência invertido para a formação do  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  “*in situ*”

Após a formação de 0,5 cm de altura de  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , deve-se cortar a corrente, renovar a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , inserir lã de vidro para manter a estrutura interna do eletrodo intacta. Somente após se colocar a lã de vidro o eletrodo pode ser desvirado e inserido em uma camisa de vidro preenchida com a solução de trabalho. Esta camisa deve conter no fundo uma região de vidro poroso para manter o contato elétrico com a solução de trabalho.

As tentativas de formar  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  no próprio eletrodo não foram bem sucedidas devido às dimensões do eletrodo conforme discutido a seguir.

A parte interna do eletrodo de referência possui um diâmetro que proporciona uma área interna de  $0,057 \text{ cm}^2$ . Com esta dimensão esbarramos em diversos obstáculos para a formação do  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  “*in situ*” partindo de um sistema  $\text{Pt}/\text{Hg}/\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 4,6 M}/\text{Pt}$ , onde se aplicou uma corrente anódica no

eletrodo de referência a ser formado, de  $69 \mu\text{A}$  ( $i=1,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) por 40 minutos ( $q_a=2,9 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

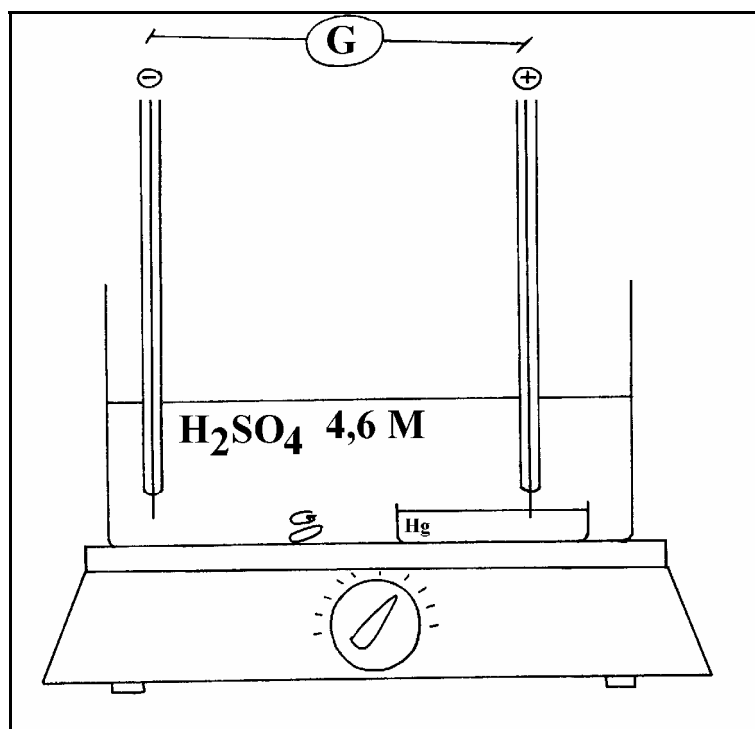
Com este procedimento, observou-se que o Hg apresenta um menisco acentuadamente convexo, enquanto que em eletrodos de maiores dimensões esta convexidade é mais branda. Este formato pode tornar as linhas de corrente não homogêneas, concentradas nas bordas. Isto estaria provocando a transformação do Hg em  $\text{Hg}_2\text{SO}_4\cdot\text{HgO}$  na região do mercúrio logo abaixo a borda do menisco, mantendo acima desta região uma espécie de gota de Hg que não sofre transformação, a não ser em sua superfície que está em contato com a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O  $\text{Hg}_2\text{SO}_4\cdot\text{HgO}$  formado passa lentamente a  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  após o sistema ser aberto.

Outro obstáculo encontrado é que apesar de a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ser muito mais concentrada que a recomendada por Ives & Smith [IVES & SMITH, 1961], as dimensões do eletrodo não estariam permitindo uma renovação da solução na interface Hg/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  que com o consumo de íons sulfato pelo mercúrio na formação do  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  promoveria um gradiente concentração na solução e o  $\text{SO}_4^{2-}$  não difundiria tanto pelas dimensões do eletrodo quanto devido ao potencial aplicado para a passagem de corrente de formação.

Todos estes fatores produziram a formação do  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  somente na interface Hg/  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e no interior do Hg (abaixo do menisco) após a interrupção da passagem de corrente.

Optou-se então pela formação eletroquímica “*ex situ*” do  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  para só então montar o eletrodo de referência [TREMILIOSI, 1986]. A formação eletroquímica “*ex situ*” do  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  realizada está descrita a seguir. Em uma placa de Petri de diâmetro 6,535 cm foi colocado cerca de 0,5 cm de altura de Hg tratado quimicamente (**APÊNDICE A.1**). Esta placa foi colocada em uma cuba de vidro. A placa foi totalmente coberta por uma solução de

$\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M. Na placa com o Hg foi mergulhada a ponta de um eletrodo de fio de platina (anodo); na solução, outro eletrodo de fio de platina foi mergulhado (catodo). O mercúrio foi anodizado sob uma corrente de 0,981 A durante oito horas (8 hs) e mantendo intensa agitação do eletrólito, conforme mostra o esquema da **FIGURA A.4**.

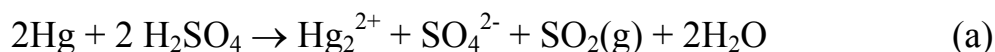


**FIGURA A.4:** Esquema da formação “*ex situ*” do  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  para a montagem do eletrodo de referência

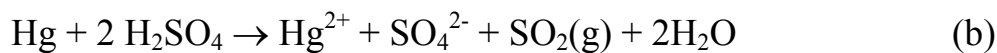
O produto formado apresentou uma cor cinza que precisou ser caracterizado com uma solução de amônia onde precipitará um composto de Hg(I) – (precipitado preto), ou um composto de Hg(II) de cor branca. Esta caracterização se faz necessária, pois se a reação foi realizada em excesso de Hg haverá a formação do  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , se o excesso for de  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  para se formar o  $\text{HgSO}_4$  [VOGEL, 1981]. Porém ambos os sais de mercúrio em ácido sulfúrico possuem coloração branca [WEAST, 1991]. As equações tanto da síntese quanto das caracterizações estão descritas a seguir [VOGEL, 1981].

- Formação eletroquímica do Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

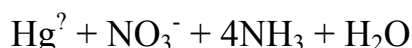
Para excesso de Hg:



Para excesso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

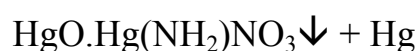


- Caracterização do produto eletroquímico:



branco(Hg II)

(c)



preto(Hg I)

cinza

(d)

O produto formado eletroquimicamente foi caracterizado como sendo sulfato mercurioso após dissolver uma ponta de espátula do sulfato mercurioso em um tubo de ensaio contendo HNO<sub>3</sub> 1 M e adicionando gotas de amônia 25 % P.A. Observou-se o escurecimento da solução do tubo de ensaio, tendendo para um tom preto indicando a presença de íons Hg<sup>+</sup> (eqs. a e c).

## APÊNDICE B

Este apêndice contém as análises das amostras de chumbo. Estas amostras foram analisadas através da técnica de emissão ótica com centelha de 400.000 Volts aplicada em 1 cm de diâmetro. O equipamento utilizado possui um limite de detecção de 5 %.

### B.1. ANÁLISE VIA EMISSÃO ÓTICA PARA O Pb PURO 1 (99,988%)

**TABELA B.1.1:** Eletrodos de chumbo confeccionados com chumbo puro 1 e suas dimensões.

ELETRODOS N <sup>o</sup>	DIAMETRO (cm)	ÁREA GEOMÉTRICA (cm <sup>2</sup> )
1	0,710	0,396
2	0,695	0,379
4	0,710	0,396

**TABELA B.1.2:** Resultado da análise via emissão ótica – limite de detecção: 5%, centelha ótica 400.000 Volts, área de análise: 1 cm diâmetro

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Concentração	SD	RSD
S	180.734	< LD %	0.00000	0.000
Se	196.090	< LD %	0.00000	0.000
Te	214.275	< LD %	0.00000	0.000
Cd	228.802	0.00050 %	0.00000	0.126
Sb	231.147	0.00018 %	0.00004	21.6
As	234.984	0.00046 %	0.00001	1.50
Fe	273.955	0.00020 %	0.00000	0.742
Mn	293.306	< LD %	0.00000	0.000
Bi	306.772	0.00812 %	0.00008	0.938
Sn	317.505	0.00050 %	0.00000	0.027
Pb	322.054	99.988 %	0.00000	0.006
Cu	324.754	0.00032 %	0.00000	0.317
Ag	328.068	0.00032 %	0.00000	0.854
Zn	334.502	0.00097 %	0.00043	44.8
Ni	341.477	0.00030 %	0.00000	0.074
Ca	393.367	< LD %	0.00000	0.000

## B.2. ANÁLISE VIA EMISSÃO ÓTICA PARA O Pb PURO 2 (99,988%)

**TABELA B.2.1:** Eletrodos de chumbo confeccionados com chumbo puro 2 e suas dimensões.

ELETRODOS Nº	DIAMETRO (cm)	ÁREA GEOMÉTRICA (cm <sup>2</sup> )
3	0,710	0,396
5	0,730	0,419

**TABELA B.2.2:** Resultado da análise via emissão ótica – limite de detecção: 5%, centelha ótica 400.000 Volts, área de análise: 1 cm diâmetro

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Concentração	SD	RSD
S	180.734	< LD %	0.00000	0.000
Se	196.090	< LD %	0.00000	0.000
Te	214.275	< LD %	0.00000	0.000
Cd	228.802	0.00050 %	0.00000	0.117
Sb	231.147	0.00017 %	0.00002	12.0
As	234.984	0.00046 %	0.00001	1.59
Fe	273.955	0.00021 %	0.00000	0.431
Mn	293.306	< LD %	0.00000	0.000
Bi	306.772	0.00885 %	0.00010	1.14
Sn	317.505	0.00050 %	0.00000	0.297
Pb	322.054	99.988 %	0.00000	0.004
Cu	324.754	0.00027 %	0.00000	0.639
Ag	328.068	0.00013 %	0.00001	4.12
Zn	334.502	0.00084 %	0.00028	33.1
Ni	341.477	0.00030 %	0.00000	0.086
Ca	393.367	< LD %	0.00000	0.000



### B.3. ANÁLISE VIA EMISSÃO ÓTICA PARA A LIGA Pb/Sn/Ca + Ag (99,512%)

**TABELA B.3.1:** Eletrodos de chumbo confeccionados com a liga de chumbo Pb/Sn/Ca + Ag e suas dimensões.

ELETRODOS Nº	DIAMETRO (cm)	ÁREA GEOMÉTRICA (cm <sup>2</sup> )
6	0,710	0,396
7	0,710	0,396

**TABELA B.3.2:** Resultado da análise via emissão ótica – limite de detecção: 5%, centelha ótica 400.000 Volts, área de análise: 1 cm diâmetro  
(----- valores não fornecidos)

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Concentração	SD	RSD
S	180.734	0,004537%	-----	-----
Se	196.090	0,076468%	-----	-----
Te	214.275	0,035479%	-----	-----
Cd	228.802	< LD %	-----	-----
Sb	231.147	0.002871%	-----	-----
As	234.984	0.008592%	-----	-----
Fe	273.955	< LD %	-----	-----
Mn	293.306	0,022895%	-----	-----
Bi	306.772	0.011%	-----	-----
Sn	317.505	0.175%	-----	-----
Pb	322.054	99.511571%	-----	-----
Cu	324.754	0.008735%	-----	-----
Ag	328.068	0.022020 %	-----	-----
Zn	334.502	0.002254%	-----	-----
Ni	341.477	0.012578%	-----	-----
Ca	393.367	0,106%	-----	-----