

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

**O problema dos fenômenos de dirupção e
de reação zonal no sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄**

Fabio Plut Fernandes*

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

Orientador: Carlos Ventura D'Alkaine

***bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2007**

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

F363pf

Fernandes, Fabio Plut.

O problema dos fenômenos de dirupção e de reação zonal no sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ / Fabio Plut Fernandes. - São Carlos : UFSCar, 2010.
117 f.

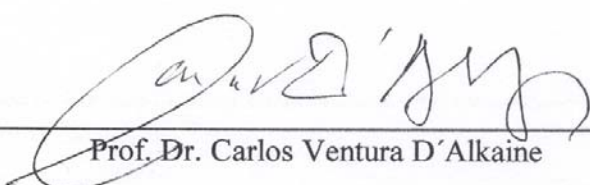
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

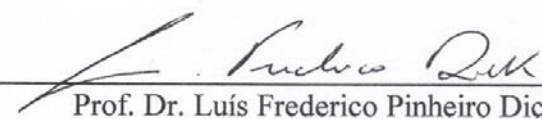
1. Físico-química. 2. Baterias de chumbo-ácido. 3. Filmes de passivação. 4. Química do estado sólido. I. Título.

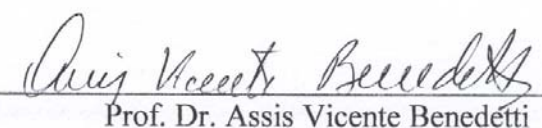
CDD: 539 (20^a)

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

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado do candidato **Fábio Plut Fernandes** realizado em 03 de maio de 2007:*


Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine


Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick


Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti

***“There are people who struggle for a day
And they are good.
There are others who struggle for a year
And they are better.
There are those who struggle many years,
And they are better still.
But there are those who struggle all their lives;
These are the indispensable ones.”***
Bertolt Brecht

Agradecimentos

Agradeço aqui algumas das pessoas que sempre me ajudaram há chegar até aqui, com uma dissertação desenvolvida.

Primeiramente aos meus pais Elcio Marques Fernandes(falecido) e Raquel Plut por terem sempre me apoiado nesta empreitada científica.

Ao Prof. Carlos Ventura D'Alkaine pela orientação e paciência na ajuda a enfrentar os meus problemas de formação profissional.

A todos os meus colegas que passaram pelo Grupo de Eletroquímica e Polímeros da UFSCar tanto pela relação de profissionalismo como pelas discussões e ajudas científicas.

Lista de figuras

Figura 2.1 Esquema de um filme de passivação fino típico.....	6
Figura 2.2 Esquema ilustrativo dos cristais de PbSO_4 depositados sobre a superfície de Pb^7	9
Figura 2.3 Esquema para o crescimento dos cristais de PbSO_4 sobre o Pb no mecanismo de Dissolução-precipitação ¹²	9
Figura 2.4 Mecanismo de cation-vacância para a formação de um filme de passivação.....	13
Figura 2.5 Concentração de defeitos na direção X do filme no momento inicial do processo de formação de um filme típico de passivação em estado sólido.....	17
Figura 2.6 Esquema de representação da dirupção parcial de filme de passivação com uma parte do filme aderido no metal.....	29
Figura 2.7. Curva típica voltamétrica do sistema $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4(4.6\text{M})$. $v_a = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $v_c = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $E_i = -1.3 \text{ Volts}$, espera no potencial -1.3 Volts por $5'$..Eletrodo de Referência. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/ 4.6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	33
Figura 2.8 Densidade de carga anódica (q_a) do eletrodo de Pb pela velocidade de varredura anódica constante v_a (100 mVs^{-1}), feito a cada medida o pré-tratamento para a obtenção de reprodutibilidade e densidade de carga catódica(q_c) versus V_c variável. Este resultado corresponde a um experimento.....	34
Figura 2.9 Densidade de carga anódica (q_a) do eletrodo de Zn pela velocidade de varredura anódica constante v_a (200 mVs^{-1}), feito a cada medida o pré-tratamento para a obtenção de reprodutibilidade e densidade de carga catódica(q_c) versus V_c variável. Este resultado corresponde a um experimento.....	34

Figura 2.10 Esquema de representação dos nanoporos sobre os macroporos na Placa negativa da bateria de chumbo ácido.....	36
Figura 2.11 Modelo de um Poro.....	38
Figura 2.12 Esquema ilustrativo da formação do filme de PbSO_4 dentro de um poro de Pb.....	39
Figura 2.13 Ilustração do comportamento da velocidade de formação do um filme de passivação de PbSO_4 dentro de um poro de Pb.....	40
Figura 2.14 Modelo para dois poros de mesmo raio e profundidade, onde f_1 e f_2 são as frequências e λ_1 e λ_2 os comprimentos de onda.....	41
Figura 2.15 Impedâncias calculadas para diferentes geometrias de poros em eletrodos porosos.....	42
Figura 2.16 Representação esquemática de um transiente galvanostático de crescimento de um óxido onde é mostrada a evolução de η_f com o tempo.....	48
Figura 2.17 Representação de Tafel para a interface Zn/ZnO para o sistema Zn/ZnO/ H_3BO_3 0.3M, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.15M. Curva (a) q_0 igual a 0,22 mC cm^{-2} , curva (b) q_0 igual a zero.....	49
Figura 3.1 Proporção das espécies do Ácido Sulfúrico.....	51
Figura 3.2 Eletrodo de Chumbo embutido com resina epóxi DER 331.	53
Figura 3.3 Micrografia do centro da superfície do cilindro do eletrodo de Chumbo 99,00%.....	54
Figura 3.4 Cella Eletroquímica tradicional para o sistema Pb/ PbSO_4 / H_2SO_4 com eletrodos pequenos.....	57
Figura 3.5 Eletrodo de referência de hidrogênio.....	57

- Figura 3.6 Esquema de cela Eletroquímica para o Eletrodo Poroso Ideal de área superficial de 32cm^259
- Figura 3.7Cela Eletroquímica para o Eletrodo Poroso Ideal de área superficial de 32cm^2 vista de baixo para cima.....59
- Figura 3.8 Foto do Eletrodo Poroso Ideal com os furos dêem posições simétricas;; 1 no centro , 6 em r_1 e 12 em r_2 sendo $2r_1 = r_2$. $r_1 = 1,1\text{ cm}$64
- Figura 4.1 . Transientes de redução galvanostáticos a distintas densidades de corrente. Os filmes de PbSO_4 foram crescidos entre redução e redução, galvanostaticamente, a, $i_{g,a}$, de $0,2\text{ mA cm}^{-2}$68
- Figura 4.2. Transientes galvanostáticos anódicos sucessivos de estabilização com formação de PbSO_4 sobre Pb em solução de $4,6\text{M H}_2\text{SO}_4$ imediatamente após polimento do eletrodo. Eletrodo de Referência.: $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4.6 M , $i_{g,a} = 0,4\text{mA cm}^{-2}$. O PbSO_4 formado em cada transiente era reduzido sempre a uma $i_{g,c} = 0,2\text{mA cm}^{-2}$ que era mantida logo de atingir-se um potencial estacionário de $-1,2\text{ Volts}$ por 5 minutos71
- Figura 4.3. Densidades de cargas anódicas, $q_{g,a}$ e catódicas $q_{g,c}$, de formação e redução de PbSO_4 sobre Pb em solução $4,6\text{M}$ de H_2SO_4 num processo de ciclagem para estabilização da superfície do eletrodo. $i_{g,a} = 0,4\text{mA cm}^{-2}$. $i_{g,c} = 0,2\text{mA cm}^{-2}$. $t_{espera} = 5\text{ mim}$. $A = 0,5\text{ cm}^2$. Note-se que a $i_{g,c}$ é menor que a $i_{g,a}$ (ver discussão correspondente no texto na frente).....72
- Figura 4.4. Ciclos galvanostáticos de formação/redução (total) do filme de PbSO_4 crescido sobre o Pb . $i_{g,a}$ de $0,4\text{mA/cm}^{-2}$; potencial de corte de $0,7\text{ Volts}$; $i_{g,c}$ de $0,2\text{mA/cm}^{-2}$; esperava-se 5 minutos no potencial estacionário de $-1,2\text{ Volts}$ entre medida e medida. Note-se que a $i_{g,c}$ é menor que a $i_{g,a}$ (ver discussão correspondente no texto na frente).....75

Figura 4.5 Representação de $q_{g,a}$ a cada ciclo descrito na figura 4.4.....	76
Figura 4.6 . Transiente galvanostático típico do crescimento do filme de $PbSO_4$ sobre o Pb em solução 4,6 M de H_2SO_4 a uma $i_{g,a}$ de $0,4 mA cm^{-2}$. Eletrodo de Referência.: $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4.6 M. Preparação do eletrodo ver texto. No requadro escala de potencial ampliada.....	78
Figura 4.7 . Transiente galvanostático típico de redução ($i_{g,c}$ $0,4 mA cm^{-2}$) do filme de $PbSO_4$ crescido galvanostaticamente sobre Pb em solução 4,6 M de H_2SO_4 a uma $i_{g,a}$ de $0,4 mA cm^{-2}$	81
Figura 4.8. Transiente galvanostático típico de formação e redução do filme de $PbSO_4$. $i_{g,a} = 0,4 mA cm^{-2}$; $i_{g,c} = 0,2 mA cm^{-2}$. Eletrodo de Referência.: $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4.6 M. Solução de trabalho desoxigenada, H_2SO_4 4.6 M.....	84
Figura 4.9. Transiente de medida galvanostática típica para a formação e a redução do filme de $PbSO_4$. $i_{g,a} = 0,4 mA cm^{-2}$; $i_{g,c} = 0,4 mA cm^{-2}$. Eletrodo de Referência.: $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4.6 M. Solução de trabalho desoxigenada, H_2SO_4 4.6 M.....	86
Figura 4.10 Transiente galvanostáticos típico para a formação e a redução do filme de $PbSO_4$. $i_{g,a} = 0,4 mA cm^{-2}$; $i_{g,c} = 0,7 mA cm^{-2}$. Eletrodo de Referência.: $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4.6 M. Solução de trabalho desoxigenada, H_2SO_4 4.6 M.....	87
Figura 4.11. Densidade de carga anódica ($q_{g,a}$) e catódica ($i_{g,a}$) versus $i_{g,c}$. A $i_{g,a}$ foi sempre de $0,8 mA/cm^{-2}$ constantes.....	90
Figura 4.12. Densidade de carga anódica ($q_{g,a}$) e catódica ($q_{g,c}$) versus $i_{g,c}$. A $i_{g,a}$ foi sempre de $0,4 mA/cm^{-2}$ constante.....	92

Figura 4.13. Densidade de carga catódica galvanostática sempre a mesma $i_{g,c}$ ($0,2\text{mA}/\text{cm}^{-2}$) versus diferentes tempos onde é mantido no potencial livre entre o crescimento anódico e a redução catódica. Isto para diferentes $i_{g,a}$ sempre com $i_{g,a} > i_{g,c}$94

Figura 4.14 Transientes galvanostáticos anódicos típicos iniciais sucessivos de formação de PbSO_4 sobre Pb em solução de $4,6\text{M H}_2\text{SO}_4$, imediatamente após polimento do eletrodo. Eletrodo de Referência.....95

Figura 4.15. Transientes galvanostáticos catódicos típicos iniciais sucessivos de redução do PbSO_4 sobre Pb não dirupto, em solução de $4,6\text{M H}_2\text{SO}_4$, imediatamente após cada formação correspondente da Figura 4.14. Eletrodo de Referência.: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4.6 M , $i_{g,a} = 0,4\text{ mA cm}^{-2}$. A redução era feita sempre a uma $i_{g,c} = 0,2\text{ mA cm}^{-2}$ que era mantida logo de atingir-se um potencial estacionário por 5 minutos. As sucessivas cargas das reduções aumentaram sempre da 1ª à última.....96

Figura 4.16. Densidades de cargas anódicas, $q_{g,a}$, e catódicas, $q_{g,c}$, de formação de PbSO_4 sobre Pb e redução do mesmo, num processo de ciclagem para estabilização da superfície do eletrodo. Solução $4,6\text{M}$ de H_2SO_4 $i_{g,a} = 0,4\text{ mA cm}^{-2}$; $i_{g,c} = 0,2\text{ mA cm}^{-2}$; $t_{\text{espera cat}} = 5\text{ min}$. $A = 32\text{ cm}^2$97

Figura 4.17. Transientes galvanostáticos anódicos sucessivos típico de formação de PbSO_4 sobre Pb com o problema assinalado (ver texto) e após 6 ciclos de estabilização. Solução $4,6\text{ M H}_2\text{SO}_4$. Eletrodo de Referência.: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4.6 M , $i_{g,a} = 0,4\text{ mA cm}^{-2}$. O PbSO_4 ; reduzido após cada transiente a uma $i_{g,c} = 0,2\text{ mA cm}^{-2}$, que era mantida logo de atingir-se um potencial estacionário por 5 minutos. $A = 32\text{ cm}^2$...98

Figura 4.18 Crescimento galvanostático do filme de PbSO_4 no Eletrodo Poroso Ideal com (a) 1 furo, (b) 7 furos, (c) 19 furos. $i_{g,a}$ $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$, $i_{g,c}$ $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ até recuperação total do eletrodo mantendo-a 30 minutos (ver texto). Em alguns casos se colocaram repetições para poder constatar a reprodutibilidade das medidas.....	102
Figura 4.19 Crescimento galvanostático do filme de PbSO_4 no Eletrodo Poroso Ideal com planos e com furos . $i_{g,a}$ de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$	103
Figura 4.20. Representação da densidade de carga anódica, obtidas da Figura 4.19, versus a área geométrica do eletrodo considerando o aumento devido aos furos.....	104
Figura 4.21 Potencial inicial do platô de crescimento galvanostático de PbSO_4 , E_a , versus área do eletrodo poroso ideal tendo em conta seu aumento devido aos furos.	106
Figura 4.22 Crescimento galvanostático do PbSO_4 no eletrodo poroso ideal com 19 furos $i_{g,a}$ de $0,4 \text{ mA/cm}^2$. Sua superfície anteriormente recuperada em $E = -1,2 \text{ Volts}$ por 36 horas.....	107
Figura 4.23 Reprodutibilidade do eletrodo poroso ideal com $t_{\text{espera, pot}}$ de 36 horas em $-1,2 \text{ Volts}$ potenciostático , densidade de carga anódica, $q_{g,a}$, pela área do eletrodo poroso ideal.....	108

Resumo

O problema dos fenômenos de dirupção e de reação zonal no sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄

Através de medidas galvanostáticas (corrente constante) de crescimento e redução do filme de PbSO₄, crescido sobre Pb em solução de H₂SO₄ 4,6M, foi estudado o fenômeno de dirupção parcial dos filmes de passivação. O fenômeno de dirupção parcial foi sempre observado quando a carga de redução foi menor que a de formação do filme de passivação em solução na qual mesmo é insolúvel. Portanto, existe um filme dirupto externo que não é possível reduzir por aplicação de um alto campo, mas somente por processo de dissolução-precipitação, e um filme colado ao metal reduzido pela ação do campo. Medidas galvanostáticas em diferentes densidades de corrente, tanto de formação quanto de redução, demonstraram ser possível chegar a uma relação entre elas, entre as quais não ocorra o processo de dirupção parcial.

Elaboração de um Eletrodo Poroso Ideal para estudar como as reações de formação e redução de filmes de passivação ocorrem dentro de poros ideais, mecanismo de reação zonal. Desenvolvidas técnicas para furar o eletrodo sem que houvesse modificações da superfície inicial que possibilitaram elaborar experimentos em que fossem possível aumentar o número de poros ideais a cada medida, no caso galvanostático. Também foi desenvolvido um método para a eliminação do filme de passivação dentro do poro ideal, o que permitiu uma reprodutibilidade de 5%, mesmo com um número alto de poros idéias.

Abstract

The problem of the phenomena of disruption and zonal reaction in the system Pb/PbSO₄/H₂SO₄

Through galvanostatic measures (current constant) growth and reduction of PbSO₄ film, grown on Pb in 4.6 M H₂SO₄ solution, was studied the phenomenon of partial disruption of passive films. The phenomenon of partial disruption was always observed when the load reduction was smaller than the formation of passivation film, of solution that it is insoluble. Thus, there is a disruptive external film that you can not reduce by applying a high field, only by a process of dissolution-precipitation, and a film glued to a metal reduced by the action of the field. Galvanostatic measurements at different current density of both formation and reduction proved it possible to find a relationship between them, in which the process of partial disruption not will occur in.

Elaborating an Ideal Porous Electrode for studying how the reactions of formation and reduction of passivating films occur within ideal porous, by the reaction zonal mechanism. Developed techniques for drilling the electrode without any modification of the initial surface which allowed the elaboration of experiments that enabled the increase in the number of pores ideas to each measure, in the galvanistatic case. We also developed a method to eliminate the passivation film inside the ideal pore, allowing a reproducibility of 5%, even with a high number of ideal pores.

Sumário

1.1- Introdução.....	1
1.2- Objetivo.....	2
1.3 -Apresentação dos capítulos desta dissertação.....	3
2- Capítulo do Estado da Arte.....	5
Parte 2.1-Mecanismos e Fenômenos na formação e redução dos filmes de passivação.....	5
2.1.1 - Filmes Finos e Ultra-finos.....	5
2.1.2 - Mecanismos de formação e redução dos filmes de passivação.....	7
2.1.2.1-Mecanismo de Dissolução-precipitação.....	8
2.1.2.2-Mecanismo de Reação do Estado Sólido.....	10
2.1.3.1-Estresses gerados dentro dos filmes.....	18
2.1.3.1.1-Stress devido ao campo elétrico.....	19
2.1.3.1.1.1-Descrição termodinâmica do significado da pressão de eletroestrição.....	20
2.1.3.1.2 Stress devido a variação do volume molar parcial.....	23
2.1.3.1.3-Stress devido a expansão ou contração do volume pela presença de concentrações de defeitos.....	25
2.1.3.1.4- Stress causado pela difusão da corrente dentro do filme.....	25
2.1.3.1.5-Stress produzido pelo efeito epitaxial.....	26
2.1.3.2 -A dirupção do filme de $PbSO_4$	27
2.1.3.2 .1-Modelo de dirupção parcial.....	28
2.1.3.2 .2-Alguns fatos experimentais que mostram o fenômeno de dirupção.....	30
2.1.3.2.3- Crescimento voltamétrico e dirupção.....	31

Parte 2.2- Estado da arte para eletrodos porosos.....	36
2.2.1-Porosidade da Placa Negativa da Bateria de Chumbo- Ácido.....	36
2.2.2-Teorias para Eletrodos Porosos e a reação zonal.....	37
Parte 2.3- Transientes Galanostáticos.....	43
2.3.1-Introdução.....	43
2.3.2- Modelo para Filmes Ultra-finos e Método para o Calculo dos Parâmetros.....	44
3- Capítulo de Materiais, Equipamentos e Métodos.....	50
3.1-Apresentação.....	50
3.2- Equipamentos	50
3.3-Solução 4.6M H ₂ SO ₄	51
3.4-Eletrodos de Chumbo.....	52
3.4.1- Eletrodo plano de Chumbo.....	52
3.4.2-Eletrodo poroso ideal de Chumbo.....	53
3.5-Celas eletroquímicas.....	55
3.5.1- Cella para eletrodo de área superficial de 0,4 cm ²	56
3.5.2- Cella Eletroquímica para o Eletrodo Poroso ideal com área superficial de 32cm ²	58
3.6 - Métodos experimentais para medidas com eletrodo de Chumbo Plano.....	60
3.7- Métodos experimentais para medidas com Eletrodo Poroso Ideal de Chumbo	62
4- Capítulo de Resultados e discussões.....	65
4.1- Apresentação.....	65

4.2- Resultados e Discussões sobre a dirupção do filme de PbSO_4 através transientes galvanostáticos com o uso de eletrodos de chumbo de pequena área.....	65
4.2.1- Preparação dos eletrodos de chumbo.....	65
4.2.2-Polimento do eletrodos de Pb.....	66
4.2.3-Introdução dos eletrodos na solução de H_2SO_4	66
4.2.4- Estabilização da superfície de eletrodos polidos do ponto de vista eletroquímico.....	69
4.2.5-Demonstração da correção do método de recuperação da superfície do eletrodo de Pb.....	74
4.3- O Problema da dirupção do filme de PbSO_4 nas medidas galvanostáticas.....	76
4.3.1-Transientes galvanostáticos catódicos e anódicos do filme de PbSO_4	76
4.3.2-Dirupção de filmes de PbSO_4	82
4.3.3- Estudo da dirupção pelo corte do campo elétrico entre a formação do filme de PbSO_4 e a redução do mesmo.....	93
4.4- Estabilização de Eletrodos porosos ideais.....	95
4.5- Primeiros resultados do Eletrodo Poroso Ideal.....	100
5- Conclusões.....	108
5.1- Conclusões sobre o estudo da dirupção.....	109
5.2 Conclusões sobre o estudo da reação zonal através de Eletrodos porosos ideais.....	110
6- Referencias Bibliográficas.....	112

1.1- Introdução

A formação de filmes de passivação anódicos tem sido objeto de intenso interesse pelo menos nos últimos 100 anos, contudo o mecanismo de redução dos mesmos foi muito pouco estudado. Tal interesse é por causa da alta resistência à corrosão devido a processos anódicos que formam uma interface termodinamicamente estável, fazendo com que tenham grande importância industrial em metais e ligas.

Outro aspecto tecnológico importante do estudo destes filmes é de poder entender os mecanismos reacionais de baterias industriais que funcionam por mecanismos de estado sólido, e assim, poder modificá-las para ter maior eficiência. Nesta dissertação de mestrado escolheu-se estudar fenômenos da passivação no sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, o mesmo da placa negativa da Bateria de Chumbo-Ácido. Desta forma escolheu-se contribuir para o estudo de mecanismos de redução dos filmes de passivação através do estudo da dirupção dos filmes de passivação e da formação de filme de PbSO_4 em eletrodos com poros ideais. Podendo usar esses resultados para contribuir em aspectos dos mecanismos eletroquímicos existentes na placa negativa da Bateria de Chumbo-Ácido.

No que se refere à dirupção do filme de PbSO_4 estudos prévios voltamétricos foram feitos pelo GEP Grupo de Eletroquímica e Polímeros, no caso desta dissertação os estudos agora foram feitos com medidas galvanostáticas. Já no caso dos eletrodos porosos ideais nesta dissertação são apresentados os primeiros resultados dessa idéia.

1.2- Objetivo

O objetivo deste trabalho é estudar dois fenômenos ligados a passivação de filmes anódicos; um sobre a dirupção dos filmes de passivação através de medidas galvanostáticas no sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$; outro sobre o estudo da formação do filme de PbSO_4 dentro de poros com o desenvolvimento de eletrodos com poros ideais (chamados de Eletrodos Porosos Ideais).

Para o estudo da dirupção do filme de PbSO_4 partiu-se de resultados voltamétricos que apontavam uma relação entre as diferentes densidades de carga de formação e de redução destes filmes com as velocidades de varreduras respectivas. Esses resultados apontavam que só era possível recuperar toda a carga provinda do processo de crescimento do filme de PbSO_4 na redução se as velocidades de varredura tender a zero. Sendo que, quanto maiores as velocidades de varredura maior quantidade do filme não era possível ser recuperada. Essa diferença de quantidade de filme não reduzida é o filme dirupto que será desenvolvido nos capítulos seguintes. Desta forma o primeiro objetivo desta dissertação foi o estudo de reduzir o filme de PbSO_4 galvanostaticamente a diferentes densidades de corrente catódicas e relacionar estes valores com as respectivas densidades de carga, para poder saber o quanto do filme sofreu o fenômeno da dirupção. Desta forma poder estudar em quais condições galvanostáticas aparece o fenômeno da dirupção. Ainda, para atingir este objetivo, foi necessário o desenvolvimento de um método eletroquímico para garantir a reprodutibilidade das medidas galvanostáticas com a recuperação da superfície do eletrodo medida a medida.

O segundo objetivo desta dissertação foi desenvolver um experimento simples que pudesse fornecer resultados importantes para entender as reações zonais em eletrodos porosos, neste caso da placa negativa da Bateria de

Chumbo-Ácido. Para tanto a idéia de construir um eletrodo poroso ideal a partir de um eletrodo plano de Pb de grande área onde seja possível fazer furos pequenos de comprimento e raio definidos. Também com medidas galvanostáticas a idéia é de crescer e reduzir o filme de PbSO_4 com diferentes números de furos e ver o que acontece com as densidades de carga envolvidas a cada medida e com o potencial das mesmas. Desta forma poder apresentar os primeiros resultados para, a partir desses, ir na via de se aproximar cada vez mais dos eletrodos porosos reais.

1.3 - Apresentação dos capítulos desta dissertação

Capítulo 2 Estado da Arte

O capítulo 2 possui três partes: a primeira sobre mecanismos de formação e redução dos filmes de passivação, o stress gerado dentro dos mesmos e inclui a apresentação do modelo de dirupção dos filmes de passivação; a segunda parte é sobre modelos para compreensão de eletrodos porosos incluindo o mecanismo de reação zonal; a terceira parte a interpretação de dados em medidas galvanostáticas em especial sobre o modelo Ôhmico.

Capítulo 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais usados para os experimentos e os métodos experimentais, tanto para o estudo da dirupção dos filmes de passivação como da idéia da construção dos eletrodos porosos ideais.

Capítulo 4 Resultados e Discussões

Este capítulo também é dividido, mas agora em duas partes; a primeira sobre os resultados e discussões das medidas galvanostáticas para o estudo da dirupção dos filmes de passivação no caso do sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$; a segunda sobre os primeiros resultados galvanostáticos experimentais dos eletrodos porosos ideais também no mesmo sistema da primeira parte.

Capítulo 5 Conclusões

Também dividido em duas partes; a primeira sobre as conclusões desta dissertação sobre as condições galvanostáticas para o aparecimento do fenômeno de dirupção para o filme de PbSO_4 ; a segunda sobre os primeiros resultados experimentais dos eletrodos porosos ideais de Pb .

Capítulo 6 Referências Bibliográficas.

2- Capítulo do Estado da Arte

Parte 2.1-Mecanismos e Fenômenos na formação e redução dos filmes de passivação.

A formação de filmes de passivação anódicos tem sido objeto de intenso interesse pelo menos nos últimos 100 anos mas sua redução foi muito pouco estudada. Esse interesse é devido a resistência a corrosão que é de grande importância industrial em metais e ligas que podem ter uma inibição cinética por vários processos anódicos que formam uma interface termodinamicamente estável. E também pelos mecanismos das Baterias Industriais onde acontecem reações com mecanismos de estado sólido. Neste item serão tratados os principais mecanismos para a formação dos filmes de passivação e os fenômenos que existem e deformam os filmes formados. Nesta dissertação será estudado o sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, questões deste serão enfatizadas.

2.1.1 - Filmes Finos e Ultra-finos

Em condições iniciais da formação do filme de passivação, no caso desta dissertação do PbSO_4 , as reações se encontram fora do equilíbrio em um estado transiente, em que as variáveis se modificam com o tempo. Neste estágio de crescimento do filme ocorre em duas possibilidades: uma de um filme fino, que possui um gradiente de concentração dos defeitos pontuais e outra de um filme ultra-fino, com baixa concentração de defeitos pontuais e constante¹. Há poucos trabalhos sobre filmes ultra-finos e uma quantidade maior de filmes finos, neste item serão tratados dos dois casos o que será retomado na sessão 2.1.2.2-Mecanismo de Reações do Estado Sólido.

De forma geral os filmes anódicos de óxidos de metais-válvula são definidos como sendo de passivação e são de espessura fina. Há vários exemplos na literatura desse comportamento com Ni^{2+} , Zn, Fe e Pb sendo que em alguns destes a espessura é da ordem de 50\AA . Teorias descrevem esses filmes possuindo uma bicamada chamada duplex³. Nesta há um filme compacto, interno que é freqüentemente amorfo e um externo poroso³. Na Figura 2.1 está representado um filme fino típico.

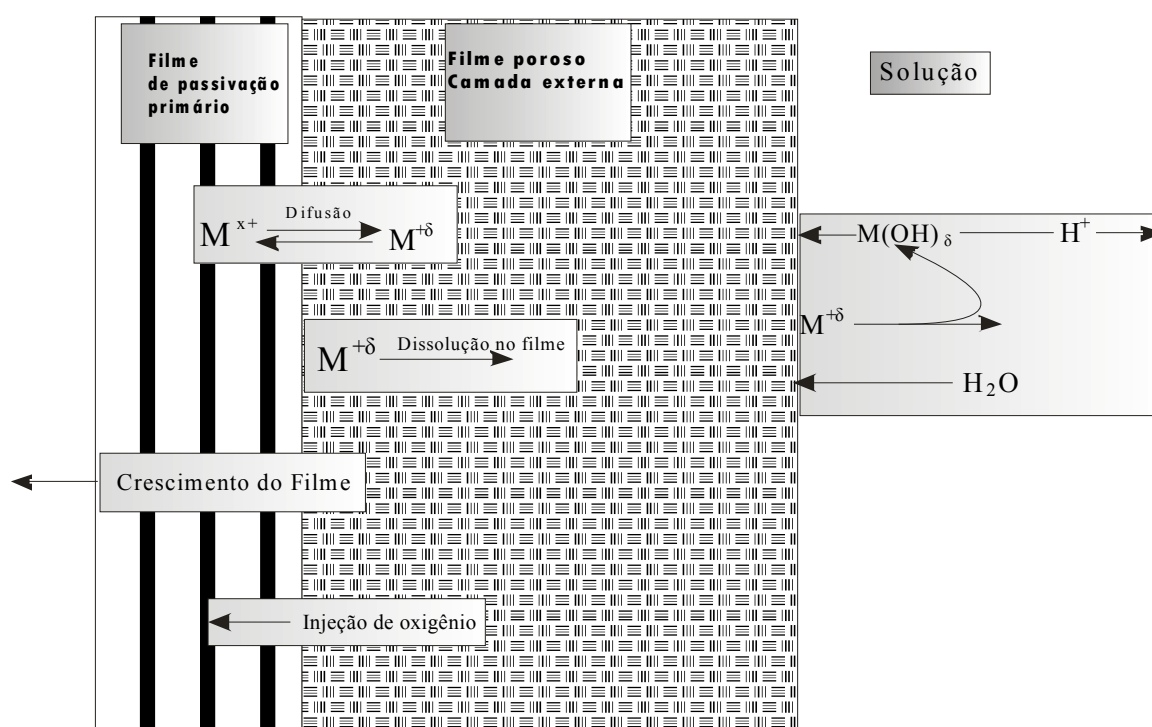


Figura 2.1 Esquema de um filme de passivação fino típico.

Na Figura 2.1 pode-se observar que neste estágio o filme cresce em um estado estacionário ou quase estacionário, onde há dois processos, o de reação do estado sólido com um fluxo de oxigênio para dentro do filme de passivação primário e outro na dissolução do metal e a precipitação do óxido na superfície do filme poroso, na camada externa. Este filme possui alta solubilidade em solução aquosa o que leva a ocorrer pelo menos uma parte da formação do filme por pelo mecanismo de dissolução-precipitação(será discutido mais adiante) . Este filme

se torna cada vez mais espesso com a aplicação da corrente anódica com a entrada de oxigênio na camada interna e a precipitação do óxido.

No início do crescimento dos filmes anódicos de passivação as condições são transientes estes filmes são chamados de ultra-finos. Nestes filmes não existe uma estrutura que se pode considerar sólida covalente, cristalino ou mesmo estequiométrico. Devido ao alto campo elétrico existente dentro deste filme, da ordem de 10^7 V/cm, o que há é uma estrutura amorfa que muda constantemente suas variáveis durante o crescimento do filme. O mecanismo deste filme será tratado adiante.

2.1.2 - Mecanismos de formação e redução dos filmes de passivação

São dois os principais mecanismos de formação e redução dos filmes de passivação, um para os sistemas onde os metais solúveis na solução que são imersos para crescimento do filme anódico, chamado de dissolução-precipitação^{3,4,5,6,7}, outro em que os metais são insolúveis na solução sendo formado o filme anódico através de uma reação de estado sólido^{8,9,15}. Neste trabalho foi estudado o sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ em que o filme de PbSO₄ possui solubilidade muito baixa em 4,6M H₂SO₄, cerca de 10^{-5} , tratado como uma reação do estado sólido¹⁰, dito isso esse mecanismo será tratado com maior ênfase que o de dissolução-precipitação.

2.1.2.1-Mecanismo de Dissolução-precipitação

O mecanismo de Dissolução-precipitação é aquele em que um filme é formado a partir dos produtos da dissolução do metal na redondeza do eletrodo, sendo essa inibida pela formação do mesmo⁷.

Um método usual para detectar se a reação acontece pelo mecanismo de dissolução precipitação é o uso do disco de rotação^{6,7}, onde, através de um aparelho que faz o eletrodo girar, pode-se difundir os íons metálicos, caso haja dissolução dos mesmos, para interior da solução e poder comparar os resultados com os de eletrodo parado.

Há vários sistemas que o mecanismo de formação dos filmes de passivação é por dissolução-precipitação alguns exemplos são de Zn e Cd em soluções alcalinas⁶, de Cu em soluções também alcalinas¹¹ e propostas para o Pb em solução de ácido sulfúrico⁷.

Neste exemplo, do Pb⁷ em concentrações de H₂SO₄ de alta solubilidade do Pb²⁺, o mecanismo se dá em etapas. Primeiro, pela dissolução dos íons Pb²⁺ que se acumularia na superfície do eletrodo até atingir um estado de supersaturação. Atingido este estágio, a segunda etapa seria a formação de cristais de PbSO₄ na superfície - estes crescem até a formação de um filme de PbSO₄ na superfície do eletrodo de Pb. Na Figura 2.2 é demonstrada a forma dos cristais de PbSO₄ sobre Pb.

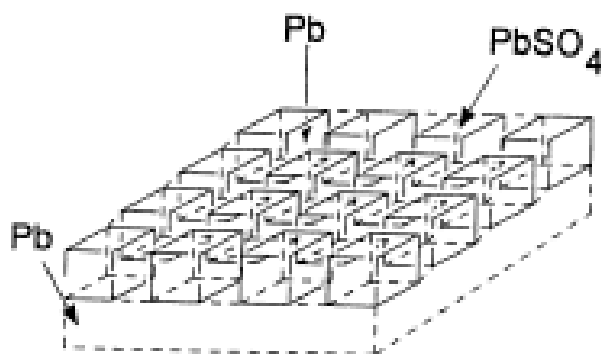


Figura 2.2 Esquema ilustrativo dos cristais de PbSO_4 depositados sobre a superfície de Pb ⁷.

Pode-se observar na Figura 2.2 um esquema de uma superfície de Pb coberta por núcleos formados pelos cristais de PbSO_4 . Nesta superfície há, entre os núcleos, espaços onde os íons Pb^{2+} se difundem, cristalizando em suas voltas PbSO_4 , para que estes núcleos cresçam, batam entre si e formem um filme de passivação. Desta forma essa reação é descrita agora em três processos: a dissolução dos íons Pb^{2+} , a difusão dos íons Pb^{2+} entre os dos núcleos(cristais de PbSO_4) e a cristalização do filme que diminui a concentração dos íons Pb^{2+} em comparação ao instante inicial da reação.

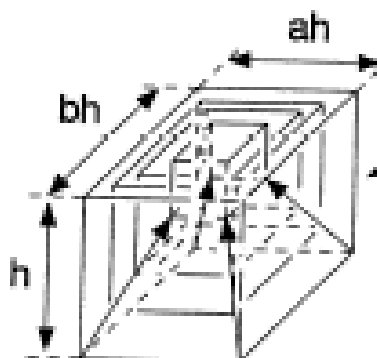


Figura 2.3 Esquema para o crescimento dos cristais de PbSO_4 sobre o Pb no mecanismo de Dissolução-precipitação¹²

2.1.2.2-Mecanismo de Reação do Estado Sólido

Um dos primeiros trabalhos sobre o mecanismo de reação do estado sólido foi feito em 1936⁹. Esse trabalho descreve um óxido, Al_2O_3 , formado eletroquimicamente sobre o alumínio em termos da corrente de íons Al^{3+} que formam ligações com os íons de oxigênio na superfície do alumínio. Sob temperatura ambiente os íons Al^{3+} não possuem apreciável mobilidade das ligações :para que o óxido seja instável é necessário uma temperatura de 900°C . Existe uma pequena corrente residual e uma corrente retificada na direção inversa que são provavelmente explicadas pela emissão de elétrons da solução e do metal, essas de qualquer modo, geram baixos campos eletrônicos.

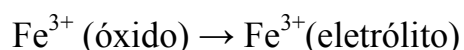
Durante a formação da camada de óxido forças de campos mais altos provocados por uma corrente eletrolítica explica a mobilidade iônica nas diversas camadas de óxidos formadas. A estrutura peculiar de Al_2O_3 sugere que a corrente de formação é consequência da condutividade do cátion durante um alto campo.

Os íons de oxigênio estão neste sistema concentrados no anodo de alumínio, compilados de forma a um empacotamento fechado com alta simetria. Então, consequência do alto campo, íons Al^{3+} liberam-se do metal e são atirados à ligação de oxigênio. Assim a ligação de oxigênio cresce aumentando quantidade de cátions contidos nela. Os íons Al^{3+} pulam de um interstício a outro ocupando posições octaédricas e tetraédricas. A energia dos Al^{3+} -ions intersticiais, em ambos os casos, de acordo com o tempo que passaram neles, obviamente devem ser as mesmas, não obstante os cátions estão distribuídos neste óxido em posições octaédricas e tetraédricas. Este quadro explica a estrutura estranha de Al_2O_3 (calculada da média dos cátions) e está de acordo com as considerações que estão na base da teoria da condutividade das ligações iônicas em cristais em campos altos.

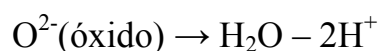
Em trabalhos mais recentes^{12,13,14,15,16} a idéia do mecanismo é desenvolvida, levando a uma maior interpretação da movimentação dos íons a um alto campo. Na maioria dos trabalhos, é considerado que os filmes crescem a um estado estacionário, em que os fluxos de íons são constantes.

Para um caso de formação de óxido de ferro¹³ é descrito o seguinte modelo:

O filme de passivação foi descrito usando resultados de Vetter e Gorn¹² Heusler¹³ onde a cinética da reação de corrosão pode ser descrita como:



E da formação do filme



Ambos em relação a interface óxido/solução. O transporte é devido à força provocada pelo alto campo de acordo como o modelo de reação de estado sólido. A combinação dos dois modelos, um da interface das reações outro do transporte, e levando em conta as características do ferro foi descrito no trabalho de R. Kirchheim¹⁴ com as equações abaixo.

$$i = i_0 \exp(BE) \quad \text{with } B = \frac{\alpha ZFs}{RT} \quad (2.1)$$

$$\text{and } i_0 = kc_v$$

Onde o fator i_0 é proporcional a concentração de espécies móveis (como para as vacâncias e a constante de proporcionalidade k) ZF é a carga das espécies móveis, α é um parâmetro entre 0 e 1 que descreve a barreira de ativação para o pulo, E é o campo elétrico dentro do filme, R e T são valores usuais. Usando valores racionais para α e s e calculado os valores de B que são menores um fator de dois dos valores medidos. No caso do ferro essa discrepância por assumir que existe um filme interno de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por outro lado os valores de B são sempre em torno de $5 \times 10^6 \text{ cmV}^{-1}$, para diferentes metais tais como Al, Ti, Ta e Fe, embora para o transporte de cátions o valor da carga Z é diferente.

Na mudança da corrente que passa pelo filme, o sistema pode reagir de duas formas mudando o campo elétrico interno e/ou mudando a concentração dos defeitos móveis. Assim a mudança pode ser descrita na equação abaixo.

$$d \ln i = s \ln c_v + B dE \quad (2.2)$$

e se for negligenciada a mudança na concentração de vacâncias.

$$d \ln i = B' dE \quad (2.3)$$

Comparando as equações 2.2 e 2.3 foi possível concluir que o valor mais alto de B' é devido ao aumento da concentração de vacâncias com o aumento do campo. Assim, pode-se relacionar a densidade de corrente aplicada com a geração de vacâncias, ou seja, a movimentação dos íons no modelo por vacância¹⁴.

Neste caso, é atingido o estado estacionário quando na formação do filme existem fluxos e quando a reação de corrosão contribui para a densidade de corrente. Primeiro assumi-se que o transporte de íons de ferro dentro do filme ocorre por mecanismo de vacâncias. Um átomo de ferro que está na interface metal/óxido e salta para dentro de uma vacância na rede de anions do filme passivo.

Devido ao modelo de saltos¹⁷ os íons dentro do filme só saltam na direção do campo. Na interface filme/solução ou os íons férrico são dissolvidos e/ou formam uma nova vacância dentro do filme, usada para a formação do filme. Estes mecanismos estão mostrados na figura 2.4.

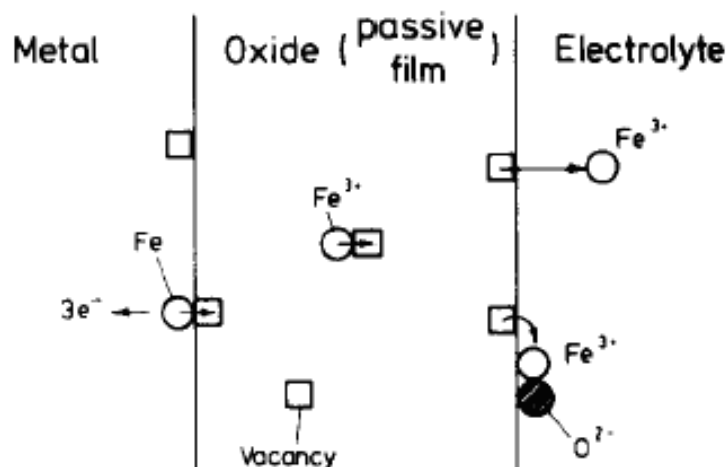


Figura 2.4 Mecanismo de cation-vacância para a formação de um filme de passivação

As vacâncias migram em direção à interface metal/filme onde o íon metálico pula para dentro da vacância, criando uma nova vacância dentro do metal. As vacâncias que são acumuladas na interface ficam aderidas o que pode deformar tanto de forma elástica como plástica o filme passivo.

Em um outro trabalho foi desenvolvido o Modelo de Defeito Pontual (PDM) onde as premissas são melhor desenvolvidas contribuindo para melhor entender os limites desses modelos .

Para o desenvolvimento deste modelo são assumidas as seguintes premissas:

1. O filme de passivação contém alta concentração de defeitos pontuais (V_M^x , V_O), onde x é a estequiometria dos óxidos ($MO_{x/2}$).
2. As interfaces metal/filme e filme/solução estão em equilíbrio eletroquímico, ou seja, o trabalho no sistema é nulo.

3. A queda de potencial na interface filme/solução é uma função linear em relação ao potencial aplicado(V) e o pH da solução

$$\Phi_{f/s} = \Phi_{f/s}^0 + \alpha V + \beta \text{pH}$$

4. O campo elétrico dentro do filme é constante e independente da espessura do filme.

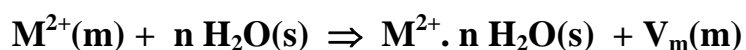
A premissa 3 reconhece o papel jogado pelos íons H^+ e OH^- para a determinação das propriedades das interfaces de óxidos em soluções aquosas, e também reconhece o papel desempenhado pelo potencial aplicado na interface que é distribuído em várias componentes. A premissa, feita por Vetter et al¹², é de extrema importância, onde queda de potencial entre o filme/solução depende do equilíbrio da água; dos oxigênios entrando nas vacâncias e da quantidade de hidrogênio na superfície, e não do potencial aplicado.

A quarta premissa, talvez o mais controverso é assumido: sob condições potencioestáticas a força do campo elétrico varia inversamente com a espessura do filme. Isso segue a suposição que em cada interface Metal/filme e Filme/solução a queda de potencial é constante pois o campo interno do filme é constante. A suposição do campo elétrico ser constante dentro do filme é considera-lo muito fino (< de 10 nm de espessura) o campo elétrico seria da ordem 10^6 - 10^7 V/cm. Sendo que, campos dessa magnitude podem gerar rompimento, o que é razoável de acordo com a força que é produzida pelo campo.

O trabalho de D'Alkaine⁵⁵ demonstra a necessidade de se observar os fenômenos de corrosão e de formação de filmes de passivação do ponto de vista de sistemas dinâmicos, devido à possibilidade de geração de múltiplos estados quase-estacionários e levando em conta onde, para uma determinada situação, há só um estado final. O primeiro problema, que foi discutido, está relacionado ao fato que é descrita a corrosão na maioria dos casos como um fenômeno que

acontece a uma interface de metal/solução enquanto, esta descrição precisa ser restringida para casos de soluções ácidas ou básicas quando há uma alta taxa de dissolução dos metais e filmes de passivação. Até mesmo sob estas circunstâncias, em muitos casos, a interface pode ser de metal/filme/solução (especialmente para metais não nobres quando, por exemplo, a taxa de dissolução é mais baixa que a taxa de formação de filme).

Não obstante, em princípio a passivação é entendida como ocorrendo pela nucleação dos óxidos que se espalham por toda a superfície do metal, havendo colisões entre estes núcleos formando um filme contínuo. Outro fato é que na maioria dos casos, devido à preparação da superfície do metal, é possível que nas condições iniciais o metal esteja totalmente coberto por pelo menos uma monocamada de filme. Um fato experimental que corrobora esta inferência é que, usando a voltametria com inversão da varredura, no começo do cume, sempre é possível descobrir um fenômeno de nucleação quando o caso estudado for o crescimento de um filme não óxido em um metal (PbSO_4 em Pb, em solução de H_2SO_4 ; CuSCN em Cu, em solução de NaSCN , etc.), no entanto, isto nunca é observado quando o filme for um óxido⁵¹. Esta ausência de nucleação deve ser o resultado de uma formação prévia de pelo menos uma monocamada de óxido, que pode ser construído ao término da preparação da superfície do eletrodo. Deste ponto de vista, a reação do metal deve ser descrita como uma reação de interface (por mecanismo de estado sólido):

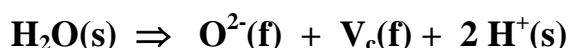


onde $\mathbf{M}^{2+}(\mathbf{m})$ é um cátion que está ligado dentro do metal e $\mathbf{V}_m(\mathbf{m})$ é uma vacância na ligação do metal. Nas teorias modernas da física os metais podem ser vistos , de uma maneira simples, por exemplo, debaixo da velha

aproximação que considera caroços de íons (o núcleo mais os elétrons não de valência) e elétrons quase-livres (os elétrons de valência) em um campo periódico da ligação iônica. Os elétrons pertencem nesta descrição a orbitais moleculares que são estendidos ao metal inteiro. Uma questão que caracteriza muitas vezes a reação de estado sólido é que esta acontece ao mesmo tempo em lugares diferentes e que as reações parciais que acontecem nestes lugares, de alguns modos, se interconectam. Devido à baixa quantidade de defeitos no começo da formação do filme de passivação (considerando que o filme inicial era um velho, a camada de óxido já existente) na interface metal/filme, deve ser descrito o seguinte processo de reação de estado sólido



onde $\mathbf{M^{2+}_i(f)}$ é um cátion intersticial no filme. Por outro lado, à interface de filme/solução, a reação de pode ser descrito por



onde o $\mathbf{O^{2-}(f)}$ é um anion em um sítio de ligação do filme e $\mathbf{V_c(f)}$ é uma vacância em catódica do filme. Para a análise dos comportamentos das concentrações dos defeitos pontuais foi utilizado o Modelo Ôhmico, que analisa uma só variável apenas, a resistividade iônica do filme. A introdução dos defeitos (intersticiais e vacâncias) e a migração deles, sob a ação do campo existente (devido ao fato que eles podem ser vistos como uma partícula carregada), pode dar origem a reações de recombinação, o que faz variar a resistividade do filme. Então, no processo inicial há um estado transiente, em que as concentrações de

defeitos não são as mesmas em todo o filme, o que está esquematizado na Figura 2.5

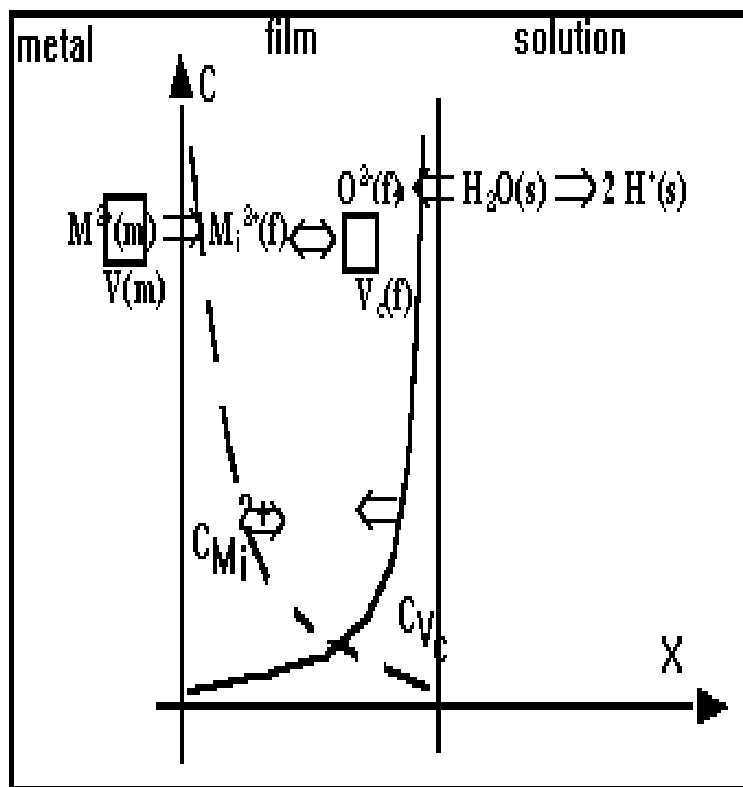


Figura 2.5 Concentração de defeitos na direção X do filme no momento inicial do processo de formação de um filme típico de passivação em estado sólido.

Como é possível observar na Figura 2.5, a concentração de defeitos pontuais, nos momentos iniciais da reação, são maiores nas interfaces Meta/filme e Filme/solução. Nesta condição, de injeção de defeitos, o filme adquire uma maior condutividade iônica resultando numa menor resistividade do filme. No decorrer do tempo as vacâncias V_c e V_m começam a chegar às extremidades opostas de onde foram formadas, gerando uma concentração de defeitos constante com a posição interna no filme - neste estágio dar-se início a recombinação de defeitos, o que leva a um decréscimo da condutividade iônica dentro do filme e um

aumento então da resistividade iônica do filme. Esses resultados foram demonstrados com trabalhos voltamétricos¹⁷ potencioestáticos¹⁸ e galvanostáticos¹⁹, sendo o ultimo discutido na parte 2.3 do estado da arte.

2.1.3 - Fenômenos na formação e redução de filmes de passivação

Neste item serão apresentados estudos sobre fenômenos internos ou provocados por agentes externos (caso de teorias de rompimento do filme) que agem sobre os filmes de passivação. No item 2.1.3.1 serão discutidos vários estudos²⁰ de tipos de estresses gerados nos filmes durante seu crescimento e no processo de redução. Em especial será discutido a dirupção dos filmes de passivação e sua diferença com o fenômeno de rompimento.

2.1.3.1- Estresses gerados dentro dos filmes

Em um trabalho A. T. FROMHOLD, Jr²⁰ trata de varias possibilidades de produção de estresses em metais e filmes de óxidos sobre metais. Através do auxílio de outros trabalhos o autor descreve idéias e equações para o tratamento do estresse dentro dos filmes de passivação. São cinco os tipos de estresses com os quais autor trabalha: Devido ao campo elétrico; devido a variação do volume molar; devido a expansão ou contração do volume pela presença de concentrações de defeitos ;pela difusão da corrente dentro do filme; produzido pelo efeito epitaxial.

Sato e Okamoto²¹, para estudarem o problema de rompimento dos filmes de passivação propõem alguns mecanismos, envolvendo em um destes a dirupção mecânica quimicamente induzida no filme passivo. Neste modelo, o estresse no filme passivo pode surgir por várias razões como tensão interfacial, eletroestrição, relação de volume do óxido para o metal, hidratação ou desidratação e impurezas. A pressão de eletroestrição e tensão interfacial geram o cisariamento, que é uma das principais forças para o rompimento do filme.

Através desses e outros trabalhos será apresentado uma pequena introdução a cada tipo de estresse existente dentro dos filmes de passivação ,durante ou não, a sua formação e redução.

2.1.3.1.1-Estresse devido ao campo elétrico

Um dos tipos de estresse que ocorre dentro do filme é devido ao campo elétrico , produzido pela diferença de potencial entre o metal e a solução. Desta forma, quanto maior o campo maior a pressão (estresse) dos anions da solução no filme.

A relação na superfície entre a densidade de carga e o campo elétrico na superfície E_0 é dado pela lei de Gauss

$$E_0 = 4\pi q\sigma/\epsilon \quad (2.4)$$

onde σ densidade de partículas e q a carga e ϵ a constante dielétrica. A força exercida pela carga q em oposição a interface é $1/2q'E_0$ a força exercida pela densidade de partículas carregadas por unidade de área, do lado de oposição a superfície, é igual a $1/2q'E_0$. Portanto, $q' \sigma' = -q \sigma$, as densidades de carga dos

dois lados da interface são de mesma magnitude, mas de sinais opostos. Neste contexto o estresse de compressão produzido é a seguinte relação

$$2\Xi_{\text{Coul}} = q\sigma E_0 = (-\epsilon/4\pi) E_0^2 = -(\epsilon/4\pi) V_K^2/L^2 = -4\pi(q\sigma)^2/\epsilon \quad (2.5)$$

Esta quantidade tem dimensões de forças por unidade de área, e é independente da posição dentro do filme. O potencial eletrostático V_K é E_0/L , L representa a espessura da camada.

2.1.3.1.1.1-Descrição termodinâmica do significado da pressão de eletroestrição.

A interface metal/filme e filme/solução foi considerada como um dielétrico sólido com um filme em contato com o metal, de um lado, e de outro, com a solução. O lado da solução é mecanicamente livre para deformar-se enquanto do lado interno ao metal não. A área do filme, A , é maior em comparação com sua espessura, L - onde essa não é uniforme e possui as extremidades desprezíveis. A pressão, p , que age verticalmente na interface metal/filme é chamada de pressão do filme e é determinada pela pressão atmosférica, a tensão interfacial e a pressão de eletroestrição, quando há a presença de um campo, E , interno no filme.

Para esse sistema metal/filme/solução a energia interna é dada por

$$dU = T dS - p dV + \delta W_E + \mu dN + \gamma dA \quad (2.6)$$

onde V é o volume do filme, N o número de moléculas no filme, μ o potencial químico, γ a tensão superficial, T a temperatura absoluta, S a entropia e

δW_E o trabalho eletrostático associado ao campo elétrico. O trabalho eletrostático é determinado por, $\delta W_E = -PV dD$ com $D = E + 4\pi P$ onde D é o deslocamento dielétrico e P a polarização do filme que representa o momento do dipolo por unidade de volume do filme.

Consequentemente $W_E = -PV dE - 4\pi PV dP$ Assim a expressão se torna:

$$dU = T dS - p dV - 4\pi PV dP - PV dE + \mu dN + \gamma dA \quad (2.7)$$

São apresentadas duas mais equações

$$U' = U + 2\pi P^2 V - \gamma A \quad (2.8)$$

$$p' = p + 2\pi P^2, \quad (2.9)$$

pode-se obter

$$dU' = T dS - p' dV - PV dE + \mu dN + A d\gamma \quad (2.10)$$

Aplicando as equações de *Gibbs-type* dadas por

$$G' = U' - TS - p'V = \mu N + A\gamma = \mu' N \quad (2.11)$$

Onde $\mu' = \mu - (A\gamma/N)$, μ' pode ser chamado de integral do potencial químico pelo número de moléculas e o potencial químico pode ser chamado de diferencial do potencial químico.

Aplicando a diferencial em (2.11) e substituindo em (2.10)

$$dp' = (S/V) dT + P dE + (A/V) d\gamma + \rho d\mu + (\mu - \mu)/V dN \quad (2.12)$$

Onde ρ é a densidade do filme $\rho = N/V$

Para a integração precisou-se de uma relação entre P e E . Para a primeira aproximação considerou-se P proporcional a E , na seguinte relação:

$$P = \chi E = (\varepsilon - 1) E/4 \Pi \quad (2.13)$$

Onde χ é a suscetibilidade elétrica e ε a constante dielétrica do filme. A integração de (2.12) pode ser feita e são constantes A , T e ρ e com a ajuda de (2.13)

$$p' (T, \rho, E, \gamma, \mu, N) = P(T, \rho, E, \gamma, \mu, N=\infty) + \frac{1}{2} E^2 - (\gamma A \rho)/N \quad (2.14)$$

A ρ pode ser constante em determinadas condições como para o caso em que é um filme anódico de óxido com dielétrico sólido.

Das equações (2.9) e (2.13) relacionou-se p com p' .

$$p = p' + 2 \Pi (\chi E)^2 \quad (2.15)$$

Quando p se torna igual a pressão atmosférica é chamada de p_0 . No limite quando E tende a zero, N ao infinito e μ tende a μ nesse limite pressão p tende a p_0 . De acordo com a equação 9 pode-se chamar a pressão no filme de:

$$p = p_0 + \frac{1}{2} E^2 \chi (1 + 4 \Pi \chi) - (\gamma A \rho)/N \quad (2.16)$$

Com o ultimo termo podendo ser escrito como $(\gamma A \rho)/N = \gamma/N$

A expressão final substituindo χ por ε :

$$p - p_0 = [\varepsilon(\varepsilon - 1)E^2]/8 \Pi - \gamma/N \quad (2.17)$$

Na equação final, o primeiro termo representa a eletroestrição e o segundo termo a tensão superficial. Desta forma, a pressão de eletroestrição é uma forma de estresse que por um lado, provoca um rompimento, e por outro, pode estabilizar o filme de passivação aderido na superfície do eletrodo por ser uma pressão homogenia verticalmente.

2.1.3.1.2 - Estresse devido a variação do volume molar parcial.

Um estresse lateral é devido à diferença entre os volumes molares parciais do metal e do óxido ou filme de outra natureza formado sobre a superfície do metal. No caso do Pb, o seu volume parcial molar é cerca de $18,26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, já no caso do filme de PbSO_4 seu volume molar parcial é cerca de $48,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ de Pb. O volume parcial molar do PbSO_4 é cerca de três vezes maior que o do Pb em que esse é crescido, o que gera falta de espaço dentro da rede cristalina que conseqüentemente gera um estresse, que nesse caso é uma força disruptiva lateral. A força desse estresse está relacionada com as diferenças dos volumes parciais molares entre o metal e o filme.

2.1.3.1.3-Estresse de expansão ou contração devido a variação de concentração de defeitos dentro do filme.

Borie, Sparks e Cathcart²² demonstraram a existência de estresse produzido pelo aumento da concentração dos defeitos pontuais dentro do filme. Tanto os átomos intersticiais como as vacâncias contribuem para esse estresse, sendo o primeiro de forma a diminuir a fração de volume e o segundo de forma a aumentar essa fração. Para calcular a mudança do volume associado a criação de novos defeitos que sejam de fração l e o volume R das espécies na célula unitária (não intersticiais), a deformação nominal $\delta V/V_0$ (volume dos defeitos pelo volume sem defeitos, perfeito) é associado a concentração de defeitos $C(x)$ da seguinte forma:

$$\delta V/V_0 = l C(x) R \quad (2.18)$$

Para $C(x) = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e $R = 10^{-23} \text{ cm}^3$, como são valores típicos, $\delta V/V_0 = 10^{-5}l$. Para valores de l de ordem de 10^{-1} a 10^{-5} , onde os valores de $\delta V/V_0$ são da ordem de 10^{-6} a 10^{-10} . Utilizando o valor de $10^{11} \text{ N m}^{-2} = 10^{12} \text{ dyne cm}^{-2}$ para o módulo do tamanho M_B pode-se obter a relação

$$\delta P = M_B (-\delta V/V_0) \quad (2.19)$$

δP sendo a pressão produzida pela mudança do volume fracionário $\delta V/V_0$. O estresse dentro do filme é relacionado a maior deformação nominal de defeitos que possibilitam uma maior quantidade de choques entre os átomos que se difundem dentro do óxido, provocando assim uma deformação.

2.1.3.1.4- Estresse causado pela difusão da corrente dentro do filme

O conceito de estresse por difusão de corrente é baseado no conceito elementar de uma força F atuando sobre a carga dos defeitos, produzindo o movimento desses provocando uma difusão. O fluxo J equivale a densidade de corrente das partículas produzido por um combinado de efeitos: um devido ao gradiente de concentração de defeitos dC/dx , e outro devido ao alto campo $E(x)$ em cada posição x , que é dado pela equação:

$$J = -D \frac{dC}{dx} + \mu EC \quad (2.20)$$

Onde os parâmetros D e μ são o coeficiente de difusão e a mobilidade respectivamente. A aceleração provocada pela força F não é contínua, pois as partículas sofrem um aumento inicial da velocidade, explicada pela segunda Lei de Newton. As colisões existentes dentro do filme devido ao fluxo J são inelásticas, produzindo uma dissipação de energia e modificando de imediato a direção da partícula. Isto provoca uma randomização da velocidade devido ao espalhamento das partículas. Este processo é irreversível, sendo que a dissipação de energia gera entropia, onde os parâmetros se modificam com o andar da formação ou redução do filme. Nestes eventos são produzidas tensões devido a migração e o espalhamento dos defeitos.

A força motriz F_s , que age em cada partícula das espécies de defeito é dada por:

$$F_s = - \frac{d\tilde{u}_s(x)}{dx} = Z_s e E(x) - k_B T \frac{d}{dx} [\ln(\zeta_s C_s)] \quad (2.21)$$

Onde $d\tilde{u}_s$ o potencial eletroquímico para a difusão das espécies de defeitos e ζ_s é o coeficiente de atividade das espécies. Através da relação entre essas duas equações (2.20 e 2.21), e a relação de Einstein, é possível definir a força total \mathcal{F}_s força motriz por unidade de volume de defeitos que ela atua.

$$\mathcal{F}_s = F_s(x) C_s(x) = Z_s e E_0 C_s(x) - k_B T \frac{dC_s(x)}{dx}. \quad (2.22)$$

A força motriz total $\mathcal{F}_{\text{total}}$ atuando sobre todas as concentrações $C_s(x)$ é dada por:

$$\mathcal{F}_s = F_s(x) C_s(x) = Z_s e J_s / \mu_s, \quad (2.23)$$

$$\mathcal{F}_{\text{tot}} = \sum_{s=1}^r \mathcal{F}_s = \sum_{s=1}^r Z_s e J_s / \mu_s. \quad (2.24)$$

O estresse, neste caso, é diretamente proporcional a $\mathcal{F}_{\text{total}}$, devido ao alto campo que gera um fluxo alto de cargas J_s , assumi um máximo na interface óxido/solução, sendo proporcional também a L , a espessura do filme. Neste caso o estresse varia com a posição dentro do filme e é maior quanto maior a polarização da superfície, ou seja, com o campo elétrico.

2.1.3.1.5-Estresse produzido pelo efeito epitaxial

O estresse epitaxial é produzido pela ação da energia livre na superfície do metal. Tanto a primeira monocamada de óxido como outras sobrepostas a ela sofreram uma distorção devido a orientação dos íons metálicos na superfície do metal. A orientação própria do filme(cristalina de menor energia) produzirá camadas depositadas distorcidas muitas vezes amorfas²³. Cada átomo

depositado sobre o substrato metálico sentirá sua energia potencial, e desta forma este tenderia a adsorver-se em locais de menor energia na superfície, mas a monocamada do filme possui uma estrutura de mínima energia o que também ordena a localização dos átomos. Estas duas tendências acoplam-se dando origem a um novo mínimo de energia, o que vai dar forma as monocamadas. Esse efeito se estende até o momento em que a ação da energia potencial do substrato seja considerada nula, e a estrutura do filme será regida somente pelo mínimo de energia livre entre seus componentes.

A força epitaxial²⁴ é aquela que age diretamente nas ligações do filme, possui forma lateral e é orientada pelas ligações no metal. Com a adição de mais monocamadas o processo fica mais complexo com relações exponenciais, para este efeito, com a distância da superfície do eletrodo²⁵.

Hoje há vários trabalhos experimentais²⁵ com análises cristalográficas com Cu²⁶, Ni²⁷ e outros que são observados os estresses gerados pelo efeito epitaxial. Os óxidos observados demonstram que o efeito epitaxial deforma de maneira considerável as monocamadas, o que gera diversos problemas inclusive o de ruptura do filme no processo de crescimento²⁸.

2.1.3.2 -A dirupção do filme de PbSO₄

O conceito de dirupção é o de ruptura parcial de uma fase em partículas muito pequenas, que podem ser nanométricas. Segundo esse conceito, o problema da dirupção pode aparecer em filmes formados por poucas monocamadas. Esse fenômeno pode estar relacionado à interrupção do campo elétrico de formação do filme (galvanostático, potenciostático ou voltamétricos experimentos), devido a algum tipo de memória no filme ou da diminuição do campo elétrico dentro do filme na redução, fenômeno que existe nas baterias

Chumbo-Ácido, fazendo com que o processo de formação e redução sejam parcialmente irreversível. Estes estudos serão mostrados nesta dissertação.

Na maioria das vezes na literatura os filmes crescidos eletroquimicamente são bem mais espessos, onde se há dirupção, caso fosse possível, já teria acontecido nas primeiras monocamadas. Durante o crescimento é acompanhado pela redução do campo elétrico dentro do filme.

O estudo galvanostático o filme estudado nessa dissertação corresponde aos estados iniciais dos filmes mais grossos. Esse filme está geralmente atrás do filme mais grosso rachado e permanece aderido na superfície do metal.

Não está sendo declarado que todos os filmes crescidos sobre metais sofrem o fenômeno de dirupção, pois até mesmo os que sofrem a dirupção vão depender do metal e das condições em que esse filme foi formado e reduzido.

2.1.3.2 .1-Modelo de dirupção parcial

Os altos campos necessários para a movimentação dos íons para a formação dos filmes de passivação a temperatura ambiente também agem para a criação de uma pressão chamada de eletroestrição, discutida na sessão 2.1.3.1.1. Esse estresse em campos muitos altos pode ser responsável pela ruptura do filme²⁸, mas já em campos mais baixos essa pressão de eletroestrição deve ter um papel de estabilizar o filme aderido da superfície metálica.

Quando os campos são reduzidos, invertidos ou interrompidos, as forças disruptivas podem ficar mais altas que a força de eletroestrição. As forças disruptivas são produzidas porque geralmente os volumes molares do filme são maiores que as do metal, o que foi discutido na sessão 2.1.3.1.2.

Desta forma os filmes podem sofrer dirupção parcial que dá origem a partículas que formam um filme externo e uma camada de filme inteiriço aderido sobre a superfície do metal.

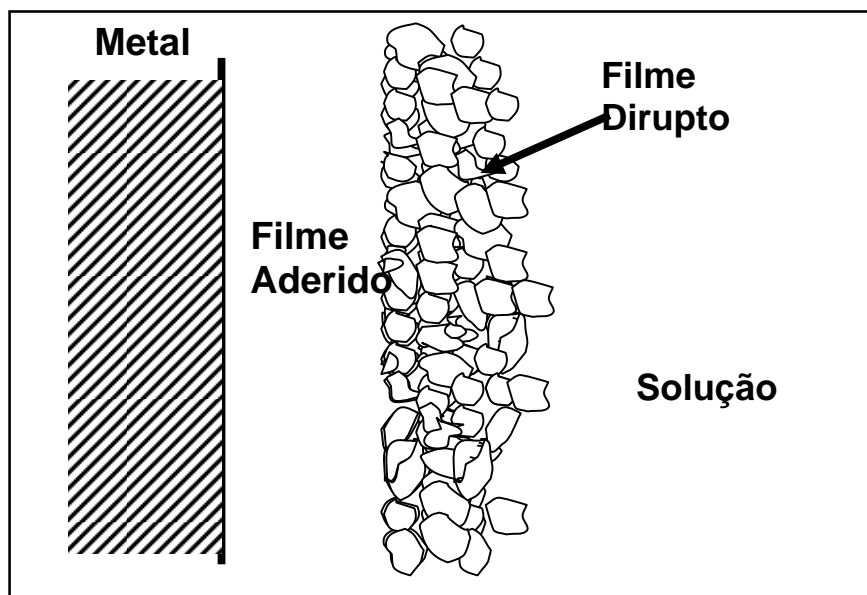


Figura 2.6 Esquema de representação da dirupção parcial de filme de passivação com uma parte do filme aderido no metal.

Uma parte do filme permanece aderido por existir sempre uma diferença potencial em qualquer interface que produz um campo que estabiliza o filme pela força de eletroestrição.

Um aspecto importante desse modelo é que o filme que permanece aderido na superfície do metal pode ser submetido a um campo elétrico orientado e assim reduzido galvanostaticamente, como uma reação de estado sólido, dando origem a um platô de potencial. Por outro lado, nas partículas diruptas é impossível aplicar um campo elétrico conveniente orientado e não pode ser reduzido galvanostaticamente por uma reação de estado sólido. Para reduzir essas

partículas será necessário que elas sejam dissolvidas, na solução entre elas, desta forma o íon metálico migra por difusão até a superfície do metal, para que ser reduzido. Esse processo é por dissolução/precipitação.

2.1.3.2 .2-Alguns fatos experimentais que mostram o fenômeno de dirupção.

Nessa sessão são apresentados alguns fatos experimentais que demonstram a existência de filmes disruptos, sempre em soluções nas quais os íons são altamente insolúveis,.

Uma das poucas demonstrações experimentais específicas da dirupção é a da combinação de ciclos voltamétricos e medidas epsilométrica para o caso Fe em soluções alcalinas²⁹, mesmo que os autores não tenham percebido. Nesses experimentos depois de ciclos voltamétricos na região de formação e redução do filme, quando foram feitas medidas epsilométricas a um potencial anódico os picos voltamétricos indicam a existência de dois filmes. Um interno, com dielétrico constante perto do óxido férrico e um externo, com um dielétrico constante, mas abaixo da água. Por outro lado, quando foram feitas medidas epsilométricas em potencial catódico, nos picos foi observado somente o filme externo. O filme interno sempre mantém a mesma densidade, mesmo com os vários ciclos, mas o externo aumenta sua espessura a cada ciclo. O filme interno é o aderido à superfície metálica e o externo o filme é disrupto.

Um fato geral que demonstra a existência da dirupção está relacionado com medidas voltamétricas. Em geral são encontrados valores maiores de densidade cargas anódicas relacionadas ao crescimento anódico do que os valores de densidade de carga catódica durante a redução. Isto é uma demonstração de que a dirupção é detectada já no primeiro ciclo voltamérico,

iniciada a um potencial catódico e em solução que o filme é praticamente insolúvel. Sob essas condições aonde foi o excesso de carga anódica? Evidente o filme disrupto que não pode ser reduzido por mecanismo de estado sólido, pois não é possível a orientação de um campo elétrico para mover os íons nesse filme. Só pode ser reduzido por mecanismo de dissolução precipitação, o que acarretará mais tempo, pois o filme é quase insolúvel nessa solução. Por exemplo, é por essa razão que as baterias industriais levam mais tempo para recargas normais do que descargas.

2.1.3.2.3- Crescimento voltamétrico e dirupção

O fato que caracteriza o crescimento voltamétrico de filme em metais é que eles são produzidos sob a ação de uma densidade de corrente voltamétrica anódica, i_a , variável. Em geral para metais não nobres o crescimento do potencial é relacionado a uma determinada velocidade de varredura, o que dá origem a um pico de potencial na primeira varredura anódica. Contudo a taxas muito altas ou muito baixas de velocidades de varreduras dão origem a curvas de voltametria polalográfica.

O picos voltamétricos compreendidos em^{30,31}, de acordo com o modelo Ôhmico, são produtos da injeção de recombinação de defeitos pontuais no decorrer do crescimento do filme. A injeção de defeitos pontuais produz a diminuição da resistividade iônica do filme(inversamente proporcional a quantidade de defeitos) e o aumento de potencial (por causa do aumento do campo elétrico anódico dentro do filme) como conseqüência há o crescimento de i_a , já no começo do pico com, e o aumento da espessura do filme. Quando há uma quantidade crítica de defeitos a reação de recombinação se torna ativa, a

partir daí a i_a sobe até um pico e começa a cair devido ao aumento da resistividade do filme, com a diminuição da concentração de defeitos, devido a recombinação e também pela desidratação.

Esses fenômenos também aparecem no pico de redução voltamétrica³². Durante a redução, no princípio, a diminuição do potencial gera um campo elétrico catódico durante a velocidade de varredura catódica, v_c , terminando por aumentar a densidade de corrente voltamétrica catódica, i_c , até um pico. Neste ponto começa a haver um colapso dos defeitos, através das recombinações, aumentando a resistividade e fazendo com que a i_c diminua.

Na Figura 2.7 podem ser vistas as conseqüências destes fenômenos para o Pb. Neste caso, em geral, independente das velocidades de varreduras usadas ($v_c=v_a=v$) a carga anódica é sempre maior que a catódica em condições em que os filmes são praticamente insolúveis nas soluções usadas, para garantir que não haja dissolução dos mesmos. Fenômeno também observado para o Zn⁵². Nesses casos o fenômeno de dirupção pode explicar essa queda na carga. Também pode explicar como após ciclos de estabilização pode-se chegar a altas reprodutibilidades, mesmo no caso do Pb que a reprodutibilidade era atingida, sem esse método, em 40% ,e, agora, pode-se chegar a 8%(o que será apresentado nos Resultados e Discussões).

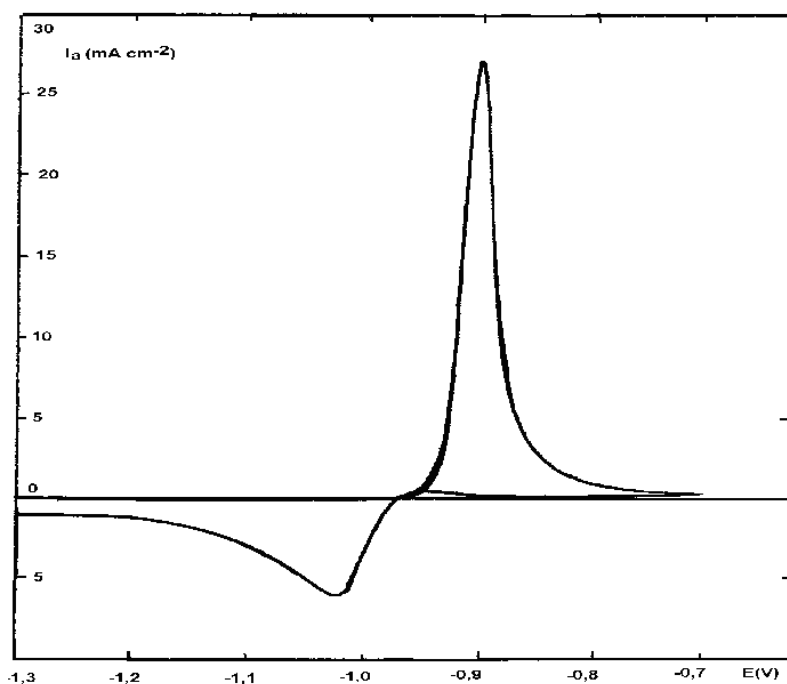


Figura 2.7. Curva típica voltamétrica do sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄(4.6M). $v_a = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $v_c = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $E_i = -1.3 \text{ Volts}$, espera no potencial -1.3 Volts por 5'. Eletrodo de Referência. Hg/Hg₂SO₄/ 4.6 M H₂SO₄.

O ponto interessante é que o fenômeno de dirupção nesses dois metais estudados aparece, sem depender da velocidade de varredura. A carga catódica sempre diminui com o aumento da v_c , o que pode ser observado na Figura 2.8, para o Pb e na 2.9 e para o Zn. A valores maiores de v_c , a carga catódica, q_c , não depende de v_a , mas quando esse valores (de v_c) são extrapolados a zero, q_c começa a depender de v_a .

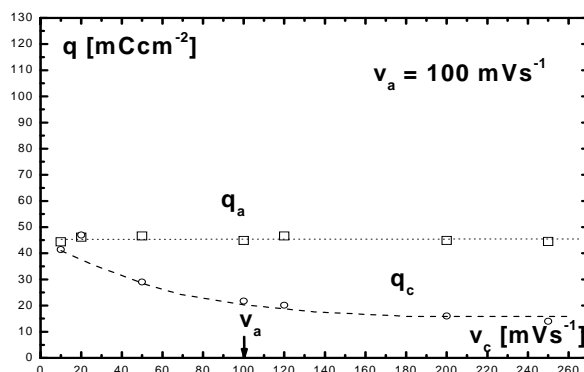


Figura 2.8 Densidade de carga anódica (q_a) do eletrodo de Pb pela velocidade de varredura anódica constante v_a (100 mVs^{-1}), feito a cada medida o pré-tratamento para a obtenção de reprodutibilidade e densidade de carga catódica(q_c) versus V_c variável. Este resultado corresponde a um experimento.

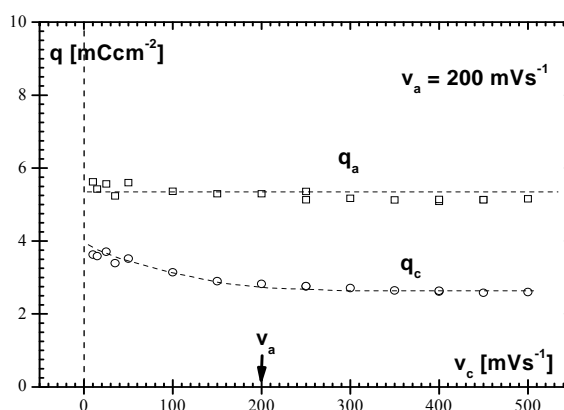


Figura 2.9 Densidade de carga anódica (q_a) do eletrodo de Zn pela velocidade de varredura anódica constante v_a (200 mVs^{-1}), feito a cada medida o pré-tratamento para a obtenção de reprodutibilidade e densidade de carga catódica(q_c) versus V_c variável. Este resultado corresponde a um experimento.

O que deve ser observado é que a valores altos de v_c q_c sempre tende a um valor constante. Isso não tem relação de como o filme foi crescido mas sim das características do metal e da solução. Os valores finais de q_c são de

aproximadamente 17 mC cm^{-2} para o Pb em solução 4.6M de H_2SO_4 e de 2.6 mC cm^{-2} para o Zn em solução $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3$ 0.3 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.15 M .

O valor constante que assume q_c em altos valores de v_c é resultado da diferença de potencial interna $\Delta\phi_{m/s}$ que existe entre um metal e uma solução. Essa diferença de potencial na interface Metal/solução gera um campo elétrico que estabiliza o filme por forças de eletroestrição. Sendo essas forças constantes, dependendo somente da natureza do metal e da solução, o filme que se estabiliza também possui espessura constante a alta v_c .

O fato que q_c diminui com o aumento de v_c pode ser relacionado com o fato que o aumento de v_c gera um aumento de i_c envolvido. É como se quanto maior a densidade de corrente para a redução do filme maior a dirupção envolvida nesse processo, lembrando que em valores muito altos a dirupção se torna constante mantendo sempre um filme que fica aderido a superfície do metal. Estes processos de dependências entre as densidades de corrente com as cargas e os potenciais envolvidos necessitam de estudos mais aprofundados. É importante ser assinalado que o fenômeno de dirupção depende da natureza do metal, vale ressaltar que no caso do Pb é possível a recuperação de toda a carga no processo de formação e redução a velocidades de varredura anódicas muito baixas, o que é impossível no caso do Zn. Para o Pb podemos ter um processo reversível de formação e redução enquanto no caso do Zn é sempre irreversível. É reversível, pois o filme pode, em condições em que v_a e v_c são baixas, possuir um filme inteiramente conectado à superfície, que pode se reduzir pela orientação de um campo elétrico em potencial catódico.

Parte 2.2- Estado da arte para eletrodos porosos

2.2.1-Porosidade da Placa Negativa da Bateria de Chumbo-Ácido

No processo de formação da placa negativa de chumbo ácido a formação eletroquímica, transformação do precursor em material ativo, é dividida em duas etapas³³. A primeira etapa consiste no mergulho da placa precursora em H_2SO_4 por duas horas para a formação do $PbSO_4$. Na segunda etapa é aplicada uma densidade de corrente catódica suficiente para a redução do filme de $PbSO_4$ em Pb . Durante essa reação a diferença dos volumes parciais molares do $PbSO_4$ e do Pb é responsável pela formação de nanoporos na superfície dos macroporos que já estavam formados pela evaporação da água antes da formação eletroquímica da placa. Na Figura 2.10 está mostrado um esquema para os nanoporos existentes sobre os macroporos na placa negativa da bateria de chumbo ácido.

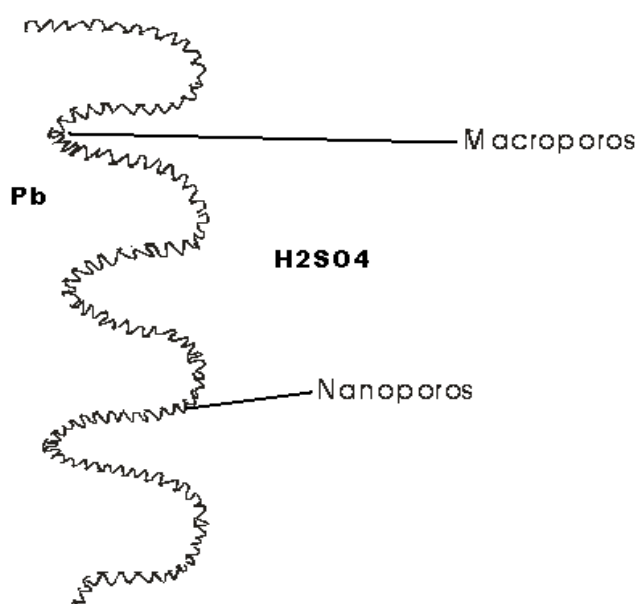


Figura 2.10 Esquema de representação dos nanoporos sobre os macroporos na Placa negativa da bateria de chumbo ácido.

Esta estrutura da Figura 2.10 possui uma área eletroquimicamente ativa muito alta o que aumenta consideravelmente a capacidade das baterias de chumbo ácido. Desta forma esse foi o interesse de construção de um Eletrodo poroso ideal com o Pb, o que será previamente apresentado nesta dissertação.

2.2.2-Teorias para Eletrodos Porosos e a reação zonal

Os eletrodos porosos possuem muitas aplicações eletroquímicas, são usados em baterias, células combustíveis, reatores eletroquímicos para eletrosínteses. A grande vantagem é alta área específica, com valores típicos de $10\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, desta forma o rendimento do espaço-tempo do sistema eletroquímico é considerado alto. Contudo, nos eletrodos porosos normalmente há uma queda da densidade de corrente dentro do poro devido à queda Ôhmica, fazendo com que ocorra uma queda no rendimento. Essa queda Ôhmica é devido à resistência da solução existente dentro do poro.

Em alguns trabalhos é considerado que a reação eletroquímica é controlada por fenômenos de transporte, ou seja, por dissolução precipitação³⁴, nestes casos os poros são interpretados em três dimensões^{35,36}. Com isso há uma grande complicação matemática, por causa deste fator defende-se um pressuposto em que a resistividade do material (metal) é muito maior que a da solução, sendo que a última pode ser desprezada. Desta forma estes autores tentam simplificar o problema dos poros, contudo suas formulações matemáticas continuam com muitas variáveis.

Desta forma, dada à dificuldade de elaboração de modelos que possam representar os eletrodos porosos, um modelo mais simples foi construído assumindo que os poros são de forma cilíndrica com comprimento l e raio r em

uma dimensão³⁷. Dois casos são considerados por esse modelo eletrodos porosos sem a presença de difusão interna e na presença de difusão axial. Admite-se que o potencial elétrico e a eletroatividade das espécies dependem da distância interna do orifício do poro e sempre foi usado eletrólito suporte (onde a migração pode ser desconsiderada).

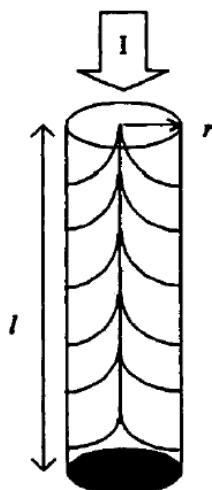


Figura 2.11 Modelo de um Poro

Para o primeiro caso, é considerado válido que a concentração das espécies eletroativas não depende da distancia ao longo do poro. A corrente, I , entra dentro do poro gerando fluxos nas paredes, sua diminuição de valor, na distancia x do orifício do poro é dado na Figura 2.11. Esta diminuição na corrente é proporcional à corrente que flui nas paredes:

$$\frac{dI}{dx} = -\frac{(2\pi r dx)j}{dx} = -2\pi r j \quad (2.25)$$

onde $2\pi r dx$ é a área superficial da seção transversal do poro, dx , e j é a densidade de corrente. Devido a lei de Ohm, a queda ôhmica de potencial ao longo do poro ocorre de acordo:

$$\frac{dE}{dx} = -I \left(\frac{\rho dx}{\pi r^2} \right) \frac{1}{dx} = -I \left(\frac{\rho}{\pi r^2} \right) \quad (2.26)$$

onde ρ é a resistência específica da solução e $(\rho dx/\pi r^2)$ é a resistência da solução da seção dx dentro do poro. Neste caso o mecanismo de reação é o de reação zonal, onde a reação avança para dentro do poro formando o filme de passivação de a medida em que a reação vai avançando.

Na Figura 2.12 é mostrado um esquema ilustrativo de um poro de Pb e a formação do filme de $PbSO_4$ sendo formado por mecanismo de reação zonal.

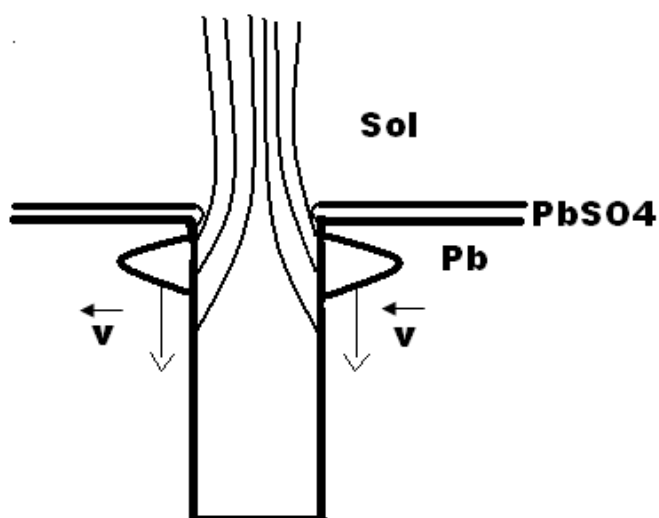


Figura 2.12 Esquema ilustrativo da formação do filme de $PbSO_4$ dentro de um poro de Pb.

Como é ilustrado na Figura 2.12, as linhas de corrente, depois de ser formado o filme na superfície, começam a entrar no poro formando o filme nas duas paredes com velocidade v . A velocidade passa por um máximo, pois, de um lado existe a queda Ôhmica da solução e de outro quando o filme de passivação é formado esse inibe a formação do mesmo. Na Figura 2.13 é ilustrado o comportamento da velocidade da formação do filme de passivação avançando dentro de um poro.

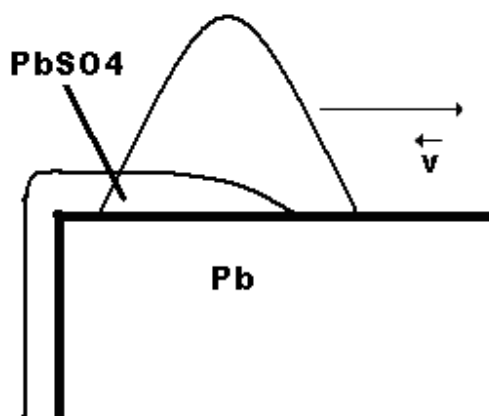


Figura 2.13 Ilustração do comportamento da velocidade de formação do um filme de passivação de PbSO_4 dentro de um poro de Pb.

Um modelo para eletrodo poroso levando em conta o gradiente de concentração dentro dos poros foi desenvolvido para poros semi-infinitos com comprimentos finitos³⁸. O gradiente de concentração depende dos valores do parâmetro:

$$v = nFDc_0^* \rho \quad (2.27)$$

Para o caso dos valores de $v \ll 1V$ considera-se as reações dentro dos poros determinadas somente pelo gradiente de concentração, sendo considerada desprezível a queda de potencial dentro do poro. Já para valores de $v \gg 1V$, a queda de potencial torna-se mais importante e determinante.

No caso de eletrodos altamente porosos, os fatores geométricos são muito mais importantes no que se refere as origens de dispersão de frequência na ausência de reações de faradaicas³⁹. Considerando os fatores geométricos como não ideais foram propostas duas classes para a análise dos fenômenos nos poros: a

dispersão em um poro⁴ e por distribuição do tamanho dos poros (PSD)⁶. No caso da dispersão em um poro, a penetração de cargas diminui com o aumento da frequência como mostrado na Figura 2.14

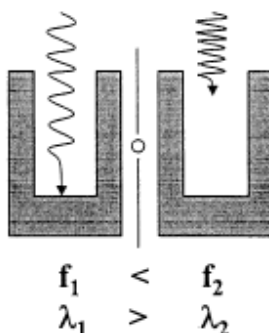


Figura 2.14 Modelo para dois poros de mesmo raio e profundidade, onde f_1 e f_2 são as frequências e λ_1 e λ_2 os comprimentos de onda.

No caso da dispersão pelo tamanho do poro, o distanciamento da idealidade, no caso de uma medida de impedância, é relacionado diretamente ao comprimento característico que representa as dimensões dos poros.

As suposições desse modelo (modelo de linha de transmissão, ou TLM) inclui a forma de poro como cilíndrica, de igual, raio e comprimento para todos os poros, condutividade de eletrólito e impedância de interfacial que não é a função do local em um poro, e nenhuma curvatura da superfície equi-potencial de um poro. Com isso, é possível dizer que a última suposição não é aplicável a uma superfície áspera com poros rasos. Modelo este⁴⁰, que desenvolve que a linha inclinada de impedância a baixas frequências pode se observar a distribuição de tamanho de poro (PSD) de materiais porosos. Neste artigo, é descrito como é desenvolvido um modelo baseado na linha de transmissão, enquanto se considera o efeito do PSD. Neste modelo novo, se utiliza uma distribuição analítica que funciona como uma representação da distribuição de tamanho dos poros de um material poroso.

Keiser et al⁴¹ desenvolveram o TLM para um poro não cilíndrico. A curva de impedância sofria mudanças com a forma geométrica dos poros. Eloit et al⁴², partindo do modelo de Keiser, desenvolveu o método de matriz para cálculo da impedância de um poro não cilíndrico. De acordo com esse modelo os poros de uma geometria diferente do cilíndrico, a altas frequências, onde a impedância é determinada pela dupla camada carregada, em vez de uma linha direta, podem ser obtidas também algumas formas de arco.

. Na Figura 2.15 é mostrado o como as curvas de impedância é relacionada com a geometria dos poros por estes trabalhos

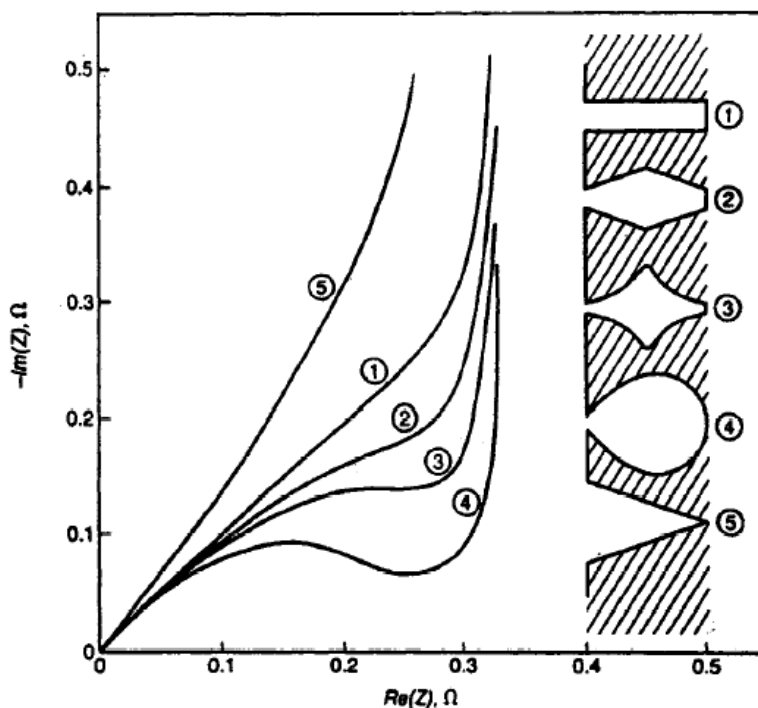


Figura 2.15 Impedâncias calculadas para diferentes geometrias de poros em eletrodos porosos

De acordo com esse tratamento as várias formas geométricas dos poros podem ser, pelo menos em primeira análise, detectadas pelo desvio da reta no experimento de impedância.

É possível admitir que as diversas teorias apresentadas possuem um alto grau de complexidade matemática e pouca comprovação experimental; desta forma nesta dissertação a idéia é partir de um experimento simples para estudar a reação zonal em um eletrodo poroso, para posteriormente poder desenvolver estudos que possam discutir as teorias existentes para eletrodos porosos

Parte 2.3- Transientes Galvanostáticos

2.3.1-Introdução

Os trabalhos relacionados aos estudos galvanostáticos de crescimento de filmes de passivação podem ser divididos entre os que propõem um mecanismo ativo/passivo e aqueles que propõem o mecanismo para o crescimento de um filme contínuo. Ambas as situações dependem do metal que está sendo estudado, as condições de crescimento, a solução usada e a forma de preparação do eletrodo.

Análises quantitativas das transições galvanostáticas ativas/passivas foram feitas por Ashwork e Fairhurst⁴³ considerando-se o mecanismo de dissolução-precipitação seguindo a descrição feita por Delahay⁴⁴. Esses autores incorporam as propostas de Digman e Gibb's⁴⁵ de nucleação e crescimento.

Para o estudo de formação de filmes contínuos, uma das hipóteses usada foi considerar os parâmetros das equações como constantes, ou seja, que o filme de passivação não está mudando durante o crescimento, sendo esta hipótese válida somente para situações estacionárias. No entanto, durante o transiente de crescimento, é provável que os filmes mudem de estrutura, numero de defeitos e propriedades. A situação transiente é típica para momentos iniciais de crescimento

dos filmes. Neste estágio pode haver dois tipos de filme: filme ultra-fino, onde a concentração de defeitos pode ser assumida como praticamente homogênea, pelo menos como uma primeira aproximação, e filmes finos em que as concentrações de defeitos são importantes

No caso de baixos sobrepotenciais em filmes ultra-finos em metais não nobres, no início do crescimento, pode não ser possível considerar esses filmes como covalente, estequiométrico e sólidos cristalinos, podendo possuir estruturas amorfas. Devido a este fato, para filmes em estágios iniciais de crescimento transiente, sendo essa uma razão da interpretação dos dados de densidade de corrente/sobrepotencial usando o modelo Ôhmico em lugar do Modelo de Movimentos por Saltos.

2.3.2- Modelo para Filmes Ultra-finos e Método para o Cálculo dos Parâmetros

Durante o crescimento galvanostático de um filme de passivação em condições pré-estabelecidas, pode-se supor que o filme inicial possui densidade homogênea e que cobre todo o eletrodo em que o potencial (E) é relacionado a vários sobrepotenciais

$$E = \eta_{m/f} + \eta_f + E_F \quad (2.28)$$

Onde $\eta_{m/f}$ e η_f são os sobrepotenciais na interface Metal/filme e dentro do filme, respectivamente, e E_F é o potencial de Flade³³. Para essa equação o sobrepotencial da interface Filme/solução é considerado constante (independente da densidade de corrente, i) porque é suposto que para a interface de um óxido a reação de controle é O^{2-}/H_2O , que pode ser considerada

praticamente em equilíbrio na região de passivação, contando que o pH da solução seja mantido constante⁴⁶. Dessa forma essa reação pode ser desconsiderada³⁴ e o sobrepotencial filme/solução, $\eta_{f/s}$, é incluído no E_F .

Aplicando o diferencial na equação (2.29)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_x = \left(\frac{\partial \eta_{m/f}}{\partial t}\right)_x + \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial t}\right)_x \quad (2.29)$$

Onde t é o tempo e x pode ser algumas variáveis (E , i , etc.)

Na interface metal/filme, considerando controle ativado, a relação entre i e $\eta_{m/f}$ é dada por:

$$i = i_{m/f}^0 \left[\exp(\alpha_{m/f} f \eta_{m/f}) - \exp(-(z - \alpha_{m/f}) f \eta_{m/f}) \right] \quad (2.30)$$

Onde $i_{m/f}^0$ e $\alpha_{m/f}$ são a densidade de corrente de troca e o coeficiente de transferência anódica, respectivamente, f é a relação F/RT e z a carga do íon metálico.

Para condições galvanostática ($i = i_g$, densidade de corrente galvanostática)

$$\left(\frac{\partial \eta_{m/f}}{\partial t}\right)_{i_g} = 0 \quad (2.31)$$

Essa relação é válida pois o pH é mantido constante na interface, desta forma em qualquer região do experimento galvanostático a relação abaixo é válida

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{i_g} = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial t}\right)_{i_g} \quad (2.32)$$

Pelo o modelo Ôhmico, a relação entre i e η_f dentro do filme é dado por

$$\eta_f = V_f \rho_f q_f i \quad (2.33)$$

Onde V_f e q_f são o volume por unidade de carga e a densidade de carga (carga por unidade de área) para o crescimento do filme, respectivamente, e ρ_f a resistividade iônica específica. De modo geral, q_f possui a seguinte relação

$$q_f = q_{galv} + q_0 = i_g t + q_0 \quad (2.34)$$

Onde q_0 é a densidade de carga relacionada com o filme inicialmente presente na superfície do metal antes do começo do experimento galvanostático e q_{galv} é a densidade de carga relacionada ao filme que é crescido durante o transiente galvanostático anódico. Para assegurar a validade dessas equações são necessárias realizações experimentais que a solução tenha eficiências de quase 100% e que os íons sejam praticamente insolúveis. Mantidas essas condições a partir das equações (2.32), (2.33) e (2.34) é possível obter a relação:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{ig} = V_f \rho_f i_g^2 + V_f q_f i_g \left(\frac{\partial \rho_f}{\partial t}\right)_{ig} \quad (2.35)$$

Onde V_f foi considerado constante.

O V_f é calculado através de $M_{ox}/zF\delta_{ox}$ onde M_{ox} é o peso molecular do óxido, δ_{ox} é a densidade do filme e se em alguma região na região galvanostática do transiente E/t , $(\partial \rho_f / \partial t)$ pode ser considerada zero (ρ_f constante, com valor máximo ou mínimo). Nesta condição seja em um ponto ou região, a resistividade iônica específica pode ser calculada por

$$\rho_f^* = \frac{1}{V_f i_g^2} \left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{ig, \rho_f} \quad (2.36)$$

De um ponto de vista teórico, a região no qual a relação $(\partial \rho_f / \partial t)$ é igual a zero pode existir para filmes ultra-finos. A razão é que a injeção de defeitos pontuais no início do crescimento (devido a passagem de corrente) aumentará a concentração de defeitos, e este mesmo acréscimo de defeitos

provoca a possível recombinação entre eles, o que acarretará a redução da concentração de defeitos, o que também acontece no processo de crescimento do filme. A consequência desses fenômenos, sendo a resistividade é inversamente proporcional a concentração de defeitos, essa passará por um ponto ou região de mínimo no transiente, dando origem a um ponto de inflexão ou uma região linear no gráfico E/t resultado do transiente galvanostático. Isto pode ser corroborado evidenciado experimentalmente, já que transiente galvanostáticos que seguem as condições citadas possuem um região linear ou um ponto de mínimo, sempre como um ponto de inflexão nos gráficos E/t .

Esta região de mínimo ou constante está relacionada com a relação de $(\partial pf/\partial t)$ ser igual a zero. Este aspecto da curva E/t permite determinar experimentalmente a região em que a equação (2.36) é considerada válida.

Como consequência dessa relação pode-se calcular a partir da relação 6 e 9 a resistividade iônica pela equação

$$\eta_f^* = \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)^*}{i_g} q_f^* \quad (2.37)$$

onde $(\partial E/\partial t)^*$ e q_f^* também são relacionados ao ponto ou região especial descrita acima.

Determinado o valor de η_f^* , é possível determinar o valor $(E - \eta_f)$ para cada i_g , ou seja, o potencial corrigido pela queda Ôhmica dentro do filme. Pela equação 2.28 esses valores são os mesmos de $(E_F + \eta_{m/f})$ para cada i_g . O valor de $(E_F + \eta_{m/f})$, para cada i_g , é constante durante o transiente galvanostático. Desta forma, é possível calcular o valor de η_f em cada posição do transiente galvanostático. Para deixar claro esse tratamento, na figura 2.16 é

mostrado o transiente galvanostático teórico para uma determinada i_g , E_F e o correspondente ($E_F + \eta_{m/f}$). Neste gráfico é mostrado a evolução do sobrepotencial interno com o tempo.

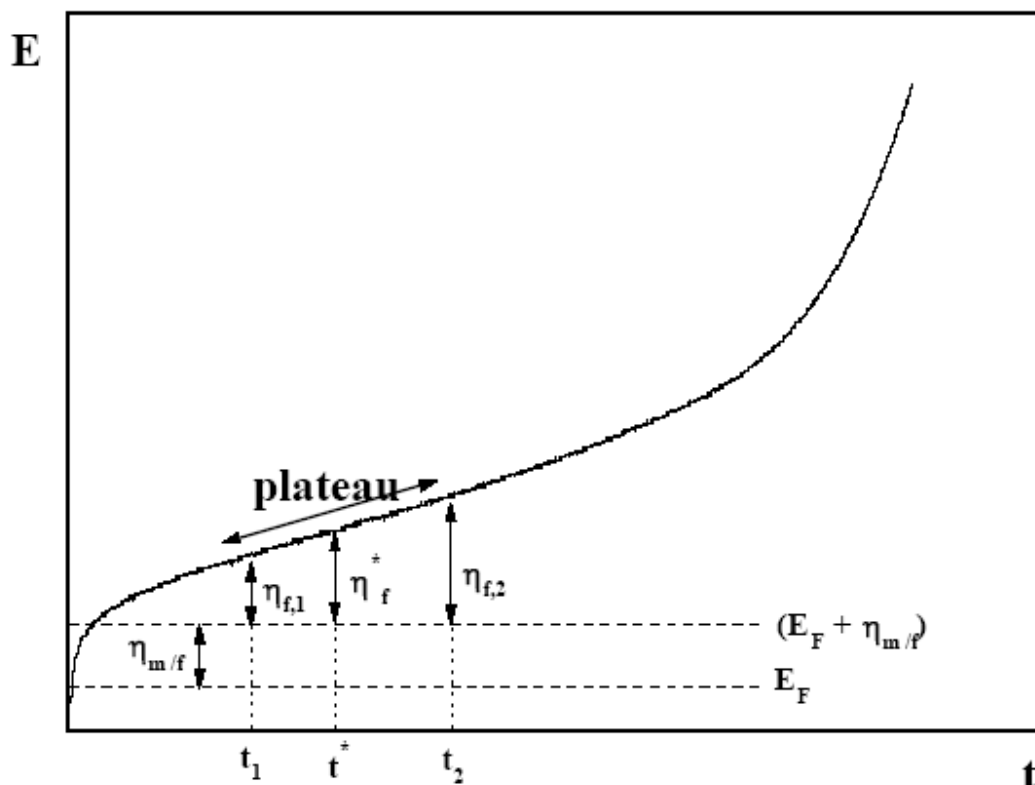


Figura 2.16 Representação esquemática de um transiente galvanostático de crescimento de um óxido onde é mostrada a evolução de η_f com o tempo.

Um ponto interessante é possível verificar nessas análises, através do gráfico dos valores de $\log i_g$ versus ($E - \eta_f$) ou ($E_F + \eta_{m/f}$), usando os dados obtidos a partir da equação 2.36. Se a equação 2.30 é válida é possível fazer um gráfico de uma relação de Tafel para reação em solução, sendo possível assim obter o valor de E_F e de q_0 , como mostrado na figura 2.17.

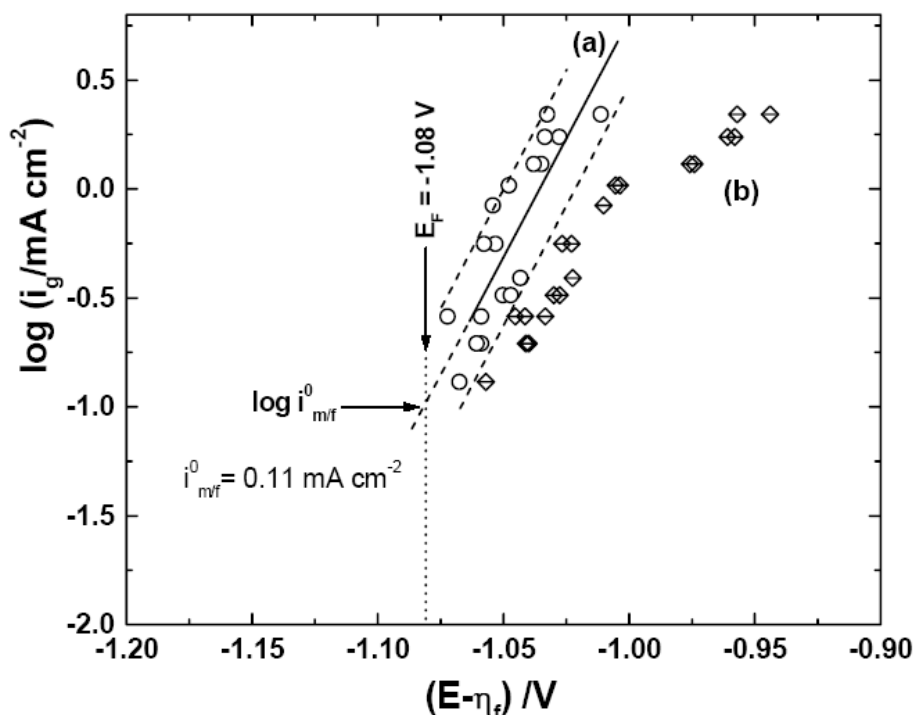


Figura 2.17 Representação de Tafel para a interface Zn/ZnO para o sistema Zn/ZnO/H₃BO₃ 0.3M, Na₂B₄O₇.10H₂O 0.15M. Curva (a) q₀ igual a 0,22 mC cm⁻², curva (b) q₀ igual a zero.

Na figura 2.17 é mostrado, para o sistema Zn/ZnO/H₃BO₃ 0.3M Na₂B₄O₇.10H₂O 0.15M, em pH = 8,7, a relação de Tafel log i_g versus (E* - η_f*) para valores de q₀ de zero e 0,22 mC cm⁻². Neste caso os valores de q₀ podem ser obtidos variando empiricamente até alcançar uma linearidade para a representação de Tafel e apresente um valor de α_{m/f} (coeficiente da reta) coerente com os valores teóricos. Neste caso o valor achado foi de 0,22 mC/cm⁻² apresentado na curva (a). E pela extrapolação da curva para valores de η_{m/f} tendendo a zero foi possível calcular o valor de E_F, que para o caso, foi igual a -1,87V. A partir desse potencial foi possível calcular o valor de i⁰_{m/f} que, no caso, foi igual a 0,11mA cm⁻².

3- Capítulo de Materiais, Equipamentos e Métodos

3.1-Apresentação

Neste capítulo serão apresentados os equipamentos, a solução, os eletrodos, as células eletroquímicas e os métodos usados para a obtenção dos transientes galvanostáticos para o sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Assim, considerando que os eletrodos usados para o estudo da dirupção do filme de PbSO_4 possuem dimensões muito diferentes que os usados para a construção do eletrodo poroso ideal Pb, foi necessário a construção de células eletroquímicas diferentes que serão descritas nesse capítulo.

3.2– Equipamentos

As medidas galvanostáticas foram feitas em um potenciostato/galvanostato PAR modelo 173. Os registros por sua vez foram feitos em registradores mecânicos para o estudo da dirupção do filme de PbSO_4 , tornando possível a análise dos potenciais versus a carga dos transientes galvanostáticos. No caso do estudo do Eletrodo Poroso Ideal foi usado o registrador de transientes Nicolet modelo 310, para poder ter acesso a uma análise mais minuciosa do comportamento do potencial com o tempo, o que não seria possível com um registrador analógico.

Para uso do Nicolet 310 foi necessário uma adaptação no disco para gravar o registro do transiente, como o disco usado na época da construção desse equipamento era de densidade de informação menor que o disquete atual de 1.44M bites foi tapado o orifício de gravação esquerdo do disquete para que fosse formatado com densidade mais baixa desta forma, foi possível eliminar este

problema⁵⁴. Para a representação dos potenciais versus as cargas, $q_{g,a}$ e $q_{g,c}$, nos transientes provindos do uso do Nicolet foi usado o programa Origin 6.0.

3.3–Solução 4.6M H₂SO₄

A solução usada para o estudo tanto da dirupção como dos eletrodos porosos ideais foi a de 4,6M H₂SO₄. O motivo desta escolha de 4,6M H₂SO₄ foi que nessa concentração, de acordo com o diagrama de Robinson & Stokes⁴⁷, a relação entre as concentrações específicas dos íons SO₄²⁻ e HSO₄⁻ é a maior possível, cerca de 0.45. Nessa concentração tenta-se garantir a maior concentração do íon SO₄²⁻ na superfície do eletrodo, para maior eficiência na formação do filme de PbSO₄.

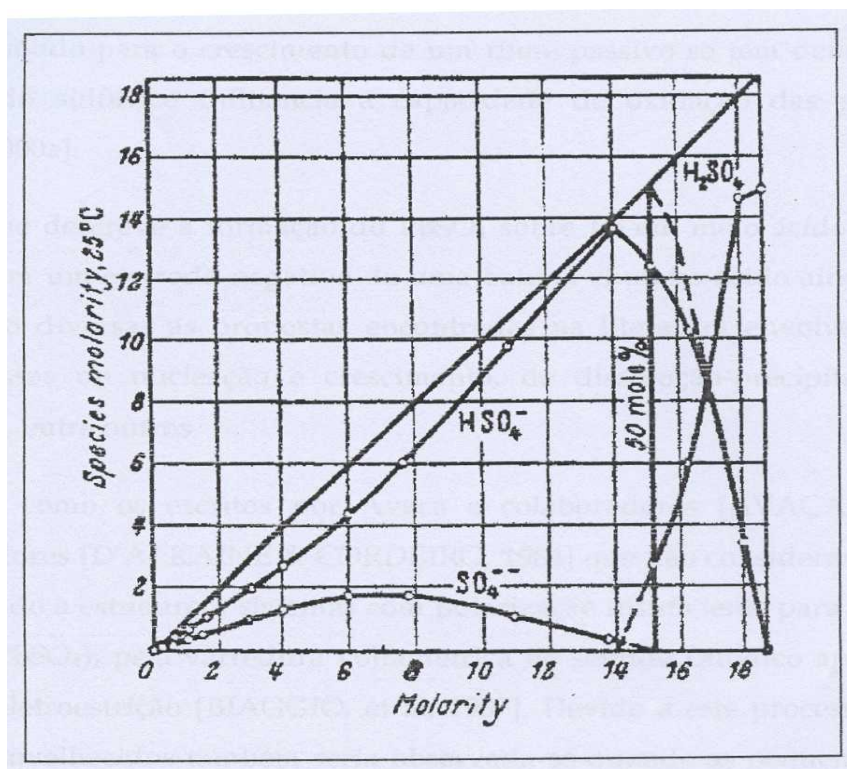


Figura 3.1 Proporção das espécies do Ácido Sulfúrico

3.4–Eletrodos de Chumbo

Neste item serão apresentados os eletrodos usados para o estudo da dirupção do filme de PbSO_4 e o Eletrodo Poroso Ideal de Pb para o estudo da reação zonal.

3.4.1- Eletrodo plano de Chumbo

Foram feitos vários eletrodos planos de chumbo para poder comparar seus resultados. Eles apresentavam $0,4 \text{ cm}^2$ de área geométrica superficial eletroquimicamente ativa, à qual estarão referidas todas as medidas. Essa área foi escolhida para garantir o fácil manuseio no polimento do eletrodo. Para a montagem desses eletrodos de trabalho utilizou-se chumbo 99,97% tratado termicamente a uma temperatura de 80°C (1/3 da temperatura de fusão) por 11 dias em estufa - esse tratamento garante o tamanho dos grãos do metal mais homogêneo. Por outro lado para garantir que a superfície do eletrodo seja plana, o chumbo cilíndrico foi embutido em Resina Epoxi DER 331 usado na presença um catalisador industrial que assegurava uma cura em sete dias. O esquema do eletrodo está mostrado na Figura 3.2. A altura das barras cilíndricas de chumbo usadas foi de cerca de 2,50 cm, para garantir que pudessem ser usados por um bom tempo. Para o polimento da superfície primeiro passo foi usar a lixa 200 até que 1 mm do chumbo é desgastado, desta forma assegurar que o eletrodo não tivesse problemas de borda pelo seu uso prévio. Posteriormente ia-se aumentando a granulação das lixas até a lixa 600. Estes polimentos sempre eram realizados na presença de água como lubrificante.

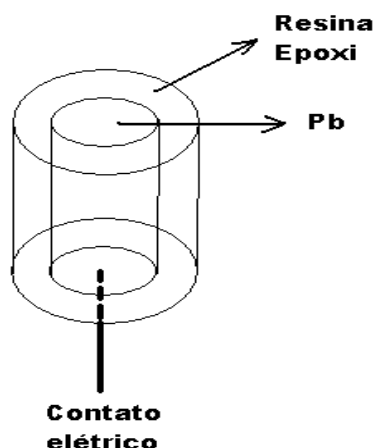


Figura 3.2 Eletrodo de Chumbo embutido com resina epóxi DER 331.

Os eletrodos assim polidos eram posteriormente submetidos a um processo de estabilização na cela eletroquímica, o qual será discutido nos resultados e discussões por implicar contribuições relevantes ao trabalho realizado.

3.4.2-Eletrodo poroso ideal de Chumbo

A idéia foi da construção de um eletrodo poroso ideal que através de sua própria simplicidade, permita estudar a influencia da presença da colocação de poros no processo de formação e redução de filmes de $PbSO_4$ dentro e fora destes poros. Para isso se pensou em um eletrodo plano de grande área que se iriam fazendo poros cilíndricos, após reiteradas experiências de crescimento e redução do filme. Esses poros foram feitos cada vez em maior número. Estas experiências serão analisadas no capítulo de Resultados e Discussões.

Desta forma foi necessário partir de um cilindro de chumbo com um alto de raio de modo que pudesse assegurar uma alta relação entre a área plana superficial eletroquimicamente ativa e aquela dos furos.

É de extrema importância que não existam grãos provenientes da estrutura bruta de fusão no Chumbo, para que a superfície tenha uma estrutura cristalina homogênea. Para esses objetivos, na construção do Eletrodo Poroso Ideal foi usado Pb 99,00% com forma cilíndrica com área superficial eletroquimicamente ativa de 32 cm² e previamente tratado termicamente por mais de 20 dias em estufa em 80°C, para a homogeneização dos grãos. Na figura 3.3 pode-se observar que os grãos no chumbo usado não apresentam estrutura bruta de fusão.

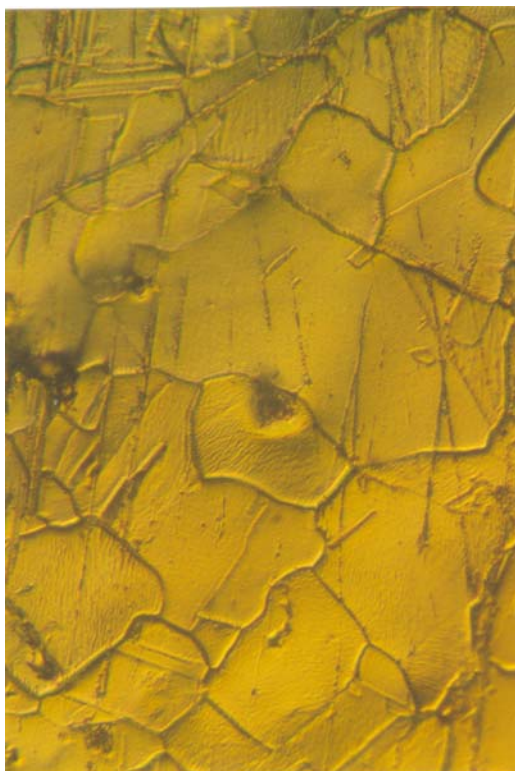


Figura 3.3 Micrografia do centro da superfície do cilindro do eletrodo de Chumbo 99,00%

Para a micrografia da Figura 3.3 acima foi feito um tratamento superficial com polimento com lixa até granulação 1200 e posteriormente esta superfície era mergulhada por 10 segundos em solução H_2O_2 com CH_3COOH ⁴⁸, para revelar os grãos.

Para embutir o cilindro de chumbo foi usado a mesma resina que nos eletrodo de menor tamanho com um tempo de cura de mais de 20 dias. Para a confecção dos furos foi usada uma furadeira de mão e broca de 1mm de diâmetro e os furos tiveram sempre uma profundidade de 1 cm. Os furos foram feitos primeiro um no centro, logo seis num círculo ao redor e finalmente mais 12 num círculo mais externo tratando de manter uma densidade superficial homogênea do número e distribuição geométrica dos furos (ver Figura3.8). Em cada caso era retirado o eletrodo (depois de recuperada a superfície), lavado com água destilada corrente e feito os furos em suporte que garantia que fossem perpendiculares á superfície. Feito o/os furo/s antes do mergulho, era pingada solução 4,6M de H_2SO_4 no seu interior, aplicando-se logo da imersão uma $i_{g,c}$ de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ para recuperação da superfície por dez minutos.

As medidas eletroquímicas, como consequência, foram feitas já no eletrodo sem furos, logo após no eletrodo com um furo, seguindo no eletrodo com sete furos e finalmente com 19 furos.

3.5–Celas eletroquímicas

Devido à diferença das áreas superficiais dos dois tipos de eletrodos usados durante o desenvolvimento desta dissertação de mestrado foram usadas duas celas eletroquímicas diferentes. Uma, de forma tradicional, usada para o eletrodo plano pequeno do tipo “caneta”, de $0,4 \text{ cm}^2$ da área superficial eletroquimicamente ativa ; e uma outra, especialmente desenhada para o eletrodo

poroso ideal, de área superficial de 32cm^2 . Essas duas celas serão discutidas nos itens seguintes.

3.5.1- Cella para eletrodo de área superficial de $0,4\text{ cm}^2$.

Na figura 3.4 é possível observar o esquema geral da Cella Eletroquímica para eletrodos planos de Chumbo pequenos. A solução usada foi sempre H_2SO_4 4,6 M, desoxigenada. Para esse sistema foi usado um eletrodo de referência de Hidrogênio (Figura3.5) e um contra-eletrodo de Pt, assegurando uma boa distribuição das correntes, como mostrado na Figura3.4. Esse eletrodo de referência foi montado a partir de um fio de platina de 4 mm embutido em um de vidro de diâmetro de 1mm onde na parte inferior do tubo (que estará em contato com a solução) foi feito um orifício a 1mm de altura da terminal inferior do eletrodo. Este orifício foi feito para poder sair bolhas de H_2 através da aplicação de uma densidade de corrente de $0,4\text{ mA cm}^{-2}$, durante a preparação do eletrodo.

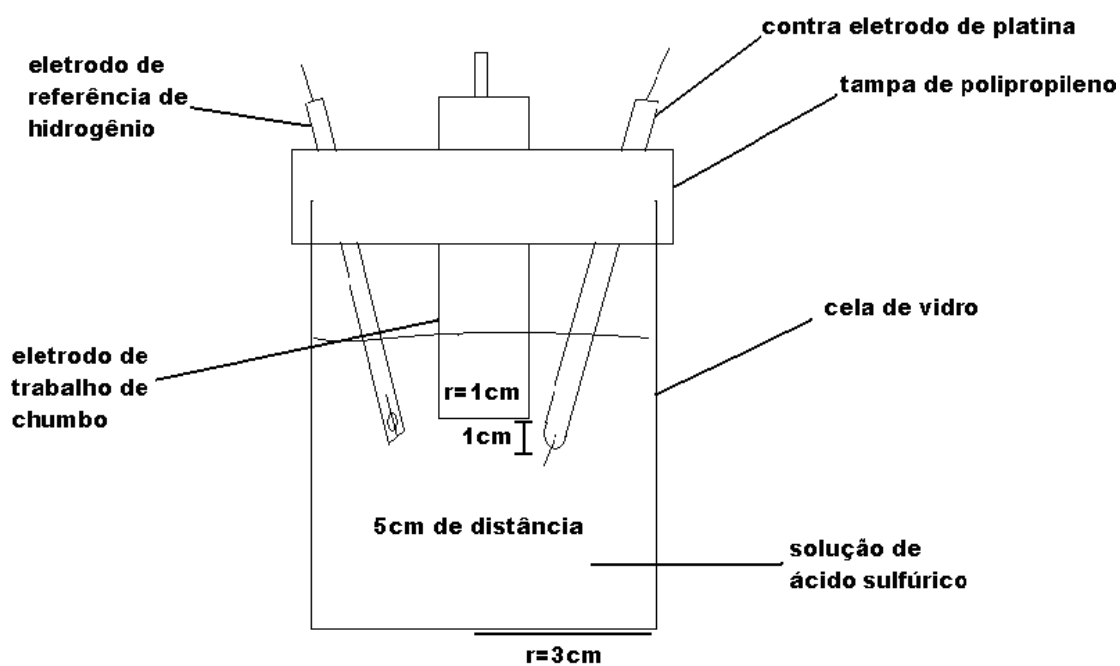


Figura 3.4 Cella Eletroquímica tradicional para o sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ com eletrodos pequenos.

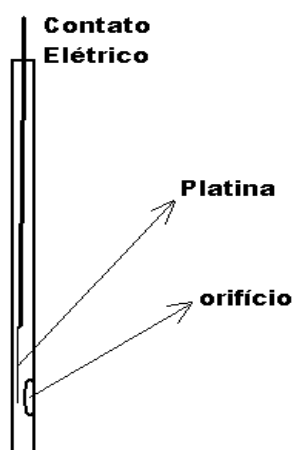


Figura 3.5 Eletrodo de referência de hidrogênio

3.5.2- Cella Eletroquímica para o Eletrodo Poroso ideal com área superficial de 32cm^2

Dois problemas tiveram que ser resolvidos durante a confecção desta cela eletroquímica: a) o primeiro referente ao alto peso do Eletrodo de Trabalho de Chumbo; b) o segundo referente a construção de um contra eletrodo que tivesse em conta a grande área do eletrodo de trabalho.

Para a resolução do problema do peso foi desenvolvida uma tampa para a cela, que foi atravessada por um tubo metálico, terminando em uma rosca fêmea em sua extremidade inferior onde se encaixava o eletrodo. Por outro lado, o eletrodo tinha um contato elétrico que terminava no macho de essa rosca fêmea. Desse modo junto com o eletrodo de trabalho foi embutido um parafuso que garantia o contato elétrico com o chumbo num extremo e sustentava mecanicamente o eletrodo no outro extremo, por estar rosqueado na tampa.

Para o caso do contra eletrodo, para ter-se uma boa área superficial ativa usou-se diretamente uma grade de uma Bateria Chumbo Ácido cortada de forma a envolver o eletrodo de trabalho lateralmente (ver Figuras 3.6 e 3.7 lateral e desde baixo para acima)

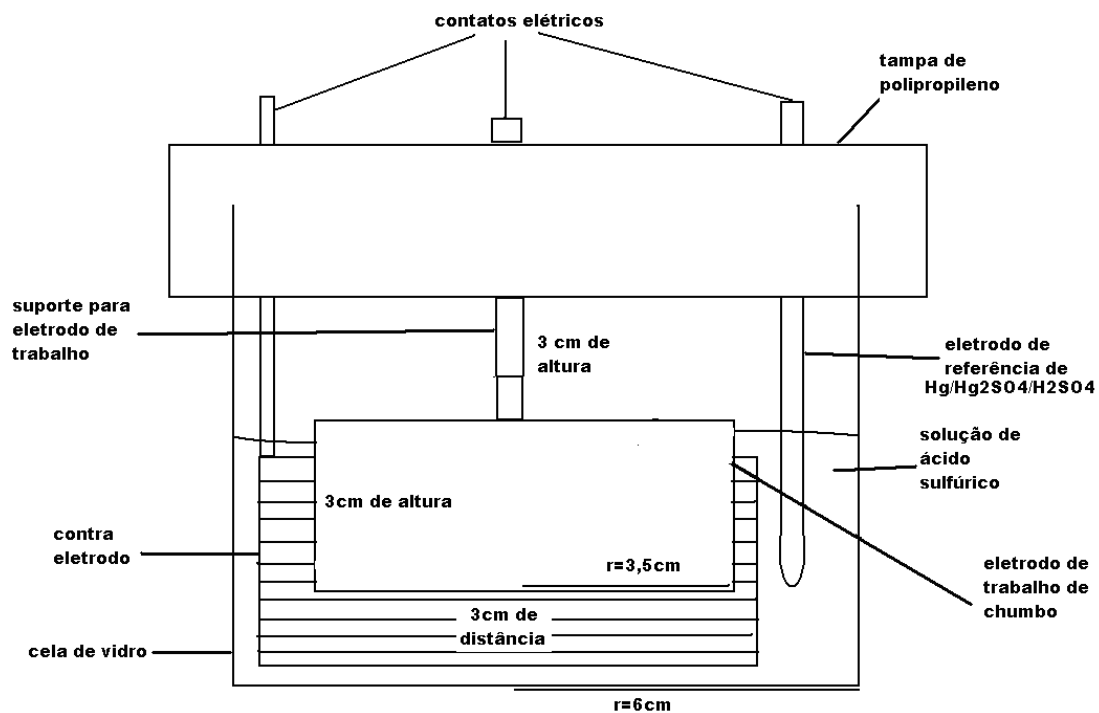


Figura 3.6 Esquema de célula Eletroquímica para o Eletrodo Poroso Ideal de área superficial de 32cm^2

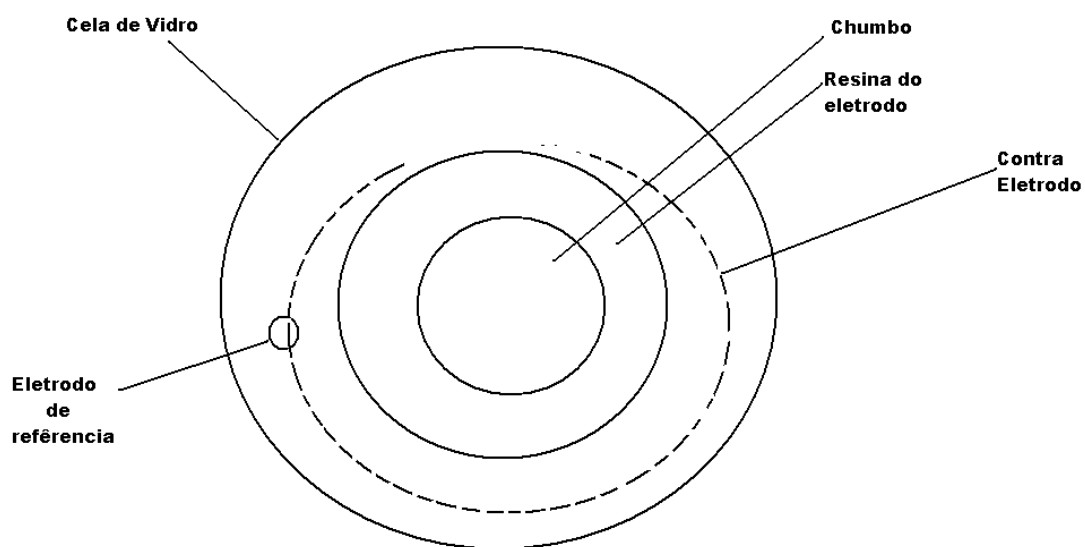


Figura 3.7 Cella Eletroquímica para o Eletrodo Poroso Ideal de área superficial de 32cm^2 vista de baixo para cima

3.6 - Métodos experimentais para medidas com eletrodo de Chumbo Plano

A solução utilizada foi sempre 4,6 M em H_2SO_4 , que foi desoxigenada por cerca de 1 hora antes de cada dia de trabalho experimental. Durante as medidas se mantinha a célula sob pressão de nitrogênio. Nesta situação, a solubilidade do PbSO_4 em H_2SO_4 é da ordem de 10^{-5} M^{49} .

A técnica usada para obter-se a reprodutibilidade foi a de realizar ciclagens de estabilização. Estas consistiam em, após o polimento inicial do eletrodo com lixa 600 e sua introdução na solução, sua imediata polarização em uma densidade de corrente catódica ($i_{g,c}$) de $0,2 \text{ mAcm}^{-2}$. Esta $i_{g,c}$ nos assegura um potencial suficientemente catódico para reduzir todo Pb^{2+} de qualquer tipo que venha a ser formado antes da polarização. Por outro lado, este potencial não implica em uma evolução de hidrogênio capaz de gerar bolhas visíveis (que seriam um problema para o posterior crescimento dos filmes). Com estas condições se esperava até atingir-se um potencial de -1,2 Volts, momento no qual se iniciavam as ciclagens de estabilização de crescimento e redução em duas etapas dos filmes crescidos. Para as ciclagens, a $i_{g,c}$ inicialmente catódica era invertida para uma densidade de corrente anódica ($i_{g,a}$), para formação do filme. Se utilizou nas ciclagens de estabilização sempre uma $i_{g,a}$ de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Por outro lado, a densidade de corrente utilizada nas ciclagens de estabilização para a redução do filme crescido foi sempre de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ ($i_{g,c}$), menor que a de formação para garantir que não houvesse dirupção, como será discutido no capítulo de Resultados e Discussões. Então, após o crescimento a uma $i_{g,a}$ de $0,4 \text{ mAcm}^{-2}$ até um potencial máximo $E_{+\lambda}$ de -0,70 Volts (o potencial de corte) para que não houvesse a formação do PbO^{50} , se invertia a densidade de corrente

para uma $i_{g,c}$ de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ onde estado se permanecia para proceder-se para proceder-se a redução do filme não dirupto como se verá também na parte de Resultados e Discussões. Nesta densidade de corrente aonde se esperava por 5 minutos, pois estudos prévios⁵¹ já mostraram que se podia assim reduzir o filme dirupto e re-obter-se a curva de formação do filme (ver discussões). A estabilização desta curva se obtinha após um certo número de ciclos de estabilização. As medidas para os estudos se diferenciavam dos ciclos de estabilização pelo fato de que para cada medida se fixavam distintas $i_{g,c}$, que podiam ser maiores, iguais ou menores que a $i_{g,a}$ de formação, ou se fixava $i_{g,a}$ e se variava $i_{g,c}$.

Desta forma, para o estudo das cargas $q_{g,a}$ e $q_{g,c}$ em relação às diferentes densidades de corrente, tanto catódicas como anódicas, foram feitos múltiplos experimentos, para os quais sempre se procedia polimento e estabilização do eletrodo. O primeiro deles foi de crescer o filme sempre a uma $i_{g,a}$ constante e reduzir a uma $i_{g,c}$ variável. Para tanto, foram feitos experimentos com $i_{g,a}$ constante de valor de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ e $0,8 \text{ mA cm}^{-2}$ e as $i_{g,c}$ para cada experimento foram maiores e menores que esse valores. Outros experimentos foram feitos de forma invertida mantendo $i_{g,c}$ constante de valor $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e diferentes $i_{g,a}$ novamente maiores e menores que esse valor. Com isto se buscava estudar a influencia destes parâmetros em forma recíproca, uns sobre os outros.

No estudo da dirupção do filme de PbSO_4 foram feitos ainda experimentos para averiguar se o corte do campo entre o processo de formação e o de redução do filme geraria alguma diferença. Nestes experimentos, depois do processo de estabilização descrito acima, foi aplicada uma $i_{g,a}$ de $3,7 \text{ mA cm}^{-2}$ até o potencial atingir o potencial de corte de $0,70\text{V}$, momento no qual era cortada a polarização por um determinado tempo. Após esse tempo era sempre aplicada

uma $i_{g,c}$ de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ e ocorrendo a redução do filme não dirupto se esperava 5 minutos nessa $i_{g,c}$ para a redução do filme dirupto. Sem retirar o eletrodo da solução foram feitos diversos ciclos de formação/redução com corte do campo durante diversos tempos e usando três densidades de correntes anódicas diferentes: $3,7 \text{ mA cm}^{-2}$, $7,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e $10,9 \text{ mA cm}^{-2}$, sucessivamente. Nestes experimentos foi-se gradativamente aumentado o tempo de corte.

3.7- Métodos experimentais para medidas com Eletrodo

Poroso Ideal de Chumbo

Neste caso foi usado como eletrodo de referência o de Hg/HgSO₄/H₂SO₄ 4,6 M porque nesse sistema no caso de ser usado o eletrodo de H₂ para referência este deveria produzir-se cada vez que se retira-se o eletrodo da cela.. A diferença de potencial entre o eletrodo de Hg/HgSO₄/H₂SO₄ 4,6 M e o de Pt/H₂/H₂SO₄ 4,6 M é de + 0,54 Volts. O contra eletrodo, como já foi assinalado foi uma grade de Bateria Chumbo-Ácido ao redor da borda do eletrodo de trabalho. Por fim solução usada foi também sempre H₂SO₄ 4,6M.

O eletrodo de trabalho sem furos era inicialmente lixado com lixa 600, imerso na solução e estabilizado na mesma forma que os eletrodos pequenos de chumbo. Para isso realizavam-se ciclos de carga/descarga com $i_{g,a}$ de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ até o potencial de corte de -0,70 Volts seguida de uma $i_{g,c}$ de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ até -1,2 Volts onde permanecia por 10 minutos. Eram assim feitos vários ciclos equivalentes até que a carga de formação ($q_{g,a}$, carga anódica) fosse reprodutível. Se logrou uma reprodutibilidade da ordem de 8%.

Por outro lado, para a recuperação do eletrodo sem furos, sem polir, nas medidas de formação e redução do filme, foram também aplicadas $i_{g,c}$ de 0,2

mA cm^{-2} deixando novamente, após a redução filme não dirupto cerca de 10 minutos em $-1,2\text{V}$, para garantir a redução do filme dirupto (ver discussões)

Enquanto os furos eram realizados, para assegurar a reprodutibilidade das mesmas, no eletrodo era previamente aplicado $-1,2$ Volts potencioestático durante pelo menos 36 horas, para recuperar o eletrodo metálico. Isto substituíu o deixar os eletrodos planos pequenos 5 minutos sob uma corrente catódica de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$. Se preferiu o método potencioestático ao galvanostático pois se considerou que o primeiro assegurava melhor reduzir os filmes no fundo dos poros, pois se consegue polarizar toda a superfície de forma homogenia. Para o crescimento dos filmes aplicava-se sempre uma $i_{g,a}$ de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ considerando-se que a área dos poros não modificava substancialmente a área total do eletrodo (a área dos 19 poros chega a ser de 1 cm^2 quando a do eletrodo, em sua superfície plana, é de 32 cm^2). Isto é ainda mais válido tendo em conta que possivelmente a corrente primeiro irá a superfície plana e logo aos poros, dando lugar mesmo numa única experiência á variação da área real de passagem da corrente (ver conceito de reação zonal). Como já adiantado as medidas foram feitas para eletrodos com 0, 1, posteriormente 7 e 19 furos, ao redor do primeiro furo, que pode se ver na foto da Figura 3.8 para o caso de um eletrodo já com 19 furos. Este procedimento foi repetido por várias vezes mediando, no caso dos eletrodos com furos, a redução potencioestática já assinalada.



Figura 3.8 Foto do Eletrodo Poroso Ideal com os furos dêem posições simétricas; 1 no centro , 6 em r_1 e 12 em r_2 sendo $2r_1 = r_2$. $r_1 = 1,1$ cm.

4- Capítulo de Resultados e discussões

4.1- Apresentação

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais galvanostáticos de eletrodos planos e porosos ideais de Pb em solução 4,6M de H_2SO_4 . Serão discutidos os transientes galvanostáticos, gráficos de E versus q_g e de $q_{g,a}$ e $q_{g,c}$ versus $i_{g,a}$ ou $i_{g,c}$, de forma a contribuir para melhor entender os problemas da dirupção parcial do filme de $PbSO_4$ nos eletrodos planos sem poros. No caso dos eletrodos porosos ideais se discutirão medidas de E versus q_g , E versus a área A (incluída sua variação pela produção dos poros) e $q_{g,a}$ versus A, para tratar de contribuir ao estudo da reação zonal.

4.2- Resultados e Discussões sobre a dirupção do filme de $PbSO_4$ através transientes galvanostáticos com o uso de eletrodos de chumbo de pequena área.

4.2.1- Preparação dos eletrodos de chumbo

Um dos problemas experimentais fundamentais, dado que o chumbo é um metal mole, é a reprodutibilidade das medidas, em particular entre medida e medida, sem que entre elas medeie um novo polimento. A irreprodutibilidade da superfície obtida com polimentos intermediários, mesmo utilizando-se uma liga Pb/Ca que apresenta maior resistência mecânica, é muito baixa e pode chegar à ordem de 40% entre várias medidas, dependendo do experimentador. Isto coloca

um problema grave que deve ser resolvido para enfrentar os estudos sobre este metal.

4.2.2-Polimento do eletrodos de Pb

Devido a reação do chumbo com a atmosfera formam-se óxidos em toda sua superfície. Estes óxidos são formados mesmo que o chumbo seja deixado em um dessecador (sem a presença de água). Podem crescer deixando uma superfície muito heterogênia, o que coloca um problema com a reprodutibilidade e validade das medidas. Desta forma, é necessário, sempre antes das medidas polir o eletrodo como demonstrado no capítulo referente a materiais e métodos para eliminar estes óxidos e impurezas da superfície.

4.2.3-Introdução dos eletrodos na solução de H₂SO₄

Mesmo após o polimento da superfície do eletrodo, é necessário a eliminação da camada de óxido, que se forma no contato do eletrodo de Pb com a atmosfera e com a água destilada durante o polimento e sua lavagem. A manutenção do filme de óxido pode gerar em solução de H₂SO₄ a formação de um filme dirupto de PbSO₄, a partir da reação do filme prévio de óxido com a solução de ácido sulfúrico. A dirupção ocorre neste caso pelo fato de que o volume parcial molar do óxido (PbO) é de 25 cm³ mol⁻¹ de Pb contra 48.2 cm³ mol⁻¹ no caso do PbSO₄. Para a eliminação desse pré-filme é necessário rapidamente levar o eletrodo mergulhado na solução de ácido sulfúrico a uma polarização em um potencial suficientemente negativo para sua redução. Isto se consegue pela aplicação de uma densidade de corrente galvanostática catódica que seja capaz de reduzir esse filme.

No presente trabalho não se utilizou a técnica de quatro eletrodos pois ela não é válida para a técnica galvanostática. A corrente nesta técnica vai sempre, no caso galvanostático, pelo eletrodo de trabalho que apresenta a menor resistência elétrica, que neste caso o quarto eletrodo é de Pt.

Mesmo assim, polarizando rapidamente o eletrodo após seu mergulho, para garantir que os resultados experimentais sejam reprodutíveis uma série adicional de problemas necessitaram ser previamente resolvidos.

O primeiro foi o de ter que garantir uma redução galvanostática inicial que por um lado não permita uma grande evolução de hidrogênio que interfira na posterior formação do filme - deixando bolhas na superfície- e , por outro, assegure sua redução total. Isto passou pela escolha de uma $i_{g,c}$ que reduza o filme de $PbSO_4$ em um potencial estacionário de -1,2 Volts. Estudos voltamétricos prévios⁵¹ têm demonstrado que o potencial de -1,2 Volts é um valor razoável neste sentido, de não ter-se uma grande evolução de hidrogênio mas ter-se a redução do filme. De acordo com os resultados galvanostáticos catódicos da Figura 4.1 um valor razoável para se obter na condição estacionária nesse potencial, após ter-se formado o filme, foi uma densidade de corrente galvanostática catódica ($i_{g,c}$) de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$. A observação experimental mostrou que é possível manter esta $i_{g,c}$ aplicada no sistema por um longo espaço de tempo sem que haja formação de bolhas de hidrogênio visíveis.

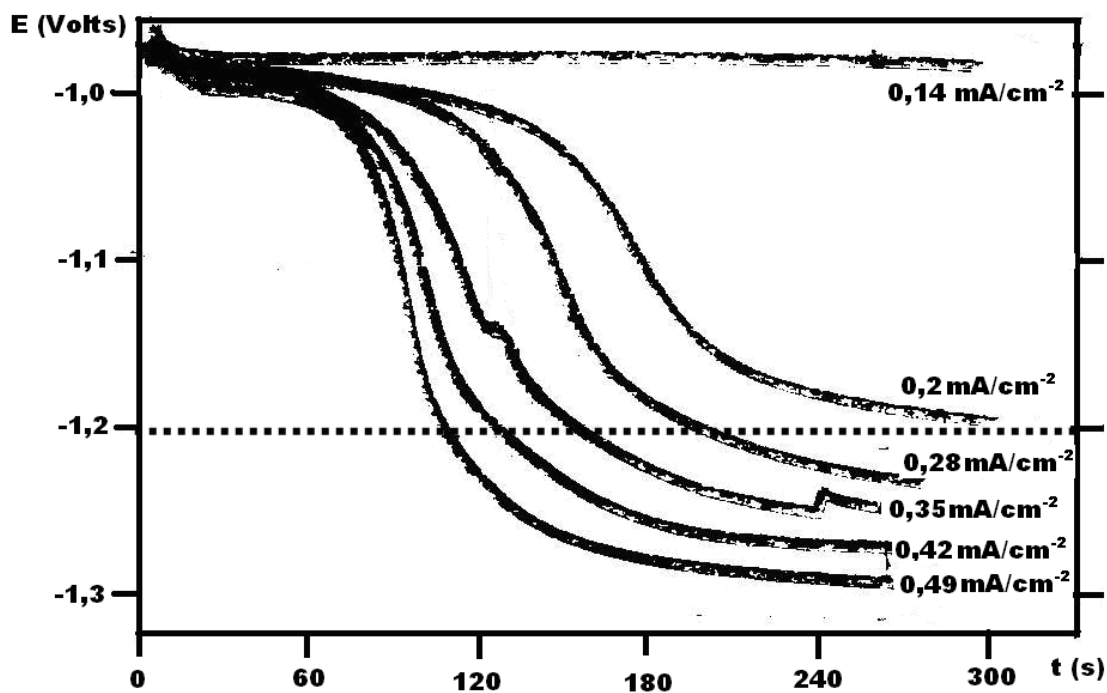


Figura 4.1 . Transientes de redução galvanostáticos a distintas densidades de corrente. Os filmes de PbSO_4 foram crescidos entre redução e redução, galvanostaticamente, a, $i_{g,a}$, de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$.

Por outro lado, para a Figura 4.1, na formação do filme de PbSO_4 , entre redução e redução, estabeleceu-se uma densidade de corrente anódica galvanostática, $i_{g,a}$, e um potencial de corte de $-0,7 \text{ Volts}$. De acordo com a literatura⁵¹, a partir desse potencial começa a formação de óxido de chumbo sob o filme de PbSO_4 , que não é objeto de estudo nesta dissertação.

Por fim, em todo o resto do trabalho, sempre que o eletrodo foi polido, foi mergulhado imediatamente na solução de ácido sulfúrico com aplicação instantânea de uma $i_{g,c}$ de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$.

4.2.4- Estabilização da superfície de eletrodos polidos do ponto de vista eletroquímico.

Durante o polimento de uma superfície de um metal podem gerar-se tensões e deformações superficiais que penetram no metal. Isto produz, em geral, deformações da rede metálica - dando lugar a regiões de alta energia livre. Nestas regiões o crescimento de filmes de passivação será mais intenso, afastando o eletrodo de um crescimento homogêneo na espessura do filme de passivação. A perda do crescimento homogêneo gera conseqüências para a interpretação dos dados em uma forma quantitativa. Esta interpretação pressupõe desta forma uma certa homogeneidade da espessura do filme. É por isto que é conveniente, antes das medidas, e após o polimento, realizar-se um procedimento que assegure o desaparecimento destes tipos de regiões de alta energia livre. Um mecanismo que se têm demonstrado no caso voltamétrico⁵¹ útil para tal fim é a realização de múltiplos ciclos voltamétricos de crescimento (varredura anódica) seguidos da redução completa do filme. Para a redução completa se necessita não só uma varredura catódica onde apareça a redução do filme aderido sobre o metal (não dirupto), mas também manter o eletrodo num potencial suficientemente catódico para assegurar que possíveis filmes diruptos possam ser reduzidos pelo mecanismo de dissolução-redução precipitação (ver Estado da Arte). Este duplo procedimento se deve ao fato de que no caso de metais até agora estudados, nunca se consegue assegurar uma total redução do filme, sem dirupção nas voltametrias. Isto não parece ser assim, como veremos no caso galvanostático, onde para correntes de redução menores que as de formação se conseguiu reduzir o filme sem dirupção. No entanto, por segurança, é conveniente tanto nos ciclos de estabilização do eletrodo quanto nos de medidas, entre crescimento e crescimento

do filme, assegurar que o processo de dissolução/precipitação redutiva possa ocorrer, para reduzir a parte dirupta do filme.

Por outro lado, o processo de estabilização através da formação do filme e sua posterior redução, múltiplas vezes, seja direta do filme não dirupto, seja indiretamente via dissolução-precipitação redutiva, pode dar lugar a uma superfície metálica com maior ou menor energia livre, dependendo do metal e dos mecanismos atuantes nos processos de formação/redução do filme. Esta variação da energia livre superficial dará lugar a uma variação da espessura do metal que participa na formação do filme durante os ciclos de estabilização e, portanto, será também causa de variação das cargas envolvidas. Estas variações vão-se sobrepor àquelas produzidas pelo desaparecimento das zonas de alta energia livre, produto do processo de polimento mecânico.

Como conseqüência, a variação das cargas envolvidas, tanto anódicas quanto catódicas, no processo de ciclagem para se atingir a estabilidade do eletrodo, poderá ser o resultado de múltiplas causas, dependendo de qual é o fator que tem maior peso no metal em estudo. A carga anódica relacionada com o crescimento do filme está diretamente relacionada com a rugosidade da superfície e com a profundidade, a partir da superfície, até onde o metal fica envolvido no processo (seu nível de energia livre superficial). Por outro lado a carga catódica do filme, que fica aderido sobre a superfície metálica - o filme não dirupto - será sempre totalmente reduzida por ser submetido aos campos elétricos necessários para isso e estará mais vinculado em principio à área superficial. Voltaremos a isto. A medida da área dirupta, através da densidade de carga do filme não dirupto, deve ser feita para condições de redução suficientemente altas para que o maximo de dirupção tenha ocorrido, e portanto, se tenha chegado à espessura mínima do filme não dirupto como já discutido em outros trabalhos⁵², mostrando

que esta densidade de carga não depende da medida ser voltamétrica ou galvanostática para um mesmo tipo de polimento.

Em consequência, em nosso caso, um certo número de ciclos de formação e redução de PbSO_4 foram feitos para que toda a superfície torne-se um área eletroquimicamente ativa homogênea. Na Figura 4.2 são mostrados os primeiros transientes anódicos de formação de PbSO_4 após o polimento e antes de estabilizar a superfície. Entre estes transientes anódicos o eletrodo era submetido, como acima assinalado, a uma redução galvanostática seguida de sua manutenção galvanostática em um potencial suficientemente catódico de redução, para reduzir qualquer filme disrupto, como também discutido anteriormente.

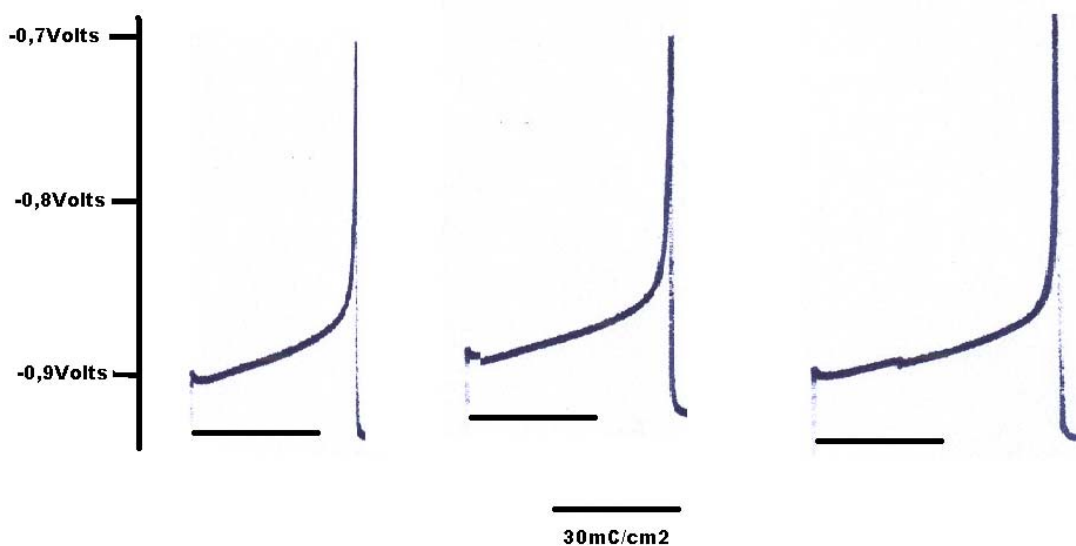


Figura 4.2. Transientes galvanostáticos anódicos sucessivos de estabilização com formação de PbSO_4 sobre Pb em solução de $4,6\text{M H}_2\text{SO}_4$ imediatamente após polimento do eletrodo. Eletrodo de Referência.: $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4.6 M , $i_{g,a} = 0,4\text{mA cm}^{-2}$. O PbSO_4 formado em cada transiente era reduzido sempre a uma $i_{g,c} = 0,2\text{mA cm}^{-2}$ que era mantida logo de atingir-se um potencial estacionário de $-1,2\text{ Volts}$ por 5 minutos .

Um comportamento típico dos valores das cargas anódicas, $q_{g,a}$ e catódicas $q_{g,c}$, de acordo com o número de ciclos de estabilização é mostrado na próxima Figura .4.3 .

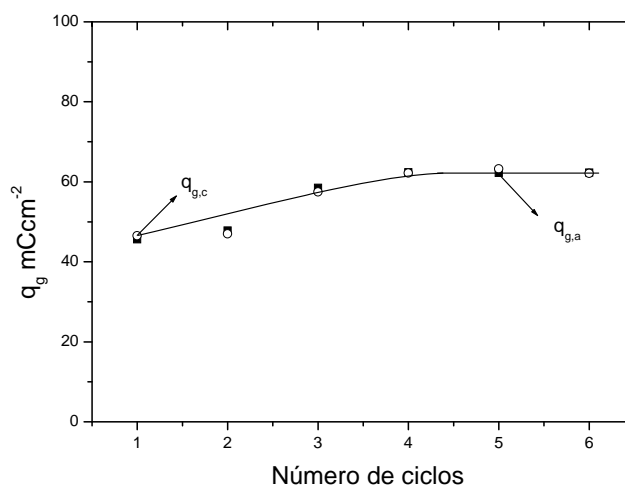


Figura 4.3. Densidades de cargas anódicas, $q_{g,a}$ e catódicas $q_{g,c}$, de formação e redução de $PbSO_4$ sobre Pb em solução 4,6M de H_2SO_4 num processo de ciclagem para estabilização da superfície do eletrodo. $i_{g,a} = 0,4mA\ cm^{-2}$. $i_{g,c} = 0,2mA\ cm^{-2}$. $t_{espera} = 5\ mim$. $A = 0,5\ cm^2$. Note-se que a $i_{g,c}$ é menor que a $i_{g,a}$ (ver discussão correspondente no texto na frente)

Observa-se que a densidade de carga por unidade de área geométrica vai aumentando até estabilizar-se e que as densidades de carga anódicas e catódicas são praticamente as mesmas em cada ciclo. Isto mostra que não existe interrupção para as condições usadas, o que corresponde com as análises que serão discutidas na frente (a $i_{g,c}$ é menor que a $i_{g,a}$). Detecta-se também que o erro da medida parece não variar e que as envolventes imaginárias dos pontos experimentais se mantêm as mesmas. Estes dados indicariam que no caso

analisado não pesaria o desaparecimento das áreas de alta energia livre, pois a densidade de carga aumenta inicialmente com a ciclagem, atingindo-se uma boa estabilização da mesma após 5 ciclos.

Os dados analisados até agora fazem referência a uma densidade de carga calculada por unidade de área geométrica. A carga total real medida (Q) em um processo de crescimento anódico de um filme é dada por

$$Q = i_{g,a} \tau A_g r = i_{g,a,ap} \tau A_g = \frac{I_{g,a}}{A_g} \tau A_g \quad (4.1)$$

onde τ é a constante de tempo galvanostática do processo, A_g é a área geométrica do eletrodo, r é o fator de rugosidade da superfície do eletrodo, $I_{g,a}$ é a corrente total passada, i_a é a densidade de corrente por unidade de área verdadeira ($A = r A_g$) e $i_{g,a,ap}$ é a densidade de corrente aparente (tendo em conta só a área geométrica). As medidas da Figura 4.3 são uma representação de Q/A versus o ciclo da medida, quer dizer, da densidade de carga aparente, que são as densidades de carga que aparecem neste trabalho. Vê-se então que pareceria pela equação acima que o aumento de Q/A não pode ser devido a um aumento da rugosidade mas a um aumento de τ . No entanto, não devemos esquecer que nos fenômenos eletroquímicos, o que importa é a densidade de corrente verdadeira e que no caso de crescimento de filmes sobre metais, estes aumentam em espessura com a diminuição da densidade de corrente verdadeira⁵³. Portanto, nos resultados acima poderia ocorrer que estando aumentando a área verdadeira do eletrodo com a ciclagem inicial, a corrente verdadeira estaria diminuindo e, como consequência, teríamos um aumento da espessura do filme nos sucessivos ciclos iniciais. Contra isto atua a idéia de que sendo a espessura dos filmes envolvidos da ordem das dezenas de monocamadas (uma monocamada corresponde a aproximadamente $0,5 \text{ mCcm}^{-2}$) dificilmente estas espessuras poderão modificar a rugosidade que leve a modificar em forma apreciável a densidade de corrente utilizada (porque o que

podemos assegurar é a I_g). Ao parecer, como resultado destas medidas, o que pesaria nos ciclos iniciais é um aumento da energia livre da superfície do chumbo que levaria a um aumento da espessura do filme formado.

O aumento do τ ocorreria porque na ciclagem da superfície do eletrodo, na formação do filme, ha uma injeção de vacâncias metálicas nas primeiras camadas do metal, aumentando sua energia livre. Isto tornaria a superfície mais ativa eletroquimicamente.

4.2.5-Demonstração da correção do método de recuperação da superfície do eletrodo de Pb.

A comprovação de que esta técnica no caso voltamétrico foi a re-obtenção, nas experiências de crescimento voltamétrico do filme, de sempre praticamente a mesma carga voltamétrica de formação. Mas era necessário trasladar esta comprovação às condições galvanostáticas e voltar a provar que ele nestas novas condições continuava a ser efetivo. O interessante foi constatar que após os vários ciclos de estabilização isto foi possível.

Na Figura 4 é mostrada a reprodutibilidade obtida nos transientes de crescimento galvanostático do filme de $PbSO_4$ sobre Pb ao utilizar-se as técnicas desenvolvidas.

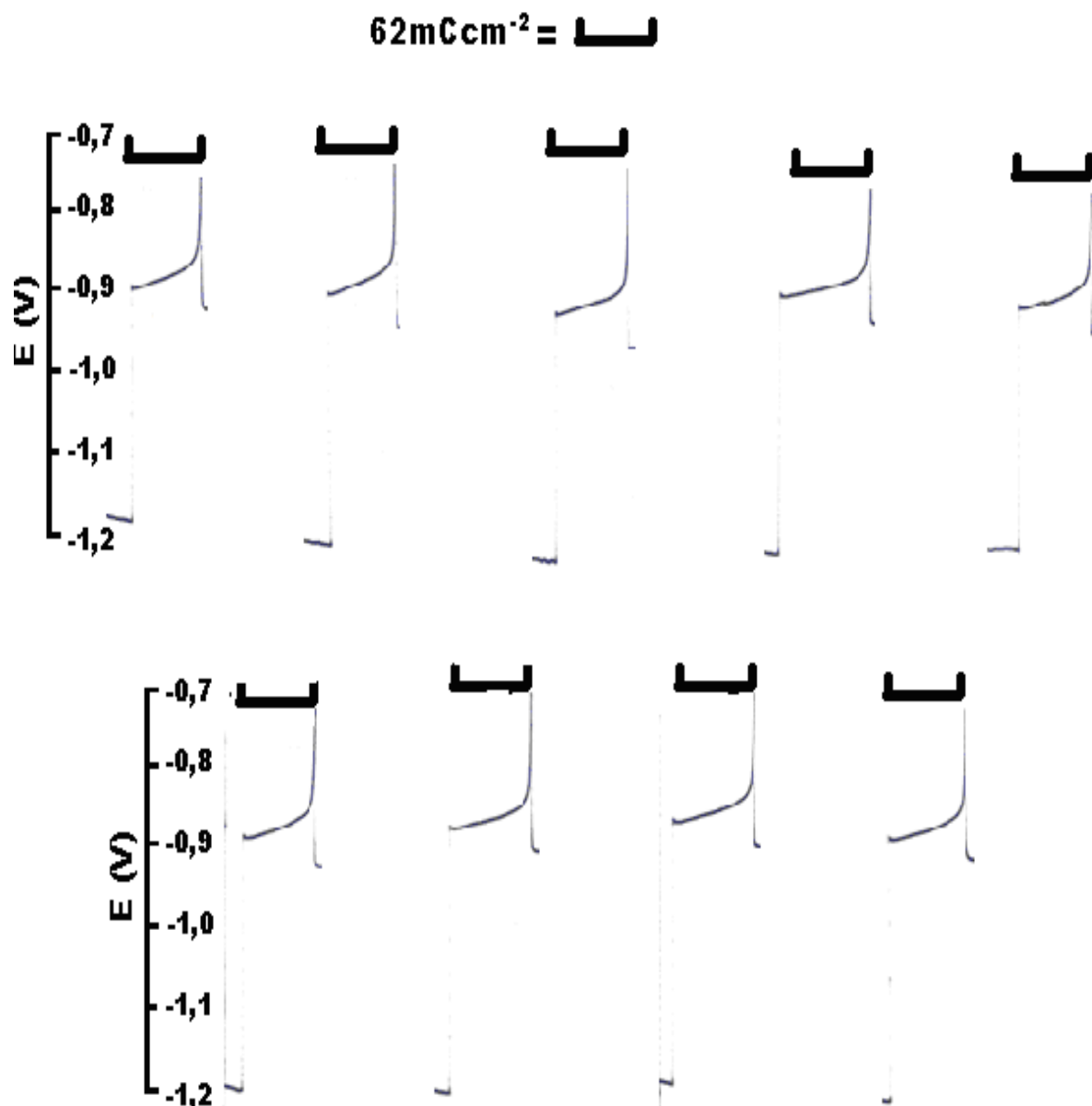


Figura 4.4. Ciclos galvanostáticos de formação/redução (total) do filme de PbSO_4 crescido sobre o Pb. $i_{g,a}$ de $0,4\text{mA/cm}^{-2}$; potencial de corte de 0,7 Volts; $i_{g,c}$ de $0,2\text{mA/cm}^{-2}$; esperava-se 5 minutos no potencial estacionário de -1,2 Volts entre medida e medida. Note-se que a $i_{g,c}$ é menor que a $i_{g,a}$ (ver discussão correspondente no texto na frente)

Na figura 4.5 são representadas a densidade carga anódica, $q_{g,a}$, versus o número de ciclos de um experimento típico, onde pode-se constatar a

reprodutibilidade das medidas. A figura 4.5 demonstra que a técnica de reobtenção da superfície sem polimento possibilita uma reprodutibilidade de aproximadamente 8% neste metal, o que permite o estudo de diversos experimentos que relacionem, a cada ciclo, a densidade de corrente com a carga do processo de formação e redução em particular o fenômeno de dirupção.

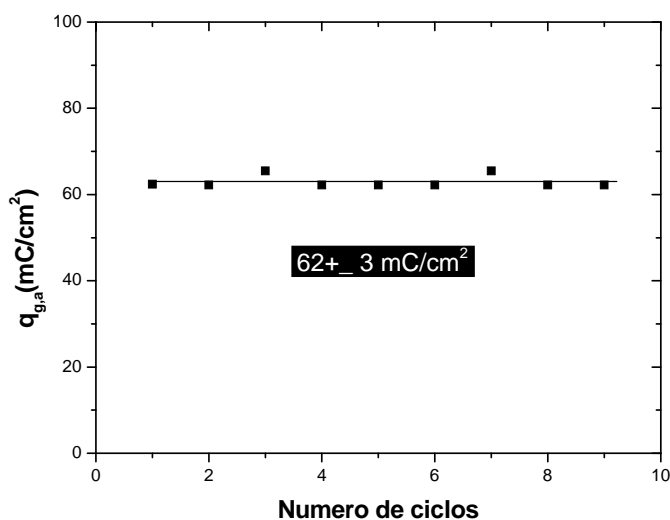


Figura 4.5 Representação de $q_{g,a}$ a cada ciclo descrito na figura 4.4

4.3- O Problema da dirupção do filme de PbSO_4 nas medidas galvanostáticas

4.3.1- Transientes galvanostáticos catódicos e anódicos do filme de PbSO_4

A representação dos resultados galvanostáticos é melhor feita através da representação E versus q_g e não contra o tempo, pois assim se podem comparar

os resultados correspondentes às distintas densidades de corrente (que no presente trabalho são sempre aparentes, quer dizer, corrente total dividida pela área geométrica).

A característica principal do crescimento galvanostático é que a densidade de corrente se mantém constante durante a medida. Isto significa que diferente do caso voltamétrico a injeção de defeitos pontuais é constante. O aumento da espessura do filme em crescimentos galvanostáticos também é constante. Em geral, em crescimentos anódicos é muito estranho achar reações paralelas salvo em altos potenciais (reações de decomposição do solvente). Isto não significa, necessariamente, que as concentrações de defeitos pontuais são constantes dentro do filme, pois são injetados cátions metálicos pela interface metal/filme e vacâncias cátion iônica pela interface filme/solução e suas mobilidades não são necessariamente altas suficiente para que ocorra a distribuição de defeitos de forma instantânea dentro do filme. Pode haver uma demora entre a injeção de defeitos e sua distribuição dentro do filme, com o aumento das concentrações locais de defeitos pontuais perto das interfaces de injeção dos mesmos. Como consequência, as reações de recombinação podem demorar a terem consequência na concentração de defeitos pontuais do filme. Quando a mobilidade de defeitos é suficientemente alta, as concentrações de defeitos podem ser consideradas quase constante em relação a espessura do filme, sendo estes chamados de filmes ultra-finos. Quando aparecem gradientes de concentração de defeitos dentro do filme este é considerado um filme normal. Nos casos dos filmes finos, há um aumento inicial de concentrações até o momento que começam a se recombinar, isso por possuírem baixas concentrações de defeitos inicialmente.

Na figura 4.6 é mostrado o transiente galvanostático do crescimento do filme de PbSO_4 sobre o Pb em solução 4,6 M de H_2SO_4 a uma $i_{g,a}$ de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$.

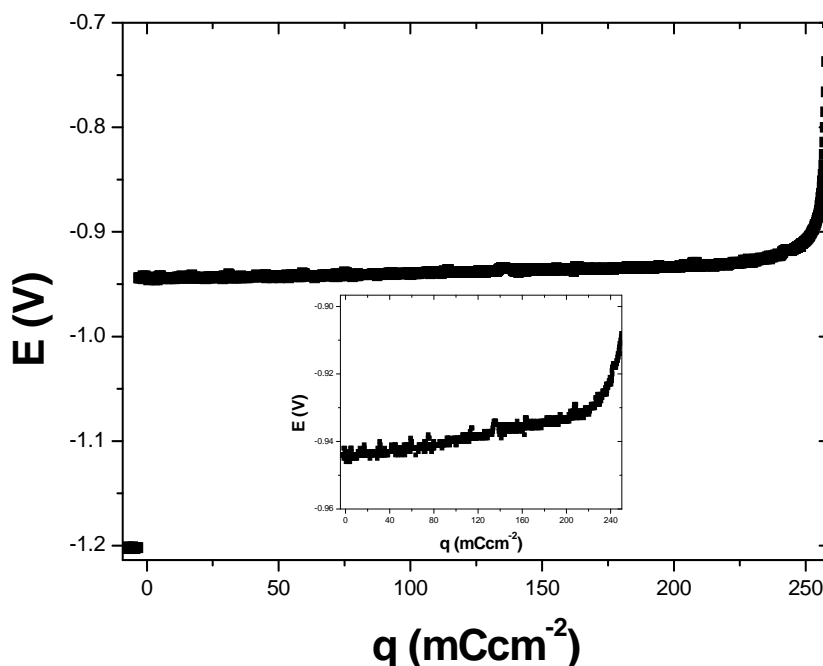


Figura 4.6 . Transiente galvanostático típico do crescimento do filme de PbSO_4 sobre o Pb em solução 4,6 M de H_2SO_4 a uma $i_{g,a}$ de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Eletrodo de Referência.: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4.6 M. Preparação do eletrodo ver texto. No requadro escala de potencial ampliada.

Na Figura 4.6 é mostrado um transiente típico galvanostático de crescimento do filme de PbSO_4 sobre Pb, deixando-o previamente a uma $i_{g,c}$ de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ após a estabilização do eletrodo. Observa-se na Figura 4.6 que ao aplicar a $i_{g,a}$ de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ o potencial salta de -1,2 Volts para -0,94 Volts quase instantaneamente, dando lugar após este salto a um platô que vai de -0,94 Volts

até -0,92 Volts para finalmente voltar a subir rapidamente até o potencial de corte de -0,7 Volts.

O primeiro salto de potencial de um E, menor que o do potencial de Flade, E_F , até um maior, é devido à carga da interface metal/solução, junto com a reação catódica de formação de hidrogênio que vai diminuindo à medida em que o potencial aumenta, durante esta carga da interface. No caso da figura 4.6 o salto é mais abrupto que no modelo teórico, tratado no Estado da Arte, pois a forma das curvas depende da densidade de corrente, ao aumentar a densidade de corrente diminui o intervalo do platô até desaparecer⁵⁴. No caso da figura do modelo teórico as densidades de corrente utilizadas são já razoavelmente grandes para que apareça a curvatura da zona do platô mostrando que nela existem fenômenos em andamento. Observe-se que nas condições de baixas densidades de corrente utilizadas no presente trabalho, e da qual o caso da Figura 4.6 é representativo, não aparece o processo de nucleação do filme de sulfato de chumbo e portanto não será aqui discutido.

O filme começa a ser formado quando se atinge um E suficiente e compatível com a densidade de corrente analisada. A corrente de formação do filme inicialmente reduz a corrente para carregar a interface. Nesta situação o sistema chega à condição em que a corrente para carregar a interface é desprezível quando comparada com a corrente usada para o crescimento do filme. Nestas circunstâncias o aumento da espessura do filme passa a corresponder à corrente utilizada. Dadas as baixas densidades de corrente utilizadas pode se considerar que praticamente toda a corrente foi utilizada na formação do filme, dado que corrente de carga da interface resultante é desprezível.

A região linear, quase estacionária, implica que do ponto de vista do modelo ôhmico a resistividade iônica é praticamente constante. Para que a resistividade se mantenha constante com a injeção constante de defeitos pontuais, devido a aplicação de $i_{g,a}$, significa que o processo de injeção é compensado pelo de crescimento e recombinação de defeitos no filme. A pequena subida de potencial, durante a região linear, é o resultado do aumento da espessura do filme.

No fim da região estacionária há uma nova subida de potencial que pode ser explicada de acordo com as idéias existentes, que existiria para tempos razoáveis, um processo de envelhecimento do filme ligado a sua desidratação.

Na Figura 4.7 é mostrado um transiente galvanostático de redução típico do filme de $PbSO_4$ na região de densidades de corrente catódicas utilizadas. Este filme foi crescido galvanostaticamente sobre o Pb em solução 4,6 M de H_2SO_4 a uma $i_{g,a}$ de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$.

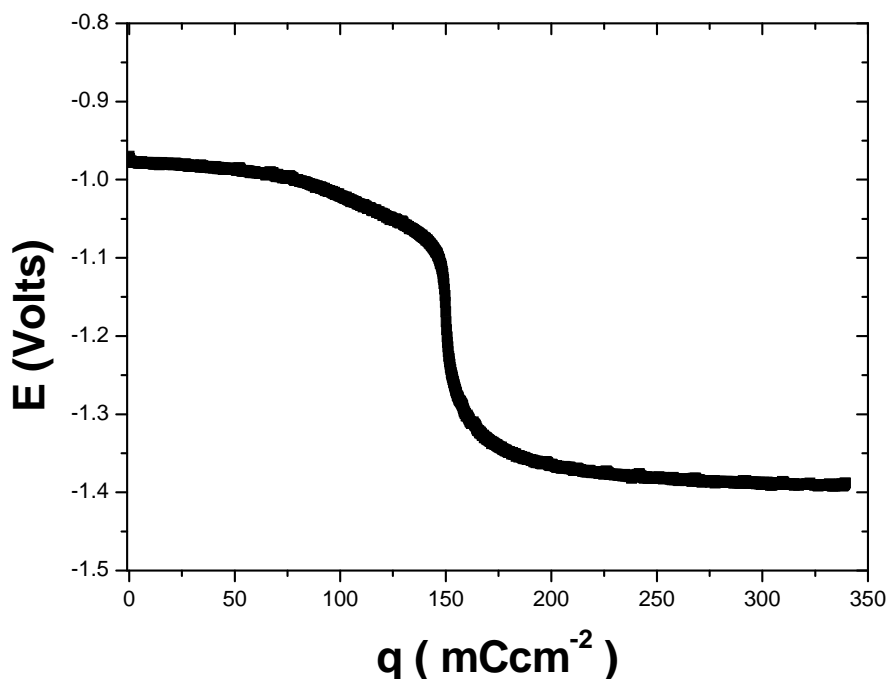


Figura 4.7 . Transiente galvanostático típico de redução ($i_{g,c}$ $0,4 \text{ mAcm}^{-2}$) do filme de PbSO_4 crescido galvanostaticamente sobre Pb em solução $4,6 \text{ M}$ de H_2SO_4 a uma $i_{g,a}$ de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$

Na Figura 4.7 o filme de PbSO_4 , que foi crescido galvanostaticamente sobre Pb a uma $i_{g,a}$ de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$, é reduzido também galvanostaticamente a uma $i_{g,c}$ de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Aparece nesta figura uma queda rápida de potencial de $-0,7$ Volts para $-0,98$ Volts (não observável na figura), seguida de uma região quase estacionária que vai de $-0,98$ até $-1,1$ Volts - com potencial decrescente - e posteriormente um novo aumento do decréscimo do potencial de $-1,15$ Volts até $-1,39$ Volts.

A queda instantânea inicial do potencial é devida a carga da interface Metal/filme/solução para levar o eletrodo até a zona do potencial de redução do filme.

A região do platô corresponde à redução do filme. O fato de que se corra nesta região cada vez mais catódica está mostrando que mesmo que se esta produzindo uma redução da espessura do filme (que deveria ser acompanhada de uma diminuição da polarização, é dizer, de um corrimento do potencial para valores anódicos), se está produzindo paralelamente um aumento correspondente da resistividade do filme.

O aumento final da diminuição de potencial é devido ao grande aumento da resistividade iônica do filme, que ocorre sempre que um filme passa a ter espessuras da ordem das monocamadas. Isto ocorre porque nestes filmes os defeitos pontuais têm tanta possibilidade de bater com as interfaces e colapsar que suas concentrações se tornam muito baixas. Portanto a resistividade iônica desses filmes é sempre muito alta.

4.3.2-Dirupção de filmes de PbSO_4

A dirupção do filme de PbSO_4 , no caso de medias voltamétricas, sempre acontece porém diminui com a diminuição da velocidade de varredura, até praticamente zero⁵⁵. Partindo desse fato, para o estudo do caso galvanostático foram feitos ciclos de formação e redução do filme de PbSO_4 , onde foram mantidas as densidade de corrente anódica $i_{g,a}$ constantes e se variava as $i_{g,c}$ para a redução entre valores maiores e menores que $i_{g,a}$. Este experimento permite que sejam comparados os valores de $q_{g,a}$ e $q_{g,c}$ com as diferentes $i_{g,c}$, maiores ou menores que $i_{g,a}$, para detectar o quanto de densidade de carga anódica, $q_{g,a}$, pode ser recuperada em cada ciclo de formação/redução. O filme que fornece a carga

$q_{g,c}$ é o que pode ser reduzido diretamente pelo campo elétrico (o filme não dirupto). A diferença, portanto, entre os valores de $q_{g,a}$ e $q_{g,c}$ é a quantidade de carga do filme que sofreu dirupção, dado que pelo tipo de solução usada não existe praticamente dissolução muito menos no intervalo entre a formação e a redução direta.

Desta forma, garantida a reprodutibilidade dos transientes galvanostáticos, foram feitos experimentos de crescer o filme a várias $i_{g,a}$ constantes e reduzi-lo a diferentes $i_{g,c}$ menores, igual e maiores que $i_{g,a}$. Para garantir que os transientes não tivessem algum tipo de propriedade proveniente da seqüência das medidas, como sempre deve ser feito, as $i_{g,c}$ foram sendo escolhidas sucessivamente de forma aleatória sem nenhuma ordem entre elas. Na tabela 4.1 é mostrada uma seqüência típica de $i_{g,c}$ e o número do ciclo em que foi utilizada a $i_{g,a}$. Neste caso os dados são para uma $i_{g,a}$ sempre igual a $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$.

Número do ciclo	$i_{g,c} \text{ mAcm}^{-2}$
1º	0,3
2º	0,15
3º	0,4
4º	0,9
5º	0,7
6º	0,2
7º	0,5
8º	1,25
9º	1,5

Tabela 4.1 . Número do ciclo de crescimento e redução do filme de PbSO_4 junto com seu valor de $i_{g,c}$, sempre deixando entre os ciclos em $i_{g,c}$ igual a $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ por cinco minutos. A $i_{g,a}$ utilizada neste caso foi sempre igual a $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$.

Na Figura 4.8 está representado um transiente galvanostático típico de crescimento e redução do filme de PbSO_4 , onde a densidade de corrente de formação é maior que a de redução, no caso se mostra um transiente com $i_{g,a} = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ maior que $i_{g,c} = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$.

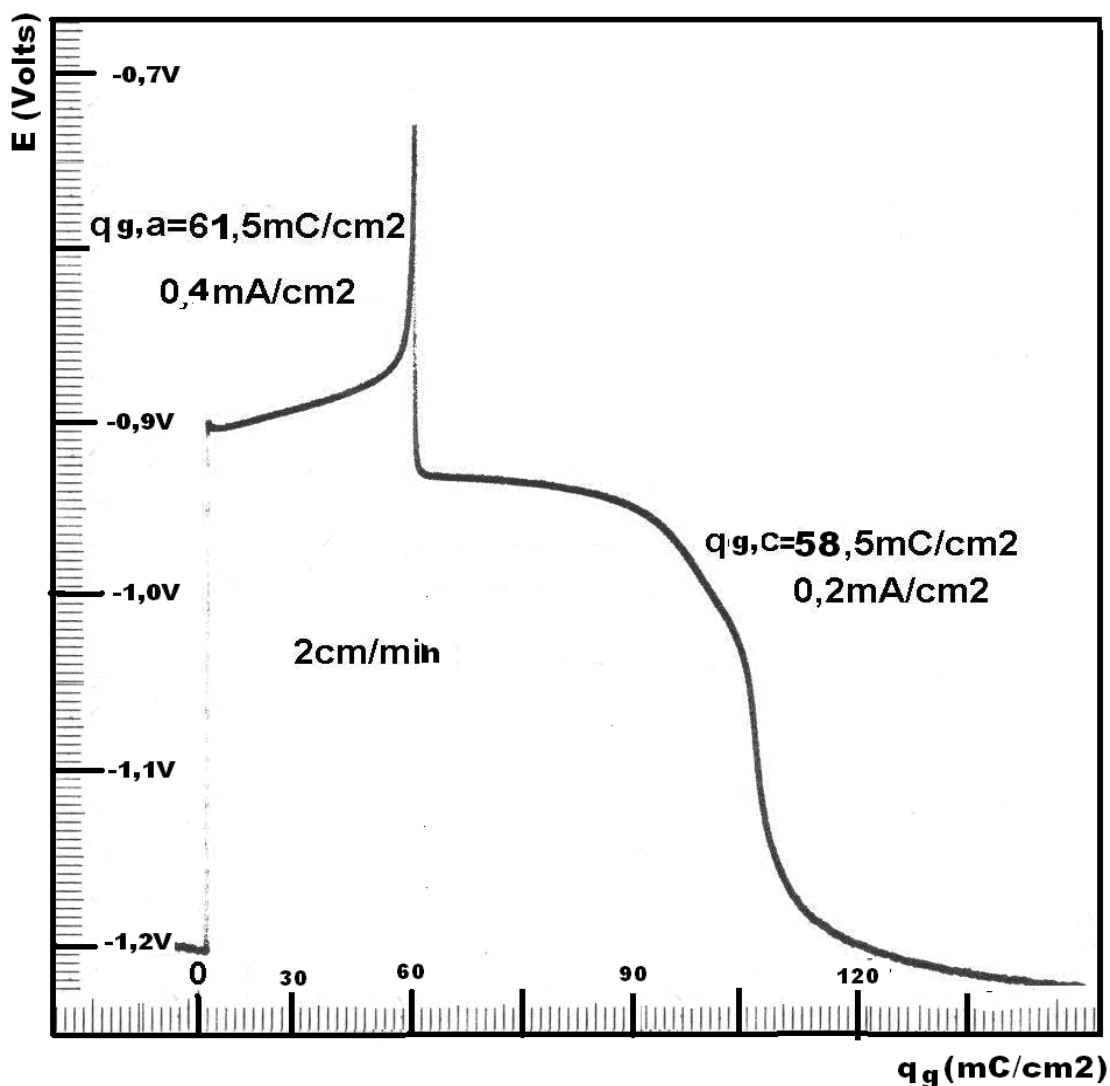


Figura 4.8. Transiente galvanostático típico de formação e redução do filme de PbSO_4 . $i_{g,a} = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$; $i_{g,c} = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$. Eletrodo de Referência.: $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4.6 M. Solução de trabalho desoxigenada, H_2SO_4 4.6 M.

Neste caso, para o crescimento do filme de PbSO_4 partiu-se de um potencial estacionário de $-1,2 \text{ Volts}$, deixado por 5 minutos para garantir a

reprodutibilidade, aplicando-se então uma $i_{g,a} = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$. O potencial salta nessa passagem para o valor de -0,9 Volts e dá lugar a um pequeno pico de nucleação - que não será discutido no presente trabalho mas que mostra que o eletrodo está livre de qualquer resíduo de PbSO_4 . Após este pico aparece o platô do regime, quase estacionário que dura até aproximadamente -0,88 Volts. Este processo é seguido por uma nova subida que foi deixada até o potencial de corte (descrito na sessão 4.3.1). O conjunto do crescimento fornece a uma densidade de carga $q_{q,a}$ de $61,5 \text{ mC cm}^{-2}$, aproximadamente 120 monocamadas.

Para a redução do filme que se acaba de formar foi aplicado no momento que o potencial de corte foi atingido, uma $i_{g,c} = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$, menor que a $i_{g,a}$ invertendo o processo de polarização. O potencial dá um novo salto para -0,94 Volts, e decai posteriormente para aproximadamente -1,2 Volts. O processo de redução neste caso possui uma densidade de carga $q_{g,c}$ de $58,5 \text{ mC cm}^{-2}$, o que corresponde a 120 monocamadas formadas. Todos estes processos já foram discutidos em uma seção anterior.

Neste caso a diferença dos valores de $q_{q,a}$ e $q_{g,c}$ foi de 6%, abaixo da reprodutibilidade de 8%, com isso esses resultados podem portanto ser considerados como equivalentes. Isto significa que todo o filme de PbSO_4 formado galvanostaticamente, a uma $i_{g,a} = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$, foi reduzido pelo campo elétrico provocado pela aplicação de $i_{g,c} = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$, em solução 4,6M de H_2SO_4 - onde a solubilidade do PbSO_4 é de 10^{-5} M - sendo portanto praticamente insolúvel. Como consequência pode-se dizer que no caso analisado não se produziu nenhuma interrupção.

Na Figura 4.9 está representado um transiente galvanostático típico de crescimento e redução do filme de PbSO_4 , com uma densidade de corrente de redução igual à de formação, neste caso com uma $i_{g,a} = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ e uma $i_{g,c} = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Finalmente, na Figura 4.10 está representado um transiente

galvanostático típico de crescimento e redução do filme de PbSO_4 , mas com uma densidade de corrente de redução maior que a de formação, no caso uma $i_{g,a} = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ e uma $i_{g,c} = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$.

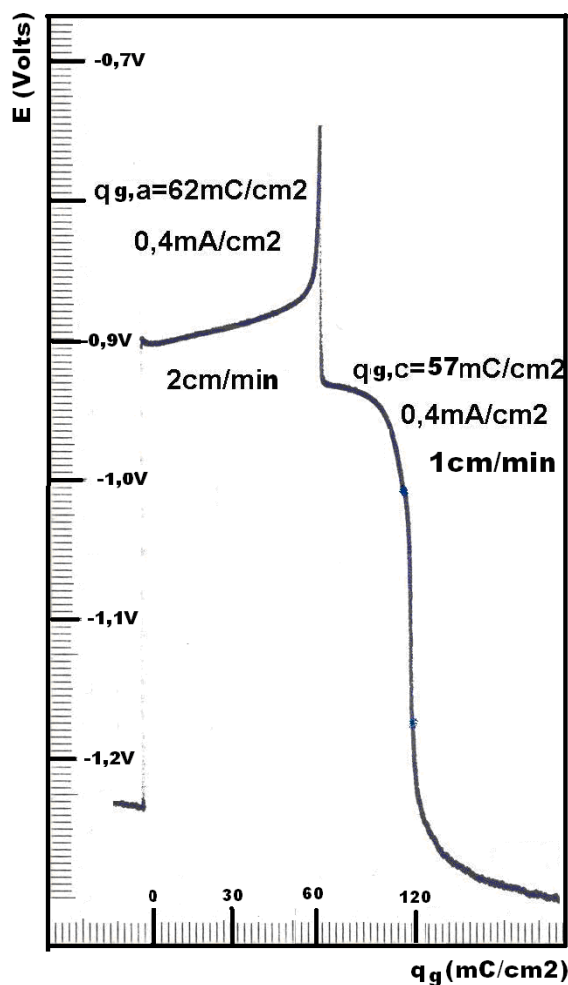


Figura 4.9. Transiente de medida galvanostática típica para a formação e a redução do filme de PbSO_4 . $i_{g,a} = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$; $i_{g,c} = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Eletrodo de Referência.: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4.6 M. Solução de trabalho desoxigenada, H_2SO_4 4.6 M.

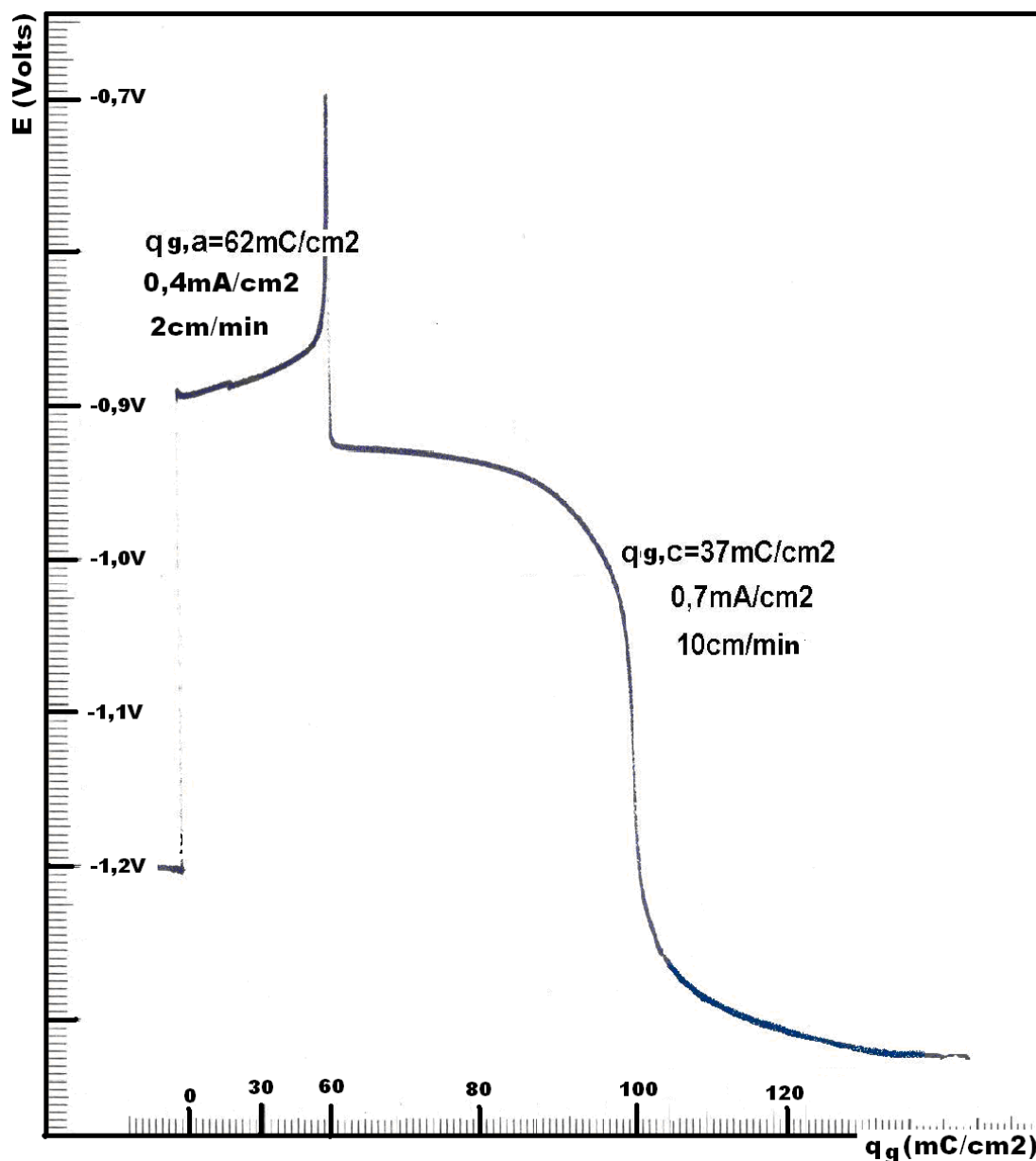


Figura 4.10 Transiente galvanostáticos típico para a formação e a redução do filme de $PbSO_4$. $i_{g,a} = 0,4 mA cm^{-2}$; $i_{g,c} = 0,7 mA cm^{-2}$. Eletrodo de Referência.: $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4.6 M. Solução de trabalho desoxigenada, H_2SO_4 4.6 M.

Na Figura 4.9 há uma demonstração do transiente galvanostático típico para a redução do filme que foi formado aplicando uma $i_{g,c} = 0,4 \text{ mAcm}^{-2}$, igual a $i_{g,a}$, nesse caso a $q_{g,c}$ é igual a 57 mC cm^{-2} , cerca de 120 monocamadas. Neste caso, da mesma forma de $i_{g,c}$ menor que $i_{g,a}$, toda a densidade de carga foi recuperada na redução isto é não ocorreu o fenômeno da dirupção do filme de PbSO_4 .

Diferente dos dois casos anteriores, na Figura 4.10 é aplicado para a redução do filme uma $i_{g,c}$ de $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ maior que a $i_{g,a}$ de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$, nesse caso a $q_{g,c}$ é de 37 mC cm^{-2} , cerca de 75 monocamadas. Neste caso não houve a recuperação de toda a densidade de carga na redução, o que evidencia que o fenômeno de dirupção aconteceu em uma parte do filme. Assim uma parte do filme de PbSO_4 formado galvanostaticamente a uma $i_{g,a}$ de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ foi reduzido por reação de estado sólido pelo campo elétrico provocado pela aplicação de $i_{g,c}$ de $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$, mas uma outra parte só é reduzida em cerca de 5 minutos a uma $i_{g,c}$ de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$. Considerando que a solubilidade do PbSO_4 é de 10^{-5} M na solução $4,6 \text{ M}$ de H_2SO_4 , sendo praticamente insolúvel, essa quantidade de filme é reduzida por mecanismo de dissolução redução precipitativa, pois em cinco minutos os cristais podem se dissolver entre o filme dirupto e recrystalizar o Pb^{2+} na superfície do metal pelo fenômeno de difusão. Esta parte do filme formado não pode ser reduzido pelo campo elétrico produzido por $i_{g,c}$ a um tempo equivalente ao formação pois tem que ser dissolvido e depois recrystalizado o Pb .

Tendo em conta os resultados acima das Figuras 4.8, 4.9 e 4.10, para ter-se uma visão mais geral e completa do que está ocorrendo, na figura 4.11 são mostradas as densidades de cargas $q_{g,a}$ e $q_{g,c}$ de múltiplos experimentos completos

de crescer o filme de PbSO_4 sempre a uma $i_{g,a}$ de $0,8 \text{ mA cm}^{-2}$ e reduzir o filme formado a diferentes $i_{g,c}$. Neste caso se utilizou uma $i_{g,a}$ alta para poder-se variar em um amplo intervalo a $i_{g,c}$ sem que isso afetasse a observação do transiente. Sempre entre cada medida de formação/redução o eletrodo era mantido por 5 minutos a uma $i_{g,c}$ de $0,2 \text{ mA/cm}^{-2}$, para que a superfície fosse totalmente recuperada.

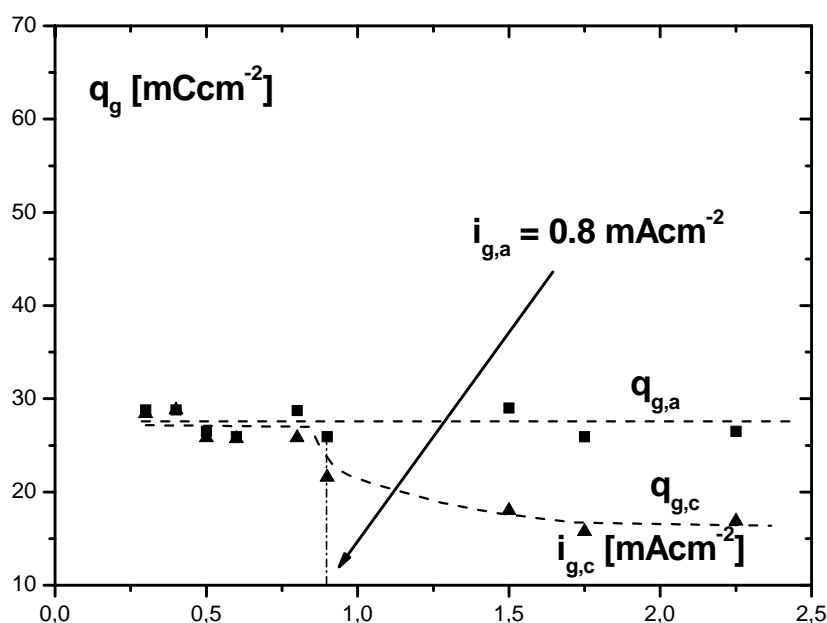


Figura 4.11. Densidade de carga anódica ($q_{g,a}$) e catódica ($i_{g,a}$) versus $i_{g,c}$. A $i_{g,a}$ foi sempre de $0,8 \text{ mA/cm}^{-2}$ constantes.

Quando observamos a Figura 4.11, pode-se notar que para $i_{g,c}$ menores que $i_{g,a}$, todo o filme é recuperado. Por outro lado, a partir do momento em que $i_{g,c}$ passa a ser maior que $i_{g,a}$ observa-se que nem toda carga de formação é recuperada, quer dizer, o fenômeno de dirupção aparece, sendo tanto maior quanto maior é $i_{g,c}$ em relação a $i_{g,a}$. Um outro fato que deve destacar-se na figura é o de quando as $i_{g,c}$ tendem a altos valores, as cargas recuperadas, correspondente ao filme não dirupto remanescente, tendem a um valor constante. Este valor constante a é igual ao achado nas experiências voltamétricas⁵² para altas

velocidades de varredura de redução. Corresponde a aproximadamente 17 mC cm^{-2} para Pb em 4.6 M de H_2SO_4 . Essa questão está no centro da explicação da estabilização do filme interno ser devido à força de eletrorestrição, devido ao campo elétrico produzido pela diferença de potencial interno entre o metal e a solução, na interface metal/solução, que está determinando o campo remanescente dentro do filme remanescente.

Por outro lado, no caso voltamétrico, em experimentos equivalentes, não se pode recuperar toda a carga de formação, salvo a muito baixas velocidades de redução, sendo esta uma demonstração experimental de que há diferenças importantes entre filmes crescidos voltametricamente e galvanostaticamente em condições transientes.

Assim pode-se se dizer que na Figura 4.11 os filmes crescidos tem algo como uma memória que permitiria a eles identificar quando a densidade de corrente aplicada é menor ou maior que a $i_{g,a}$ aplicada para o crescimento do filme. No entanto, quando a $i_{g,c}$ é menor ou igual que a $i_{g,a}$ não ocorre o fenômeno de dirupção. Quando a $i_{g,c}$ é maior que a $i_{g,a}$ ocorre o fenômeno de dirupção dando lugar a um filme interno aderido sobre o metal tendendo a um mínimo de espessura com o aumento de $i_{g,c}$. É isto que permite que no caso de altos valores de $i_{g,c}$, como a densidade de carga de redução deixa de ser dependente das condições de formação ou de redução, essa pode ser utilizada como um parâmetro, pois sendo uma constante, nos dá uma idéia da área verdadeira do eletrodo. É por isto que em um item anterior fizemos comentários a respeito.

No caso voltamétrico o filme só pode ser recuperado quando v_a tender a zero (com densidades de corrente tendendo a valores muito baixos) mostrando a importância das densidades de corrente envolvidas no crescimento. Talvez devermos imaginar os filmes crescidos voltametricamente como formados em fatias decorrentes das diferentes densidades de corrente envolvidas

durante o transiente voltamétrico de crescimento (relembrar que na voltametria o crescimento de um filme da lugar a um pico de corrente na representação i/E). Pelo contrario, na condição galvanostática, as camadas foram crescidas a uma densidade de corrente constante e portanto, nesta concepção, seriam equivalentes e fisicamente compatíveis. É isto que produziria a possibilidade de existir condições para que o filme não sofra o fenômeno de dirupção.

Para demonstrar que os resultados galvanostáticos apresentados não são um caso isolado, na Figura 4.12 estão representados resultados para $i_{g,a}$ médias, mesmo que isto introduza uma limitação na ordem das $i_{g,c}$ observáveis sem problemas.

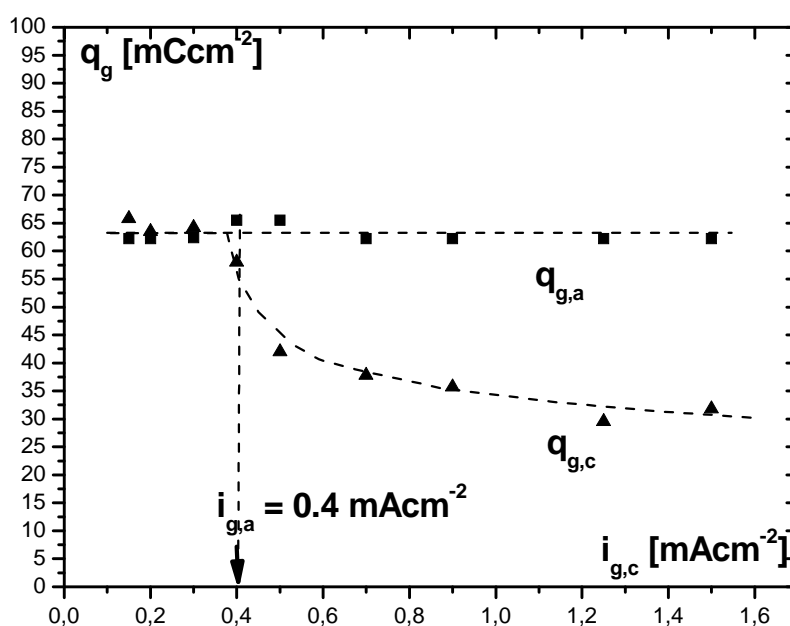


Figura 4.12. Densidade de carga anódica ($q_{g,a}$) e catódica ($q_{g,c}$) versus $i_{g,c}$. A $i_{g,a}$ foi sempre de $0,4 \text{ mA/cm}^{-2}$ constante.

Na Figura 4.12 são vistos os mesmos fenômenos que foram mostrados na Figura 4.11, porém, para esses resultados, devido ao fato de não se ter atingido altas $i_{g,c}$, não se chegou ao valor mínimo de $q_{g,c}$ (no entanto é

possível observar que há uma tendência a esse mínimo do mesmo valor). Isto demonstra uma vez mais que o mínimo é sempre atingido, somente quando a $i_{g,a}$ for maior que aproximadamente $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

4.3.3- Estudo da dirupção pelo corte do campo elétrico entre a formação do filme de PbSO_4 e a redução do mesmo.

Tendo em conta o papel que o campo elétrico têm na manutenção do filme remanescente mínimo, torna-se interessante estudar até que ponto a eliminação do campo elétrico, em outras condições, poderia ser causa de dirupção do filme. A idéia é que ao cortar o campo elétrico eliminamos as forças de eletroestrição e as forças disruptivas que permanecem poderiam ser suficientes, dependendo das circunstâncias, para gerar a dirupção.

Nesse sentido, para terminar o estudo galvanostático sobre a dirupção, na Figura 4.13 são mostrados os resultados de experimentos típicos onde foi suspensa a polarização galvanostática por distintos tempos, entre o crescimento e a redução do filme, podendo portanto seguir seu efeito sobre a densidade de carga de redução. Isto foi feito para distintas $i_{g,a}$ mas sempre com a mesma $i_{g,c}$ que foi sempre também menor que qualquer das $i_{g,a}$.

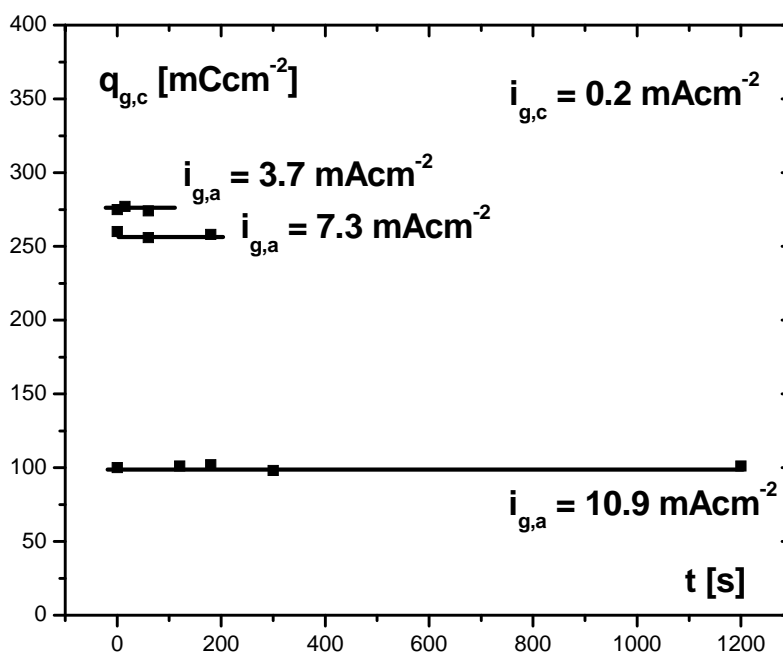


Figura 4.13. Densidade de carga catódica galvanostática sempre a mesma $i_{g,c}$ ($0,2\text{mA/cm}^{-2}$) versus diferentes tempos onde é mantido no potencial livre entre o crescimento anódico e a redução catódica. Isto para diferentes $i_{g,a}$ sempre com $i_{g,a} > i_{g,c}$.

Nesta figura está também demonstrado que quanto maior $i_{g,a}$ menor as densidades de cargas envolvidas, esse fenômeno já é bem conhecido, considerando que, submetida a altas taxas de redução, a densidade de carga vai a um valor constante⁵⁶.

Este experimento mostra que essa interrupção na polarização não produz nenhuma consequência nos valores de $q_{g,c}$ portanto, nas condições analisadas a suspensão do campo elétrico não produz a dirupção. Isto não invalida discussões anteriores, pois pode muito bem ser o resultado das próprias forças do filme se oporem as forças diruptivas. Mais estudos em outros metais deverão ser feitos para esclarecer melhor o problema.

Resultados e discussões dos resultados para eletrodos porosos ideais

4.4- Estabilização de Eletrodos porosos ideais.

Como já discutido no item 4.2.4 do presente Capítulo para os de eletrodos de chumbo pequenos, no caso dos eletrodos porosos ideais de grande área também é necessário, antes das medidas, realizar diversos ciclos de estabilização. Estes eletrodos começam como eletrodos planos e logo vão recebendo furos à medida em que avançam as experiências (ver Capítulo de Materiais e métodos, item 3.7). Estes ciclos eram realizados no começo do experimento sobre o eletrodo sem furos. Estes resultados estão mostrados para casos típicos na Figura 4.14 para os crescimentos galvanostáticos e na Figura 4.15 para as respectivas reduções de cada formação.

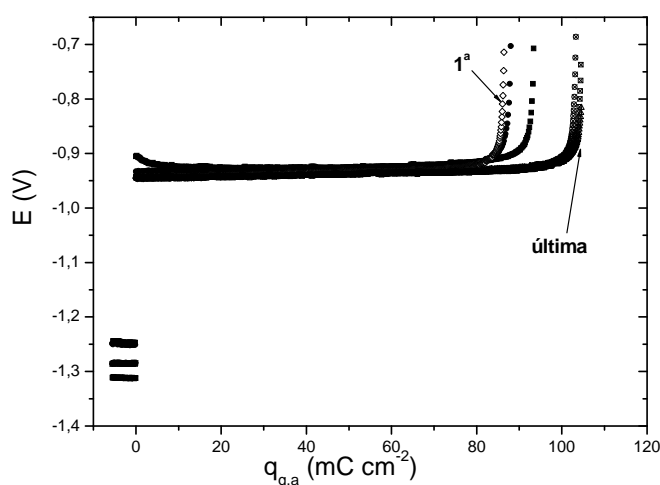


Figura 4.14 Transientes galvanostáticos anódicos típicos iniciais sucessivos de formação de PbSO_4 sobre Pb em solução de $4,6\text{M H}_2\text{SO}_4$, imediatamente após polimento do eletrodo. Eletrodo de Referência.:

Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4.6 M, $i_{g,a} = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$. O PbSO₄ formado em cada transiente era reduzido sempre a uma $i_{g,c} = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ que era mantida logo de atingir-se um potencial estacionário por 5 minutos. A sucessivas cargas de formação aumentaram sempre da 1^a à última.

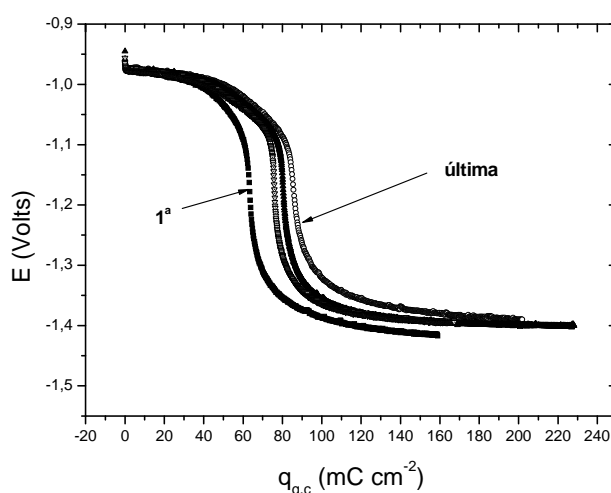


Figura 4.15. Transientes galvanostáticos catódicos típicos iniciais sucessivos de redução do PbSO₄ sobre Pb não dirupto, em solução de 4,6M H₂SO₄, imediatamente após cada formação correspondente da Figura 4.14. Eletrodo de Referência.: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4.6 M, $i_{g,a} = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$. A redução era feita sempre a uma $i_{g,c} = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ que era mantida logo de atingir-se um potencial estacionário por 5 minutos. As sucessivas cargas das reduções aumentaram sempre da 1^a à última.

Nestas figuras pode-se observar que os transientes foram evoluindo ordenadamente para cargas maiores à medida em que se processavam os ciclos, tanto no que se refere às cargas de formação como às de redução. Este aspecto está de acordo com os resultados obtidos com os eletrodos pequenos e mostra que

o fator predominante na estabilização parece ser o aumento das camadas de chumbo que participam na formação do PbSO_4 por aumento de sua energia livre.

Um comportamento típico do valor das cargas anódicas, $q_{g,a}$, e catódicas, $q_{g,c}$, de acordo com o número de ciclos, é mostrado na Figura 4.16.

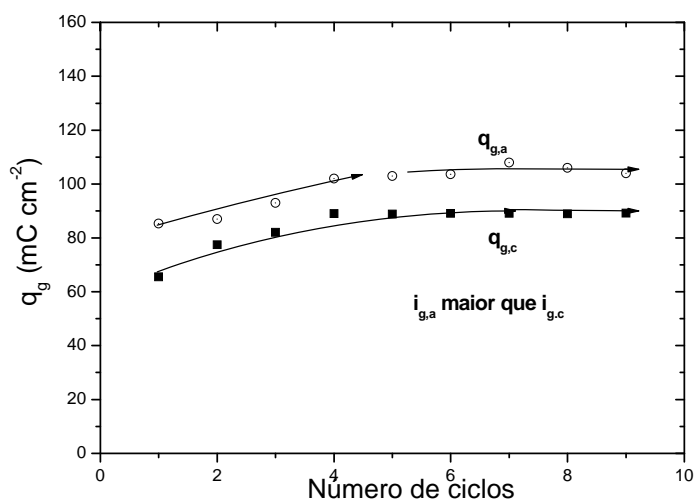


Figura 4.16. Densidades de cargas anódicas, $q_{g,a}$, e catódicas, $q_{g,c}$, de formação de PbSO_4 sobre Pb e redução do mesmo, num processo de ciclagem para estabilização da superfície do eletrodo. Solução 4,6M de H_2SO_4 $i_{g,a} = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$; $i_{g,c} = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$; $t_{\text{espera cat}} = 5 \text{ min}$. $A = 32 \text{ cm}^2$.

Como demonstrado na Figura 4.16, as cargas detectadas sobre os filmes não diruptos durante a redução direta dos mesmos são sempre menores em aproximadamente 10 mC cm^{-2} em relação as quantidades detectadas na formação prévia. Como a quantidade formada aumenta inicialmente com a ciclagem, isto significa que a quantidade dirupta aparece constante, sempre apresentando uma densidade de carga dirupta de 10 mC cm^{-2} . No entanto, o problema é que nas experiências aqui analisadas $i_{g,a}$ é bem maior que $i_{g,c}$, de acordo com os resultados encontrados para eletrodos pequenos - desta forma as densidades de carga de

formação e de redução deveriam ter sido iguais. Mas na verdade estas apresentam uma diferença que permanece constante durante os ciclos de estabilização. Isto só foi notado quando se procedeu a representação das cargas relacionadas aos ciclos de estabilização (que inicialmente não eram contabilizadas). Efetivamente a partir da realização de vários experimentos nesse sentido é que o problema apareceu, para as mesmas condições, que demonstra que no caso destes eletrodos de grande área, sem furos, sempre ocorria o fenômeno acima descrito. A repetição do experimento, mesmo em outras condições, mas sempre assegurando que $i_{g,a} > i_{g,c}$, repetiram este tipo de resultados.

A observação do eletrodo deu uma pista para compreender as causas. Em todos os casos passou-se a detectar, mesmo com uma simples olhada na superfície do eletrodo, que após as experiências as bordas do eletrodo, de cerca de 6,5 cm de diâmetro ($A = 32 \text{ cm}^2$) em uma região que chegava até abranger até 1 cm da borda do eletrodo, se apresentava claramente manchada. Isto claramente apontava uma distribuição da corrente não homogênea, o que seguramente afetava as cargas e, portanto, as densidades de carga medidas. Contudo, deve afetar ainda mais as condições de dirupção do filme, fazendo que não em toda a superfície do eletrodo se cumprisse a condição $i_{g,a} > i_{g,c}$. Isto evidentemente explica a existência da perda de carga por dirupção ligada a estas áreas mais externas do eletrodo. Lamentavelmente, tendo-se esgotado o tempo de Mestrado, não foi possível repetir as medidas realizadas com distinto número de furos quando este problema experimental da heterogeneidade da densidade de corrente, pelo mau desenho da cela, terminou por ser detectado. Por isso, no que segue, e a título de informação, tendo em conta a heterogeneidade da densidade de corrente, se apresentam os resultados iniciais, com o erro assinalado para eletrodos planos com distinto número de furos. Este problema experimental deverá ser solucionado redesenhando a cela de trabalho dos eletrodos de grande dimensão.

Se observam resultados típicos em relação á reprodutibilidade destes eletrodos, nas erradas condições analisadas, na Figura 4.17. Pode-se ver que apesar do problema a reprodutibilidade se mantêm na ordem dos 8%, como para os eletrodos pequenos.

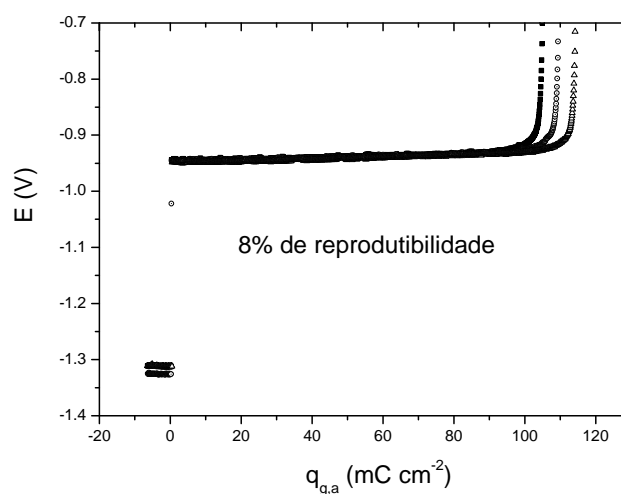


Figura 4.17. Transientes galvanostáticos anódicos sucessivos típico de formação de PbSO_4 sobre Pb com o problema assinalado (ver texto) e após 6 ciclos de estabilização. Solução 4,6 M H_2SO_4 . Eletrodo de Referência.: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4.6 M, $i_{g,a} = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$. O PbSO_4 ; reduzido após cada transiente a uma $i_{g,c} = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$, que era mantida logo de atingir-se um potencial estacionário por 5 minutos. $A = 32 \text{ cm}^2$.

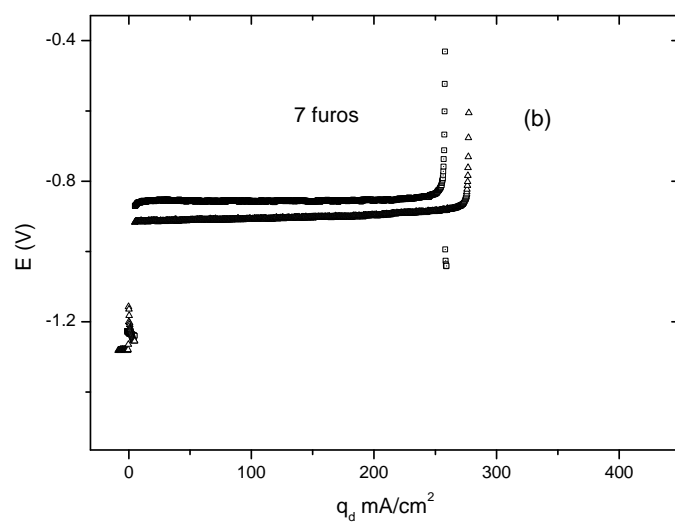
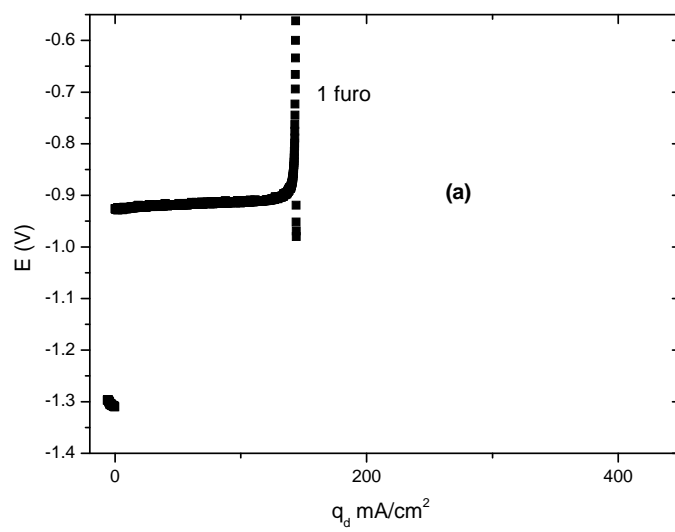
Na Figura 4.17 se observa que a constância das densidades de carga anódicas obtidas são da ordem de 100 mC cm^{-2} . Neste sentido um ponto importante é que a densidade de carga, para a densidade formal de corrente nestes experimentos no caso dos eletrodos pequenos, dava da ordem de 70 mC cm^{-2} , quando aqui da ordem de 100 mC cm^{-2} . Isto mostra que, no caso do eletrodo de

grande tamanho preponderaram as regiões com densidades de corrente menores em relação as com densidades de corrente maiores. Isto é coerente com o fato de que a coloração aparecia só nas bordas até um centímetro das mesmas. Os filmes crescem em espessura tanto mais quanto menor a densidade de corrente. Por outro lado, o fato de que as bordas fossem visíveis (tendo menor espessura de filme, maior densidade de corrente, tanto na formação quanto na redução) mostra que é nessas regiões externas do eletrodo que se produz a dirupção do filme e que é esta dirupção que termina se transformando em visível.

4.5- Primeiros resultados do Eletrodo Poroso Ideal

A seguir se apresentam resultados típicos obtidos para eletrodos de grande área nos quais se foi fazendo um número crescente de poros (furos de um centímetro de profundidade). A cada aumento no número de furos se procedia a uma nova formação seguida de uma redução sempre considerando, erradamente, que nos encontrávamos nas condições $i_{g,a} > i_{g,c}$.

Tem que ser assinalado também que entre formação e formação do filme de $PbSO_4$ para cada nível de furos, se procedia primeiramente, antes de retirar o eletrodo para aumentar o número de furos, a uma redução galvanostática seguida de sua manutenção por 30 minutos no potencial suficientemente catódico para assegurar que os filmes crescidos dentro dos poros existentes fossem reduzidos.



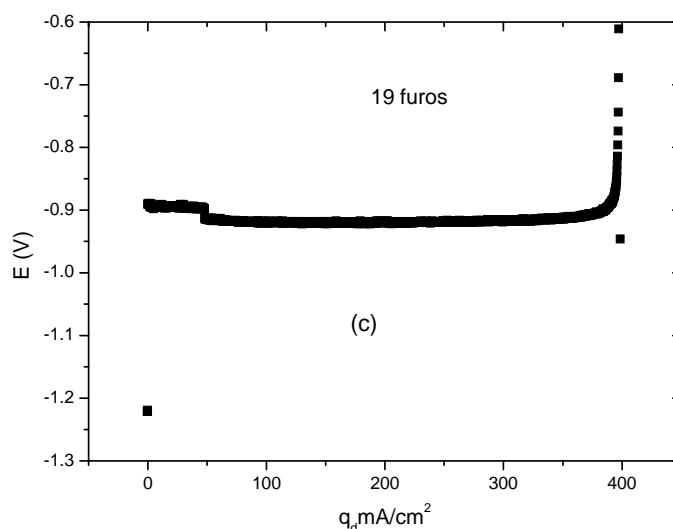


Figura 4.18 Crescimento galvanostático do filme de PbSO_4 no Eletrodo Poroso Ideal com (a) 1 furo, (b) 7 furos, (c) 19 furos. $i_{g,a}$ $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$, $i_{g,c}$ $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ até recuperação total do eletrodo mantendo-a 30 minutos (ver texto). Em alguns casos se colocaram repetições para poder constatar a reprodutibilidade das medidas.

Para poder comparar estes dados na Figura 4.18 alguns deles foram colocados juntos, tendo-se colocado também um dado do eletrodo sem furos para comparação. Observa-se que a densidade de carga cresce com o aumento do número de furos (todos de mesma profundidade).

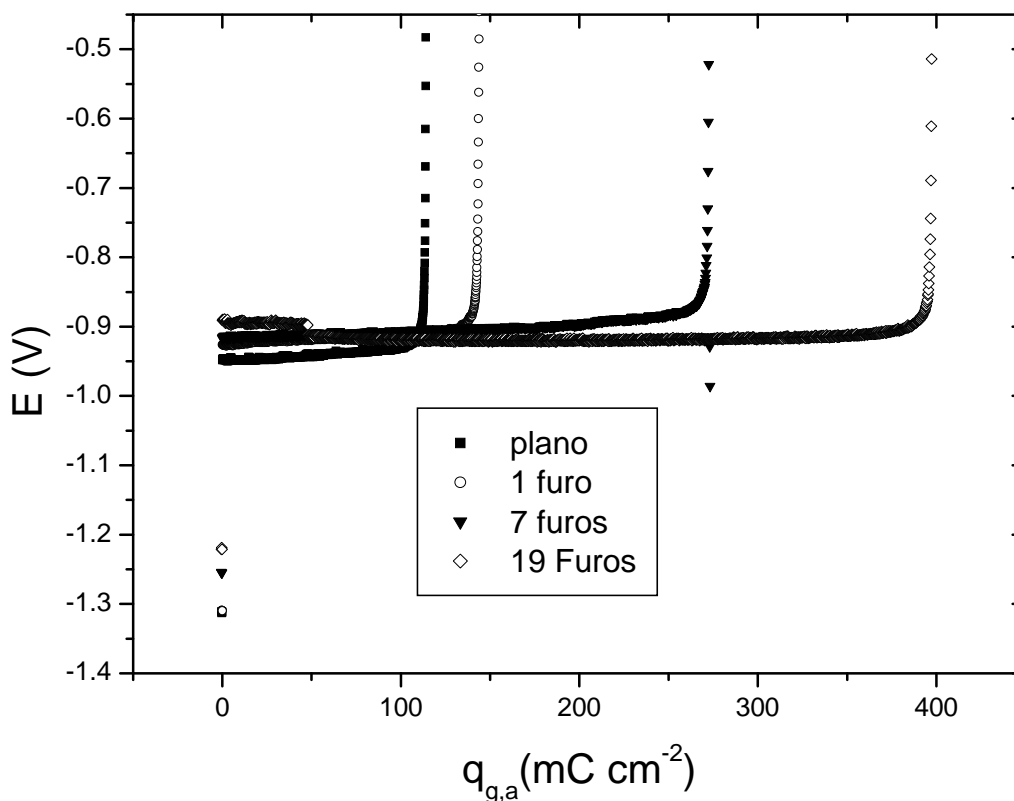


Figura 4.19 Crescimento galvanostático do filme de PbSO_4 no Eletrodo Poroso Ideal com planos e com furos . $i_{g,a}$ de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$.

Na Figura 4.20 se observa uma representação da densidade de carga anódica contra a área do eletrodo tendo-se em conta o aumento desta pela realização dos furos (calculados em sua área geométrica). Mas infelizmente se cometeu um novo erro: ao aumentar a área geométrica não se aumentou correspondentemente a corrente total para buscar manter a mesma densidade de corrente. Isto significa que ocorreu uma diminuição da densidade de corrente que deve se adicionar ao problema da heterogeneidade da distribuição da corrente, já analisado. Ambos os resultados devem explicar o aumento da carga em forma

não proporcional ao aumento da área. No entanto, o aumento da área é muito menor que o aumento da densidade de carga (a área aumentou da ordem de 3% quando a carga aumenta da ordem de 400%!!). Portanto, os raciocínios acima, se corretos, não podem explicar este tamanho aumento da densidade de carga que parece, apesar de todos os erros cometidos ser próprio da presença dos furos. Este dado pode ser uma primeira contribuição dos eletrodos propostos à compreensão dos eletrodos porosos. Uma possível explicação que deverá ser futuramente pesquisada é que a reação de formação dentro dos poros ocorre em outras condições que fora. Neste sentido a idéia do mecanismo de reação zonal deverá ser considerada (uma vez corrigidos os erros e repetidas as experiências).

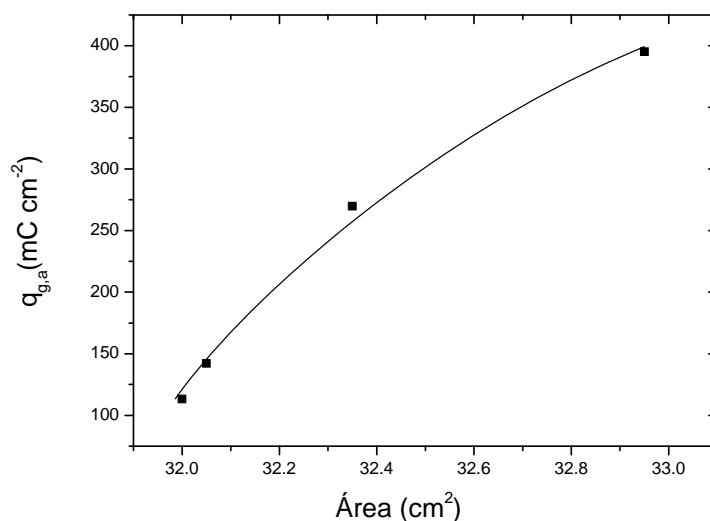


Figura 4.20. Representação da densidade de carga anódica, obtidas da Figura 4.19, versus a área geométrica do eletrodo considerando o aumento devido aos furos.

Para contribuir ainda mais ao problema dos eletrodos porosos com os dados até aqui obtidos, assegurando que futuras medidas não repitam os erros cometidos e que fique constando o trabalho realizado, na Figura 4.21 se observa uma representação agora do potencial inicial do patamar da Figura 4.19 também versus à área do eletrodo tido em conta seu aumento pelos furos. Surpreendentemente este potencial com o aumento da área devido ao número de furos, evolui para valores maiores, como se para uma densidade de corrente homogênea (inexistente) esta aumentasse. No entanto, se considerarmos que o grande aumento de densidade de carga se dá nos furos, poderia alternativamente este resultado ser entendido no sentido de que por ocorrer nos poros a maior formação de filme, a queda ôhmica é maior, e ocorre dentro dos poros, deslocando o potencial para valores mais positivos. Esta interpretação nos leva a considerar, que possivelmente no caso das medidas realizadas, as densidades de corrente utilizadas, partindo de não serem homogêneas, seriam muito grandes tendo gerado uma menor concentração de H_2SO_4 para a formação do filme dentro dos poros. É conhecido que tal tipo de processo vem acompanhado de um aumento da quantidade de filme formado para poder passivar cada elemento da superfície metálica. Estudos neste sentido, com densidades de corrente aparentes muito menores, deverão ser realizados no futuro.

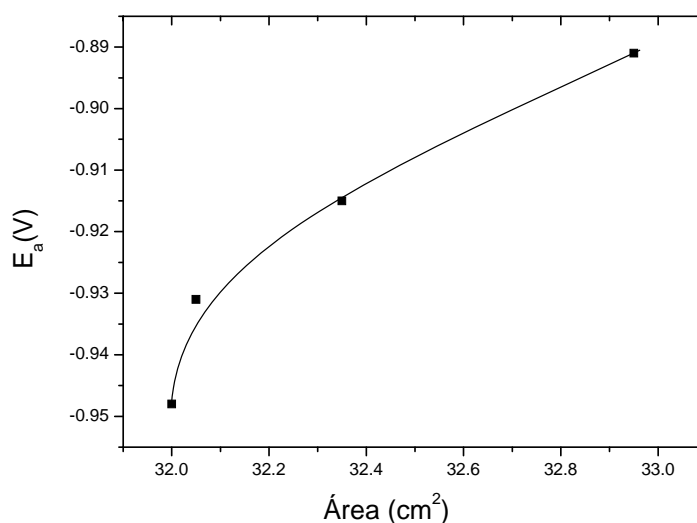


Figura 4.21 Potencial inicial do platô de crescimento galvanostático de PbSO_4 , E_a , versus área do eletrodo poroso ideal tendo em conta seu aumento devido aos furos.

Finalmente, para completar a informação sobre os dados parciais obtidos sobre eletrodos porosos ideais na figura 4.22 mostra-se um transiente galvanostático típico de um eletrodo ao qual previamente não somente se deixou galvanostaticamente com uma $i_{g,c}$ de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ por 30 minutos, mas após isto, para saber se conseguíamos recuperar ainda mais o eletrodo, se procedeu a manutenção do eletrodo durante 36 horas numa condição potencioestática a -1,2 Volts. A figura 4.22 mostra que na formação de PbSO_4 subsequente se obteve uma densidade de formação de 1000 mC cm^{-2} !!!! E ainda este dado, como o mostra a Figura 4.23 é reproduzível e que, portanto, o método de deixar um período potencioestaticamente entre medida e medida parece ser uma boa medida para recuperar uma maior área dos eletrodos porosos ideais. Mais que isto, durante uma boa parte do transiente o potencial vai tornando-se mais negativo

(diminuindo a polarização catódica). Tudo isto mostra que algo mais pode ocorrer com o eletrodo e que muito mais estudo é necessários neste sentido. Se tem informado todos os resultados, assim como as idéias geradas, para que possam ser utilizadas em futuras pesquisas.

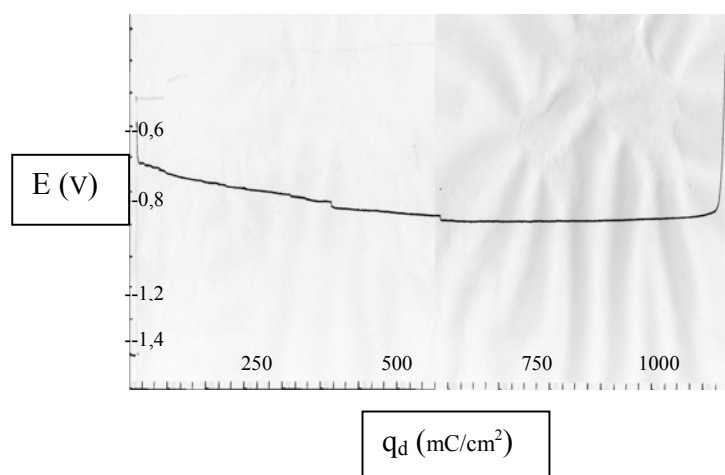


Figura 4.22 Crescimento galvanostático do PbSO_4 no eletrodo poroso ideal com 19 furos $i_{g,a}$ de $0,4 \text{ mA/cm}^2$. Sua superfície anteriormente recuperada em $E = -1,2 \text{ Volts}$ por 36 horas.

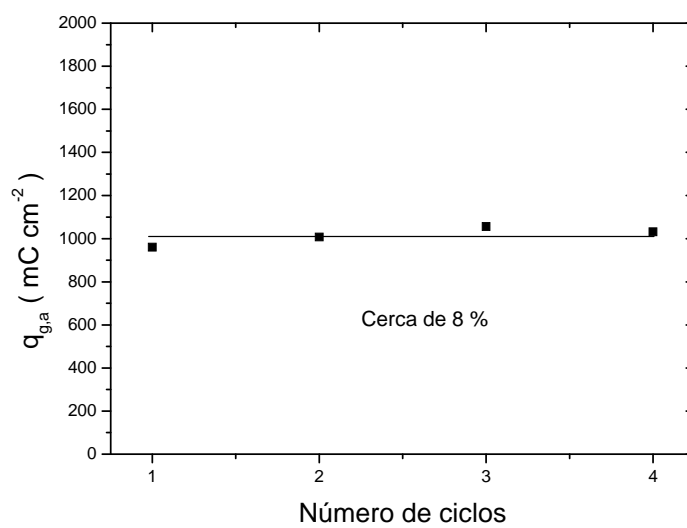


Figura 4.23 Reprodutibilidade do eletrodo poroso ideal com $t_{\text{espera, pot}}$ de 36 horas em -1,2 Volts potenciostático, densidade de carga anódica, $q_{g,a}$, pela área do eletrodo poroso ideal.

5- Conclusões

5.1- Conclusões sobre o estudo da dirupção.

O método desenvolvido neste trabalho para garantir a reprodutibilidade das medidas galvanostáticas chegou a resultar em 8% de reprodutibilidade. Este resultado só foi possível depois de um processo de estabilização da superfície do eletrodo de Pb o que acarreta um aumento de τ , na formação do filme, havendo uma injeção de vacâncias metálicas nas primeiras camadas do metal, aumentando sua energia livre. Isto tornaria a superfície mais ativa eletroquimicamente

Já na redução do filme de PbSO_4 aparece uma região de platô de potencial. O fato de que o potencial desloque nesta região cada vez mais catódica está mostrando que mesmo que se está produzindo uma redução da espessura do filme (que deveria ser acompanhada de uma diminuição da polarização, quer dizer, de um deslocamento do potencial para valores anódicos), se está produzindo paralelamente um aumento correspondente da resistividade do filme. O aumento final da diminuição de potencial é devido ao grande aumento da resistividade iônica do filme, que ocorre sempre que um filme passa a ter espessuras da ordem das monocamadas. Isto ocorre porque nestes filmes os defeitos pontuais têm tanta possibilidade de bater com as interfaces e colapsar que sua concentração se torna muito baixa. Portanto, a resistividade iônica desses filmes é sempre muito alta.

De acordo com os resultados aqui apresentados pode-se notar que para $i_{g,c}$ menores que $i_{g,a}$, que todo o filme é recuperado. Por outro lado, a partir do momento em que $i_{g,c}$ passa a ser maior que $i_{g,a}$ observa-se que nem todo o filme

formado é recuperado, quer dizer, o fenômeno de dirupção aparece, sendo tanto maior quanto maior é $i_{g,c}$ com relação a $i_{g,a}$. Um outro fato que deve destacar-se é o de que quando as $i_{g,c}$ tendem a altos valores, as cargas recuperadas correspondente ao filme não dirupto remanescente, tendem a um valor constante. Este valor constante é igual ao achado nas experiências voltamétricas para altas velocidades de varredura de redução. Corresponde a aproximadamente 17 mC cm^{-2} para Pb em 4.6 M de H_2SO_4 . Essa questão está no centro da explicação da estabilização do filme interno ocorre pela força de eletrorestrição, devido ao campo elétrico produzido pela diferença de potencial interno entre o metal e a solução, na interface metal/solução, estar determinando o campo remanescente dentro do filme remanescente.

Por outro lado, no caso voltamétrico, em experimentos equivalentes, não se pode recuperar toda a carga de formação, salvo a muito baixas velocidades de redução, sendo assim uma demonstração experimental que há diferenças importantes entre filmes crescidos voltametricamente e galvanostaticamente em condições transientes.

Desta forma os filmes crescidos galvanostaticamente tem algo assim como uma memória que permitiria a eles identificar quando a densidade de corrente aplicada é menor ou maior que a $i_{g,a}$ aplicada para o crescimento do filme. No entanto quando a $i_{g,c}$ é menor o igual que a $i_{g,a}$ não ocorre o fenômeno de dirupção. Quando a $i_{g,c}$ é maior que a $i_{g,a}$ ocorre o fenômeno de dirupção dando lugar a um filme interno aderido sobre o metal tendendo a um mínimo de espessura com o aumento de $i_{g,c}$. É isto que permite que no caso de altos valores de $i_{g,c}$, como a densidade de carga de redução deixa de ser dependente das condições de formação ou de redução, essa pode ser utilizada como um parâmetro, pois sendo uma constante, nos dá uma idéia da área verdadeira do eletrodo.

Os resultados também demonstram que a interrupção na polarização não produz nenhuma consequência nos valores de $q_{g,c}$, portanto, nas condições analisadas a suspensão do campo elétrico não produz a dirupção

5.2 Conclusões sobre o estudo da reação zonal através de Eletrodos porosos ideais

A diferença existente entre as densidades de carga anódicas e catódicas no processo de ciclagem do eletrodo grande ($A = 32 \text{ cm}^2$) claramente apontava uma distribuição da corrente não homogênea, o que seguramente afetava as cargas e, portanto, as densidades de carga medidas. Contudo deve afetar ainda mais as condições de dirupção do filme, fazendo que não se cumprisse a condição $i_{g,a} > i_{g,c}$ em toda a superfície do eletrodo. Isto evidentemente explicaria a existência da perda de carga por dirupção ligada a estas áreas mais externas do eletrodo. Mesmo assim pode ver-se que apesar do problema a reprodutibilidade se mantém na ordem dos 8% como para os eletrodos pequenos.

A diferença nas densidades de carga anódicas entre eletrodos pequenos e grandes nas mesmas condições de crescimento do filme de PbSO_4 (cerca de 30 mC cm^{-2}) mostra que, no caso do eletrodo de grande tamanho preponderaram as regiões com densidades de corrente menores em relação as com densidades de corrente maiores. Isto é coerente com o fato de que a diferença na coloração aparecia só nas bordas até um centímetro das mesmas.

Um novo erro apontou mais um fato: ao aumentar a área geométrica não se aumentou correspondentemente à corrente total para buscar manter a mesma densidade de corrente. Isto significa que ocorreu uma diminuição da densidade de corrente que deve adicionar-se ao problema da heterogeneidade da distribuição da corrente.

Mesmo com esses erros é importante ressaltar que a diferença entre as densidades de carga do eletrodo plano e com 19 furos foi de 4 vezes mais. Uma possível explicação que deverá ser futuramente pesquisada é que a reação de formação dentro dos poros ocorre em outras condições que as de fora. Neste sentido a idéia do mecanismo de reação zonal deverá ser considerada (uma vez corrigidos os erros e repetidas as experiências)

Surpreendentemente o potencial inicial dos transientes galvanostáticos com o aumento da área devido ao número de furos, evolui para valores maiores, como ocorre para um aumento densidade de corrente homogênea (inexistente). No entanto, se for considerado que o grande aumento de densidade de carga se dá nos furos, poderia alternativamente este resultado ser entendido no sentido de que por ocorrer nos poros a maior formação de filme, a queda ôhmica é maior, e ocorre dentro dos poros, deslocando o potencial para valores mais positivos. Esta interpretação nos leva a considerar, que possivelmente no caso das medidas realizadas, as densidades de corrente utilizadas, partindo de não serem homogêneas, seriam muito grandes no poro, tendo uma menor concentração de H_2SO_4 para a formação do filme dentro dos poros. É conhecido que tal tipo de processo vem acompanhado de um aumento da quantidade de filme formado para poder passivar cada elemento da superfície metálica. Estudos neste sentido, com densidades de corrente aparentes muito menores, deverão ser realizados no futuro.

Finalmente a redução potencioestática dos eletrodos porosos ideais por 36 horas em -1,2Volts possibilitou uma maior recuperação da superfície com furos, o que deve ser levado em conta em trabalhos futuros.

6- Referencias Bibliográficas

- ¹ Lopes, M. C.; *Ph.D. Thesis*, Universidade Federal de São Carlos, Brazil, 2000.
- ² Digby D. Macdonald and Mirna Urquidi-Macdonald, Teory of Steady-State Passivit Filmes, *Journal Electrochem.soc.*, 137, pág 2395-2402, 1990.25 Tese do paulo
- ³ A. K. N. Reddy, On Dissolution-Precipitation Model film formation, *J Electroanal. Chem*, 28(1970) 217-220
- ⁴ Daisuke Sugiyama, Tomanari Fujita, Termodinamic modelo of dissolution and precipitaion of calcium hydrates, *Cement and Concrete Reaserch*, 36(2006) 227-237
- ⁵ R. D. Armstrong, *J. electroanal. Chem.* 28, 221 (1970).
- ⁶ M. A. V. DEVANATHAN and S. LAKSHMANAN, *Electrochim. Acta* 13, 667 (1968).
- ⁷ Zen-ichiro Takehara, Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead acid battery, *Journal of Power Sources* 85 2000 29–37
- ⁸ D. Pavlov□, A. Kirchev, M. Stoycheva, B. Monahov, Influence of H₂SO₄ concentration on the mechanism of the processes and on the electrochemical activity of the Pb/PbO₂/PbSO₄ electrode, *Journal of Power Sources* 137 (2004) 288–308
- ⁹ E. J. W. VERWEY, ELECTROLYTIC CONDUCTION OF A SOLID INSULATOR THE FORMATION OF THE ANODIC OXIDE FILM ON ALUMINIUM, *J.Electrochem. Soc.*1936
- ¹⁰ C.V. D'Alkaine, R.P. Impinnisi, J.R. Rocha, Pasted positive plate of lead–acid battery General analysis of discharge process, *Journal of Power Sources* 116 (2003) 203–210

-
- ¹¹ Masamichi YAMASHITA, Kuniyoshi OMURA and Daizo HIRAYAMA, PASSIVATING BEHAVIOR OF COPPER ANODES AND ITS ILLUMINATION EFFECTS IN ALKALINE SOLUTIONS, *Surface Science* 96 (1980) 443-460
- ¹² K. J. VETTER and F. GORN, *Electrochim. Acta* 18, 321 (1973); F. GORN, Thesis, Freie Universität Berlin, F.R.G. (1969).
- ¹³ K. E. HEUSLER, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 72, 1197 (1968).
- ¹⁴ R. KIRCHHEIM, THE GROWTH KINETICS OF PASSIVE FILMS AND THE ROLE OF DEFECTS, *Corrosion Science*, Vol. 29, No. 2/3, pp. 183-190, 1989
- ¹⁵ Digby D. Macdonald and Mirna Urquidi-Macdonald, Theory of Steady-State Passivating Films, *Journal Electrochem. Soc.*, 137, pág 2395-2402, 1990.
- ¹⁶ N. CABRERA and N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* 26, 267 (1948)
- ¹⁷ C.V. D'Alkaine, M.A. Santanna, Passivating films on nickel in alkaline solutions II. Ni(II) anodic film growth: quantitative treatment and the influence of the OH⁻ concentration, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 457 (1998) 13–21
- ¹⁸ C.V. D'Alkaine, P.C. Tulio, M.A.C. Berton, Quantitative Ohmic model for transient growths of passivating films The voltammetric case, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1989–1997
- ¹⁹ C.V. D'Alkaine, M.A.C. Berton, P.C. Tulio, Galvanostatic Growth of Passivating Films Under Transient Conditions. I. Model and Quantitative Analysis for the Zn/ZnO System, *Portugaliae Electrochimica Acta* 21 (2003) 15-32
- ²⁰ A. T. FROMHOLD, Jr., STRESS IN DIELECTRIC CONTACT LAYERS ON METALS, *Department of Physics, Auburn University, Auburn, Alabama 36830*, *SURFACE SCIENCE* 22 (1972) 396-410 North-Holland Publishing Co.

²¹K. R. Lawless, F. W. Young, Jr. and A. T. Gwathmey, *J. Chim. Phys.* 53 (1956) 667.

²²B. Borie, C. J. Sparks, Jr. and J. V. Cathcart, *Acta Met.* 10 (1962) 691

²³F. C. Frank and J. H. Van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 198 (1949) 205, 216.

²⁴J. H. Van der Merwe, Interfacial Misfit and Bonding between Oriented Films and their Substrates, in: *Proc. Conf. on Single Crystal Films*, Pennsylvania, May, 1963 (Pergamon, New York, 1964) p. 139.

²⁵D. W. Pashley, *Advan. Phys.* 5 (1956) 173.

²⁶G. W. Simmons, D. F. Mitchell and K. R. Lawless, *Surface Sci.* 8 (1967) 130.

²⁷J. V. Cathcart, G. F. Petersen and C. J. Sparks, Jr., *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 664.

²⁸Sato and G. Okamoto in "Electrochemical Passivation of Metals", *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Plenum Press, N. Y., v. 4, Chap. 4, p. 193-245, 1981

²⁹O. A. Albani, J. O. Zerbino, J. R. Vilche and A. J. Arvia. *Electroch. Acta*, 31 (1986) 1403-1411.

³⁰C. V. D'Alkaine, L. M. M. de Souza and F. C. Nart. *Corrosion Science*, 34 (1993) 129-149.

³¹C. V. D'Alkaine, P. C. Tulio and M. A. C. Berton. *Electroch. Acta*, 49(12) (2004) 1989-1997

-
- ³² C. V. D'Alkaine and M. A. Santanna. *J. Electroanal. Chem*, 457 (1998) 13-21.
- ³³ G. A de Brito, L. M. M. Souza e C. V. D'Alkaine The production of nanorugosity on electrode surfaces. The case of Pb en H₂SO₄. SIBEE 2007
- ³⁴ J M BISANG,* K Juttner and G KREYSA POTENTIAL AND CURRENT DISTRIBUTION IN POROUS ELECTRODES UNDER CHARGE-TRANSFER KINETIC CONTROL *Electrochimica Acta*, Vol 39. No 8/9,9p 1297-1302,1994
- ³⁵ G Kreysa and G Reynvaan, *J appl Electrochem* 12,241(1982)
- ³⁶ P S Fedklw and P Safemazandaram. *Chem Eng Commun* 38, 107 (1985)
- ³⁷ ANDRZEJ LASIA Conway B.E., et al., (eds.) Modern Aspects of Electrochemistry 32 (2002) 210
- ³⁸ Andrzej Lasia, Porous electrodes in the presence of a concentration gradient, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 428 (1997) 155-164
- ³⁹ Hyun-Kon Song , Hee-Young Hwang , Kun-Hong Lee , Le H. Dao, The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes ,*Electrochimica Acta* 45 (2000) 2241–2257
- ⁴⁰ Hyun-Kon Song, Yong-Ho Jung, Kun-Hong Lee , Le H. Dao, Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 3513-3519
- ⁴¹ H. Keiser, K. D. Beccu, and M. A. Gutjahr, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 539.
- ⁴² K. Eloit, F. Debuyck, M. Moors, and A. P. van Peteghem, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 326, 334
- ⁴³ V. Ashworth, D. Fairhurst, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 506.
- ⁴⁴ P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley &

Sons, New York (1964).

⁴⁵ M.J. Dignam, D.B. Gibbs, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 1242.

⁴⁶ M. Metikos-Hukovic, A. Resetic, V. Gvozdic, *Electroch. Acta* 40 (1995) 1777.

⁴⁷ Robinson & Stokes electroc soc , 1955

⁴⁸ Standard Practice for Preparing, and Evaluation Corrosion Test Specimens . ASTM Committee G-1 on Corrosion of Metals . Published May 1990.

⁴⁹ Bode H. em “*Lead Acid Batteries*”. John Wiley & Sons, N.Y., 1977.

⁵⁰ D’ALKAINE C.V, SOUZA L.M.M., IMPINNISI P.R. e ANDRADE J., “Processes involved in charging of discharged lead-acid battery electrodes by pulse methods. I- Quantitative analysis for flat negative electrodes”, *J. of Power Sources* 158:997-1003, 2006.


⁵¹ C. V. D’Alkaine and P. M. P. Pratta in “Passivation of Metals and Semiconductors and Properties of Thin Oxide Layers” Editors Ph. Marcus e V. Maurice, Elsevier, Amsterdam, p. 161-166 (2006)

⁵² C. V. D’Alkaine, C.M. Garcia, G. A. O. Brito, P. M. P. Pratta and F. P. Fernandes’ Disruption Processes at Films Electrochemically Grown on Metals. Solid state of electrochemical 2007(Submissão)

⁵³ D’Alkaine, C.V; Túlio, P.C; & Berton , M.A.C, Growth of ZnO an Zn:Adimensional representation of the results based on the ohmic model. Proceedings of the 8th International Symposium on Passivity of Metals and Semiconductors. Vol 99-42 The Electrochemical Society Inc, 2001, p 221-226

⁵⁴ Paulo Cezar Tulio, Tese de Doutorado, Universidade federal de São Carlos Programa de pós-graduação em química, 2001

⁵⁵ C. V. D’Alkaine, Passivity and Dynamic Systems ICC Paris 2002 text Plenary Lecture cf

⁵⁶ C.V D'Alkaine  and M.A Santanna ,The passivating films on nickel in alkaline solutions I. General aspects of the Ni (II) region [Journal of Electroanalytical Chemistry](#) [Volume 457, Issues 1-2](#) , 15 October 1998, Pages 5-12