UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Caracterização eletroquímica e eletromodificação de superfícies de estanho em meio bicarbonato

Silvia Helena Bonilla Mosca

TESE DE DOUTORADO

Tibor Rabóczkay
ORIENTADOR

SÃO PAULO
2001

"Caracterização Eletroquímica e Eletromodificação de Superfícies de Estanho em Meio Bicarbonato"

SILVIA HELENA BONILLA MOSCA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química.

Aprovada por:

Prof. Dr. TIBOR RABÓCZKAY
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. SILVIA MARIA LEITE AGOSTINHO
IQ – USP

Prof. Dr. MAURO BERTOTTI
IQ – USP

Profa. Dra. MARIA ELISA MARTINS
Universidade de La Plata

Profa. Dra. SONIA REGINA BIAGGIO ROCHA
UFSCar

SÃO PAULO
05 DE SETEMBRO 2001.

A Adelina Bermúdez Alvariza (in memoriam), mi tia abuela, profesora, educadora y conocedora como pocos adultos, del alma infantil. Me alfabetizó y me introdujo al fantástico mundo de la lectura.

A Estrella y Daoiz, personas íntegras y dedicadas, quienes me han brindado lo más preciado que los padres pueden ofrecer a sus hijos: el buen ejemplo.

A Rafaela, pequeño duendecito que alegró y dio vuelta mi vida, y que viene enseñándome cotidianamente y sin pausa, el verdadero valor de las cosas.

A Biagio, siempre andando juntos y cubriendo todos los flancos, gracias por la paciencia y el apoyo.

A Fanny y Mario, mis hermanos, mis amigos.

Desejo agradecer

Ao Prof. Dr. Tibor Rabóczkay, pela oportunidade, orientação, amizade e pela confiança que sempre mostrou em nosso trabalho.

Ao Prof. Dr. Biagio F. Giannetti, pela orientação, pelas discussões sempre úteis, pelas idéias sempre criativas e pela força contagiosa para encarar desafios.

Ao Prof. Dr. C. Fernando Zinola, do "Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias" de Uruguai, caro amigo sempre presente em todas as instâncias de minha vida acadêmica, pela ajuda na discussão de vários aspectos do trabalho.

À Prof. Dra. Cecília M. V. B. de Almeida, pelo valiosa ajuda na leitura e correção deste trabalho, pela amizade e por ser a melhor colega que alguém puder imaginar.

À Prof. Dra. Silvia M. L. Agostinho, pela dedicação e respeito mostrado em todas as ocasiões aos alunos e pelo convite para ser monitora, oportunidade que muito contribuiu para minha formação.

Aos professores do INIFTA, Argentina, com quem tive oportunidade de fazer estágios e participar de cursos, especialmente, às Profs. Dras. Maria Elisa Martins e Ana Castro Luna, pelas discussões proveitosas e bons conselhos.

Aos colegas do "Laboratorio de Electroquímica y Películas Delgadas, Instituto de Física, Facultad de Ingeniería", Uruguai, especialmente ao Prof. Dr. Enrique A. Dalchiele, que me recrutou para fazer eletroquímica, em 1989.

A Efigênia pela amizade e pela boa disposição que sempre mostrou para colaborar.

Aos colegas de laboratório, especialmente a Gabriela T. Junqueira, Alexandre Frugoli, Celso A. Tassinari e Wagner A. Moreira pela amizade.

Aos colegas de monitoria Lúzia e Hernani, pelas reuniões e discussões que muito me ajudaram.

A Cleuza D. V. B. de Almeida pela leitura e correção cuidadosa do trabalho.

A Ana Pinheiro dos Santos, que tem cuidado de Rafaela com dedicação, e a Elsa e Fernando Giannetti (*in memoriam*) pela colaboração.

A Sibele T. M. Costa, minha conselheira de assuntos maternais, obrigada pelo apoio.

Às pediatras Gelsomina C. Bosco e Sandra de O. Campos, por estarem presentes.

À família e amigos, mesmo à distância, pelo apoio constante.

Aos bons professores, preocupados pela qualidade do ensino.

À UNIP, por investir em grupos de pesquisa e pelo apoio e confiança em nosso trabalho.

À FAPESP pelos equipamentos concedidos.

Sumário

Sumário

	Pág.
Introdução, justificativa e objetivos do trabalho	**1**
Revisão bibliográfica	**5**
Parte experimental	**28**
Resultados e discussão	**37**
Estudos preliminares do comportamento eletroquímico	37
Influência do potencial de corte anódico ($E\lambda a$) no perfil potenciodinâmico do estanho	41
Variação do potencial de nucleação catódica (E_{NC})	47
Influência da velocidade de varredura no perfil potenciodinâmico do estanho	51
Influência do potencial de corte catódico ($E\lambda c$) no perfil potenciodinâmico do estanho	55
Modelos de formação e crescimento de filmes	67
Formação de filmes sobre metais	67
Modelos aplicados à formação e crescimento de filmes na superfície de estanho	71
Tratamento do pico A1	71
Tratamento do pico A2	74
Tratamento do patamar de corrrente	75
Tratamento do pico C1	78
Estudos empregando cronoamperometria	85
Experimentos com eletrodo de disco rotativo de estanho	93
Estudos empregando procedimentos eletroquímicos de envelhecimento	102
O conceito de envelhecimento	102
Metodologia: Procedimento potenciostático de envelhecimento	106

Metodologia: Procedimento potenciodinâmico de envelhecimento 107

Intervalo de potencial que abrange até o máximo do pico A1 ($E\lambda c$ = -1,8 V, $E\lambda a$ = -0,776 V). 108

Intervalo de potencial que abrange até o pico A1 completo ($E\lambda c$ = -1,8 V, $E\lambda a$ = -0,7 V) 112

Intervalo de potencial que abrange o pico A1 completo e o máximo do pico A2 ($E\lambda c$ = -1,8 V, $E\lambda a$ = -0,55 V) 122

Intervalo de potencial que abrange os picos A1 e A2 completos e a região de transição ($E\lambda c$ = -1,8 V, $E\lambda a$ = -0,25 V) 127

Deconvolução experimental 130

Eletromodificação de superfícies de estanho mediante emprego de programas de perturbação triangular de potencial 135

Ensaios realizados aplicando perturbações triangulares de potencial com velocidade de 0,2 V s^{-1} 135

Ensaios realizados aplicando perturbações triangulares de potencial com velocidade de 200 V s^{-1} 141

Conclusões **158**

Sugestões para trabalhos posteriores **164**

Resumo **167**

Abstract **170**

Referências bibliográficas **173**

Curriculum Vitae **179**

Introdução, justificativa e objetivos do trabalho

Introdução, justificativa e objetivos do trabalho

A escolha do tema, surgida da convergência de vários fatores, teve como primeiro aspecto motivador a capacidade de resistência à corrosão conhecida desde tempos remotos do estanho. A resistência à corrosão, atribuída à presença de filmes de óxidos/hidróxidos passivantes na superfície metálica, em conjunto com a baixa toxicidade, são responsáveis do amplo uso do metal em eletrônica, amálgamas dentárias e principalmente na indústria de alimentos. Esse último aspecto, já explorado por este grupo de pesquisa, resultou em vários estudos referentes ao comportamento do metal em meios semelhantes aos encontrados em embalagens de alimentos [1-6].

O estudo dos processos de corrosão e de passivação, assim como a caracterização das espécies de estanho formadas no decorrer dos processos sob diferentes condições experimentais, é de interesse visando as aplicações práticas e tecnológicas do metal. Deste modo, a elucidação da natureza dos processos de corrosão e passivação, a proposta de mecanismos e a representação por meio de modelos físicos e matemático, são de utilidade para avaliar, predizer, e consequentemente promover ou evitar a ocorrência de processos de corrosão e de passivação. Desta frente de pesquisa surgem duas abordagens na literatura pertinente. Uma delas, orientada principalmente ao estudo dos processos de corrosão, mecanismo e as espécies envolvidas no processo, num contexto adequado de condições experimentais. A outra, com um enfoque principalmente devotado à compreensão dos mecanismos de formação de filmes, passivantes ou não, e da natureza e propriedades eletroquímicas, elétricas e mecânicas. Dividir em duas abordagens, pode parecer uma tentativa exagerada de simplificação considerando a complexidade dos sistemas e a abrangência de enfoques e condições experimentais encontradas na literatura. Entretanto, a divisão surge por uma necessidade didática, direcionado à compreensão do aspecto global em etapas posteriores.

O trabalho apresenta pontos em comum com a segunda a abordagem e possui características inéditas no que se refere ao procedimento aplicado para

desenvolver mudanças na superfície do metal. Basicamente, programas de perturbação de potencial por períodos de tempo e limites de potencial variáveis foram aplicados ao eletrodo.

Sabe-se que o comportamento eletroquímico de superfícies metálicas é susceptível a modificações notáveis quando são aplicadas perturbações periódicas de potencial [8]. Esse tipo de procedimentos, já empregados em outros metais, não tinham sido empregados para o estanho.

Técnicas envolvendo a aplicação de programas de perturbação de potencial têm sido desenvolvidas (algumas mencionadas em [8] e nas referências ali citadas) com o objetivo de obter variações reprodutíveis na rugosidade, na proporção relativa das faces cristalográficas e na morfologia das superfícies de eletrodos metálicos. A aplicação dos programas de perturbação apresenta conseqüências no comportamento eletroquímico: mudanças na atividade eletrocatalítica de reações de interesse [9-11], na capacidade de incluir hidrogênio na rede de óxido [12] e aparecimento de comportamento eletrocrômico [13], entre outras. Os estudos relativos à aplicação de programas de perturbação encontrados na literatura referem-se em sua maioria a eletrodos de metais nobres, seguido de metais como ferro, cobalto, cobre, níquel, titânio e algumas ligas. Não foram encontradas referências relativas à aplicação de procedimentos semelhantes ao estanho.

A escolha do meio eletrolítico foi baseada na seleção de valor de pH adequado para promover crescimento de filmes de óxido estáveis na superfície do metal.

A modificação do comportamento eletroquímico do estanho como conseqüência da aplicação de perturbações de potencial foi avaliada sob um aspecto eletrocatalítico. O desprendimento de oxigênio foi empregado como critério das mudanças cinéticas da interface.

Fica evidente, por meio da análise crítica dos trabalhos de contexto eletroquímico encontrados na literatura, a diminuição do número de trabalhos que se referem a estudos de materiais "tradicionais" (que inclui os metais) em contraposição com o aumento de trabalhos referentes aos chamados de "novos

materiais" que incluem: polímeros extrinsecamente e intrinsecamente dopados, semicondutores, biosensores, novas ligas metálicas, novos compósitos, etc.

Embora o fato de ter como objeto de estudo o comportamento de um metal amplamente estudado, o trabalho não eludiu um enfoque atual. A oposição entre materiais "novos" e "tradicionais", é artificial em certa medida, já que não há propriamente materiais antigos e sim técnicas e processos ultrapassados [14]. Assim, prefere-se o uso da terminologia "materiais avançados" [14], apoiada na idéia das transformações que afetam o conjunto de materiais com o intuito de orientá-los na direção de novos desempenhos.

Oferecer um enfoque renovado a um metal amplamente estudado foi um desafio implícito na escolha do tema. A transformação do estanho, viabilizada pelo uso de procedimentos diferentes, orientado à obtenção de propriedades novas ou otimização das já conhecidas, possibilita orientar seu uso para novos desempenhos. Entretanto, não foi desmerecido o enfoque mais tradicional para realizar os estudos preliminares e aprofundar na compreensão dos processos no sistema metal/eletrólito.

No contexto discutido, considera-se que os objetivos do presente trabalho são:

Entender os processos que ocorrem no sistema estanho/bicarbonato de sódio 0,5 mol L^{-1} sob uma abordagem eletroquímica.

Determinar os processos anódicos e catódicos que ocorrem nas condições experimentais empregadas.

Tratar qualitativa ou qualitativamente, quando possível, os dados obtidos para estabelecer as características dos processos envolvidos.

Eletromodificar a superfície metálica empregando programas de perturbação de potencial adequados.

Avaliar as modificações promovidas pelo uso dos programas de potencial, sob uma abordagem eletrocatalítica.

Revisão bibliográfica

Revisão bibliográfica

A capacidade protetora à corrosão do estanho é conhecida desde tempos remotos. Na atualidade e como conseqüência de suas propriedades de resistência à corrosão, o metal é amplamente usado nas indústrias de recobrimentos (alimentos), amálgamas dentárias e eletrônica. A resistência à corrosão é atribuída à presença de filmes de óxidos/hidróxidos passivantes na superfície metálica.

Uma primeira aproximação do conceito de formação de filmes passivantes, pode ser realizada mediante o uso de conhecimentos termodinâmicos baseados nos cálculos de variação de energia livre. O cálculo da variação de energia livre, para as reações envolvidas no processo de corrosão, é um procedimento válido que permite conferir a viabilidade de um mecanismo proposto, apesar das limitações inerentes da comparação de dados resultantes de medidas voltamétricas com potenciais de equilíbrio termodinâmico. A representação dos dados termodinâmicos, em gráficos de potencial em função de valor de pH para vários metais em meio aquoso, é encontrada nos diagramas de Pourbaix [15]. Assim, para o sistema Sn/H_20 é possível estabelecer as espécies dominantes em determinadas regiões de pH e potencial. Entretanto, o uso dos diagramas de Pourbaix apresenta limitações para aplicação direta, como diferenças de pH entre a solução e a superfície eletródica e especialmente o fato de não considerar o sobrepotencial nas reações eletroquímicas. Por esses motivos, devem ser introduzidas considerações cinéticas, assim como a existência de polarização e resistência dos filmes formados.

Apesar do grande número de trabalhos publicados [1-7,16-18,20-83], não existe consenso quanto ao mecanismo de dissolução e passivação do estanho. Tal consenso é difícil devido à grande variedade de meios empregados, técnicas e procedimentos utilizados. Além disso, a natureza anfótera do metal leva a comportamentos diferentes segundo o intervalo de pH considerado.

Na literatura é mencionada a variação significativa das características da passivação e das propriedades dos filmes passivantes com as condições experimentais, especialmente com o pH da solução [16]. Portanto, estabelecer comparações e fazer previsões baseadas em trabalhos realizados em condições diferentes não é um procedimento adequado [17]. Šeruga e colaboradores [18] afirmam que a correlação dos resultados não é simples devido às variadas condições experimentais e à natureza diferente das técnicas experimentais aplicadas.

Esta revisão foi conduzida da seguinte forma: em primeiro lugar são apresentados brevemente os trabalhos realizados em meio ácido, que foram os pioneiros relativos ao estanho. Dentre eles, a apresentação dos trabalhos que empregam meios contendo ácidos orgânicos precede àquela referente aos ácidos inorgânicos, acompanhando a evolução histórica. Em seguida é realizada uma resenha dos trabalhos em meio alcalino, excetuando os levemente alcalinos. Como conseqüência das semelhanças no comportamento eletroquímico, estes últimos trabalhos foram agrupados com os realizados em meio neutro, tendo em conta que as condições coincidem com o intervalo de menor solubilidade do metal. No final citam-se os trabalhos mais gerais, com estudos realizados em amplo intervalo de valores de pH.

Trabalhos realizados em meio de ácidos orgânicos

Grande quantidade de trabalhos relativos ao estanho foi realizada em meio ácido. Estes trabalhos foram motivados pelo uso do metal em embalagens (folha de Flandres) em contato com alimentos ácidos (intrinsecamente ácidos ou com adição de ácidos para correção de pH) . O uso desse material na embalagem de alimentos se deve à combinação de duas propriedades importantes: sua resistência ao ataque provocado pelos alimentos e sua condição de apresentar baixa toxicidade quando ingerido na forma metálica e em compostos inorgânicos [19].

Os primeiros trabalhos eletroquímicos sobre a capacidade protetora do estanho, datam da década de 30. Hoar [20], usando medidas de força

eletromotriz e potencial de repouso, referiu-se à presença de um filme de óxido, espontaneamente formado, responsável pela resistência à corrosão. Na presença de um meio capaz de dissolver o óxido formado no estanho (ácido oxálico pH = 1,26 e ácido cítrico pH = 1,97), a polaridade do estanho diante do ferro inverte-se, ficando o estanho menos nobre.

É impossível mencionar o comportamento do estanho em meio ácidos orgânicos sem relacioná-lo com a formação de complexos. Desde o início do século 20, encontram-se trabalhos que descrevem o comportamento e a formação de complexos de Sn(II) em meio de ácidos orgânicos. Esses ácidos, naturalmente presentes nos alimentos enlatados, participam diretamente da corrosão eletroquímica e/ou da passivação do metal.

No trabalho já citado, Hoar [20] observou uma diminuição no valor do potencial de corrosão do estanho em soluções contendo ácidos orgânicos. Este deslocamento do potencial seria resultado da diminuição da concentração de íons Sn(II) em solução devido à formação de complexos.

Lingane [21] sugeriu que a natureza dos complexos de Sn(II) com ácido tartárico depende do pH da solução empregada.

O efeito da concentração de Sn(II) no potencial de repouso do estanho em meio ácido cítrico, pH = 3,8, foi estudado por Kamm e Willey [22].

Buck e Leidheiser [23] estudaram a influência dos cátions metálicos na corrosão do estanho. A corrosão do estanho aumenta quando há contato com outro metal com baixo sobrepotencial de desprendimento de hidrogênio. Tem sido mostrado que a presença de impurezas, na ordem de traços na folha de estanho, aumenta a corrosão de forma significativa.

Elbourne e Buchanan [24,25] medindo o potencial do eletrodo de estanho em soluções contendo ácido cítrico, tartárico, málico, succínico e acético propuseram estruturas e composições para os complexos formados em cada caso.

Na tentativa de obter os valores das constantes de estabilidade dos complexos formados entre o Sn(II) e alguns ácidos orgânicos, no intervalo de concentração encontrado em embalagens de sucos de frutas, Sherlock e

Britton [26,27] calcularam as constantes de estabilidade para possíveis composições de complexos de estanho a partir de medidas de potencial de circuito aberto. Observou-se paralelismo entre o valor das constantes de estabilidade dos complexos e as velocidades de corrosão do metal.

Gouda e colaboradores [28] investigaram o comportamento do estanho em soluções de ácidos oxálico, cítrico e tartárico, no intervalo de pH entre 2,0 e 6,0, usando medidas de potencial de repouso e velocidade de corrosão. Os resultados indicaram que o aumento da concentração, para pH até 4,0, desloca o potencial de corrosão no sentido negativo, assim como aumenta a velocidade do processo. O contrário ocorre para valores de pH de 5,0 e 6,0. O mecanismo de corrosão para o primeiro tipo de comportamento é controlado anodicamente por complexação de Sn^{2+} com os ânions provenientes dos ácidos. Foi estabelecida experimentalmente a ordem de agressividade dos ânions. A inibição do processo de corrosão para valores de pH de 5,0 e 6,0 foi atribuída à formação de um filme a partir da hidrólise das espécies complexas. Os resultados mostraram algumas concordâncias com a interpretação de Sherlock e Britton [26,27].

Ensaios potenciodinâmicos, em meio ácido cítrico 0,33 mol L^{-1}, pH = 1,7 empregando filmes de estanho gerados por plasma [29], mostraram que no estanho formado por plasma forma-se um filme passivante por polarização anódica enquanto o estanho puro mostrou um comportamento típico de dissolução ativa. Quando são realizadas polarizações catódicas, um comportamento semelhante para os dois tipos de eletrodos foi observado. Porém, após uma polarização anódica, análises de absorção atômica da solução detectaram uma dissolução maior do estanho por plasma do que aquela prevista pela lei de Faraday. Os autores concluíram que ocorre considerável corrosão localizada. As propriedades morfológicas, o tamanho de grão, assim como o conteúdo de carbono do filme formado por plasma determinam as diferenças entre os dois comportamentos observados.

Medidas de impedância e curvas de polarização foram conduzidas em soluções tampão de ácido cítrico, pH = 6, aeradas e desaeradas, com e sem

adições de inibidor (alquenil succinato de sódio) [30]. Vários tipos de superfícies foram comparados: estanho puro, "tin-plate" e uma liga com ferro e aço. A adsorção do ânion do inibidor na superfície do eletrodo foi confirmada por medidas de impedância. Foi evidenciada a importância da presença de oxigênio na corrosão [30].

O comportamento eletroquímico do estanho em meio de ácido cítrico 0,5 mol L^{-1}, pH = 1,8, foi estudado com o uso da voltametria cíclica e foi proposto um mecanismo de passivação envolvendo formação de espécies solúveis, seguida da oxidação das mesmas e subseqüente precipitação do hidróxido de Sn(IV) [1]. O emprego de microscopia eletrônica de varredura apoiou as conclusões baseadas em medidas eletroquímicas em ácido cítrico 0,5 mol L^{-1}. Foi verificada dissolução metálica principalmente entre os grãos. O filme crescido em condições estacionárias apresentou características que indicaram processos de dissolução-precipitação [2]. Baseados no modelo de nucleação e crescimento do filme, Giannetti e Rabockai calcularam a densidade de sítios ativos na superfície do estanho e a velocidade de crescimento dos núcleos [3].

A passivação do estanho em meio tampão de ácido cítrico 0,05 mol L^{-1}, no intervalo de pH de 3,0 a 6,0 utilizando voltametria cíclica, fotopolarização e medidas de espectroscopia de impedância, foi investigada por Šeruga e Metikoš-Huković [16]. Os autores mostraram que a passivação e as propriedades do filme dependem significativamente do pH da solução. O mecanismo de formação dos filmes passivantes (assim como as propriedades semicondutoras) depende do intervalo de pH. Entre 5,0 e 6,0 observou-se crescimento do filme passivante controlado pela resistência nos poros e no intervalo de 3,0 a 4,0, foi considerado o mecanismo de dissolução-precipitação. Foi sugerida uma estrutura dupla para o filme.

Medidas eletroquímicas baseadas em voltametria cíclica e de espectroscopia fotoeletrônica de raios X, foram realizadas para estudar a formação de filmes passivantes em estanho em solução tampão de citrato [18]. A região de pré-passivação foi associada com a presença de estanho e

espécies de Sn(II) e Sn(IV). A região de passivação apresentou unicamente espécies de Sn(IV) [18].

Os estudos realizados em meio perclorato de sódio e ácido cítrico [4] viram-se inesperadamente complicados pela redução de perclorato produzindo cloreto. Pela primeira vez foi relatada a redução do perclorato no estanho que ocorre na região compreendida entre a dupla camada e o desprendimento de hidrogênio. Foi observado que a presença de óxido na superfície do eletrodo favorece a reação de redução. A redução ocorre em duas etapas, formação de SnOHCl na superfície e posterior descarga de cloreto. Estudos posteriores relativos ao efeito inibidor do ácido cítrico na corrosão por pites do estanho em meio perclorato em pH entre 1,0 e 4,0, foram realizados a partir de medidas eletroquímicas [5]. O potencial crítico a partir do qual ocorre corrosão generalizada ou por pites (um ou outro, segundo o valor do pH) foi determinado potenciostaticamente e potenciodinamicamente para soluções de perclorato de sódio no intervalo de pH entre 1,0 e 4,0. O filme formado foi descrito como resultado da dissolução do metal. A formação dos pites, em pH = 4,0 e seu crescimento foi descrito por modelos clássicos de nucleação e crescimento. A possibilidade do ânion citrato estar envolvido na melhora da resistência à corrosão por pites foi também avaliada. Os mesmo autores [6], baseados em resultados obtidos nos trabalhos anteriores, construíram um diagrama de estabilidade visando aplicá-lo na prevenção contra a corrosão e engenharia de materiais. Tendo em consideração que a corrosão do estanho em meio de ácido cítrico puro é generalizada e que o perclorato de sódio causa corrosão por pites, a mistura dos dois eletrólitos permitiu avaliar a mudança do tipo de corrosão devida à variação da composição da solução.

Como extensão dos estudos realizados em artigo anterior [6] o seguinte trabalho [31] visou melhorar o entendimento da inibição do ácido cítrico à corrosão por pites em meio com perclorato, pH entre 1 e 4. Desta forma, adicionando sistematicamente ácido cítrico foi determinada a concentração mínima de ácido orgânico para inibir a corrosão por pites. A adição de citrato em quantidade de inibidor evidencia, no perfil voltamétrico, novos processos.

Um deles foi interpretado como adsorção de espécies complexas de Sn(II) e citrato. O outro processo foi considerado como formação de filme controlado pela resistência da solução nos poros dos filme com participação de espécies dissolvidas.

Metikoš-Huković e outros [32] examinaram as propriedades de estado sólido dos filmes finos de estanho formados anodicamente mediante o uso de espectroscopia de impedância e técnicas potenciodinâmicas. Estados de níveis mais profundos foram identificados mediante a interpretação dos componentes resistivo e capacitivo das medidas de impedância, em meio tampão citrato 0,05 mol L^{-1}, pH = 6,0. Os autores criticaram o uso das curvas de Mott-Schottky para caracterizar as propriedades semicondutoras dos filmes de estanho, que não apresenta um comportamento semicondutor clássico. O tratamento não leva em consideração a presença de estados energéticos superficiais ou profundos na banda proibida dos filmes formados anodicamente e por esta razão seu uso é discutível.

Trabalhos realizados em meio de ácidos inorgânicos

Os trabalhos em meio de ácidos inorgânicos surgem como uma extensão daqueles em ácidos orgânicos. Enquanto os últimos enfatizam os processos de formação de complexos, os primeiros focalizam o papel dos ânions agressivos no estudo da corrosão.

O trabalho de Britton e Sherlock [33] foi realizado com o objetivo de correlacionar o aparecimento de características indesejáveis no uso industrial do estanho com a presença de óxidos com características diferentes. Os óxidos formados, na sua maioria por procedimentos não eletroquímicos e alguns formados galvanostaticamente (em meio borato de sódio 0,2 mol L^{-1}, pH = 7,4) em diferentes superfícies metálicas, foram examinados por redução eletroquímica (em meio HBr 0,001 mol L^{-1}). O comportamento observado sugere que o tempo de espera entre a formação e a redução do filme permite um rearranjo estrutural ou até a desidratação, efeitos evidenciados nas curvas catódicas.

Johnson e Liu [34] estudaram a dissolução do estanho em soluções de ácido clorídrico em valores de pH $\leq$ 2,9, empregando ensaios estacionários e medidas de número de oxidação. Os valores aparentes dos números de oxidação do metal dissolvido variaram entre 0,4 e 2,4 e mostraram variação com a densidade de corrente e o eletrólito empregado.

Stirrup e Hampson [35], com o objetivo de descrever o comportamento anódico do estanho em solução tampão de fosfato (pH = 3,1), empregaram técnicas mais sofisticadas que as apresentadas até o momento na literatura relativa a meio ácido: medidas de impedância, potenciodinâmicas e de pulsos potenciostáticos. Na polarização anódica, o eletrodo provavelmente contendo uma camada de fosfato, sofreu dissolução. Em valores mais positivos de potencial, três processos consecutivos de passivação ocorrem: formação da espécie $Sn_3(PO_4)_2$ por dissolução-precipitação, nucleação e crescimento do filme de SnO acompanhado de processos de dissolução de espécies de Sn(II) e, por último, oxidação direta de Sn a espécies de Sn(IV). A determinação de parâmetros cinéticos empregando técnica de disco rotativo em meio ácido clorídrico num intervalo de concentração de 0,1 e 5 mol L^{-1}, foi também realizada pelos autores [36].

Drogowska e colaboradores [37] estudaram a influência dos íons cloreto na dissolução do estanho em soluções aquosas (pH = 4) de NaCl no intervalo de concentração de 0,1 a 1 mol L^{-1}, empregando eletrodo de disco rotativo. As variações do potencial de circuito aberto indicaram adsorção específica de Cl^- na superfície. O mecanismo da dissolução ativa proposto envolve duas etapas consecutivas, sendo a segunda de adsorção, a determinante da velocidade. Para potenciais mais positivos, foi observado o recobrimento parcial do eletrodo por produtos de corrosão.

O efeito de vários ânions inorgânicos (nitrito, nitrato, cloreto, cromato, sulfato, tiossulfato, fosfato ácido, fosfato diácido, iodeto e borato) na corrosão eletroquímica do estanho em várias concentrações de ácido nítrico foi investigado por Al-Suhybani [38], mediante medidas de velocidade de

corrosão. Foi observado que alguns ânions inibem a corrosão enquanto outros a aceleram.

O comportamento anódico do estanho foi estudado em meio ácido sulfúrico no intervalo de concentração entre 4,5 e 8 mol L^{-1} [39]. Voltametria de disco-anel rotativos, polarização de estado estacionário assim como técnicas analíticas de superfície foram empregadas. As medidas mostraram que o estanho se dissolve como íons bivalentes nas regiões de dissolução ativa e na de passivação. A camada anódica, principalmente composta de SnO amorfo, apresentou ânions do eletrólito adsorvidos ou incorporados quando analisada por médio de espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

Bojinov e outros [40] realizaram medidas de espectroscopia de impedância com rotação do eletrodo e investigaram o comportamento do filme passivante em potenciais muito positivos, em meio ácido sulfúrico 4,5 e 6 mol L^{-1}. Como no estudo anterior, a presença de ânions provenientes do ácido sulfúrico foi evidenciada no filme parcialmente passivante. Com o aumento do potencial foi formado um filme barreira controlado por migração de alto campo. Na interface filme-solução, foi observada dissolução acoplada com a formação do filme. Os autores [41] estudaram o estado passivo do estanho em meio H_2SO_4 concentrado usando medidas (foto)eletroquímicas, espectroscopia de fotocorrente e de impedância. Foi observada uma alteração das propriedades da camada passivante a partir de um determinado valor de potencial, que foi atribuída à formação de um novo óxido não estequiométrico com número de oxidação maior. Um modelo proposto anteriormente para descrever o crescimento, dissolução e ruptura do filme de óxido para metais válvula foi aplicado neste sistema para interpretar os resultados de impedância.

Trabalhos realizados em meio alcalino

O mecanismo de dissolução em meio alcalino tem sido tratado por um bom número de artigos, porém não existe consenso quanto a sua natureza. Desta forma, Shah e Davies [42], motivados pelas dúvidas referentes à natureza dos óxidos formados na superfície do metal, determinaram a

composição e o mecanismo de formação do óxido crescido galvanostaticamente, mediante interpretação dos perfis de polarização catódica. O meio de trabalho foi borato de sódio 0,1 mol L^{-1}, pH = 9,28. O mecanismo proposto inclui, para valores de potencial menores que 0,2 V, a carga da dupla camada elétrica, seguida da formação do óxido SnO que ocorre simultaneamente com dissolução do estanho com formação da espécie $HSnO_2^-$. Para valores acima de 0,2 V, se forma SnO_2 a partir de SnO na interface óxido/solução, sem que ocorra dissolução. A diferença nas cargas de formação e redução do SnO deve-se à ruptura do filme e a certa quantidade de óxido que fica na superfície, como um filme esbranquiçado. O filme formado é de natureza dupla, SnO interno e SnO_2 externo.

Shams El Din e Abd El Wahab [43] estudaram a oxidação do estanho em soluções de NaOH 0,01, 0,1 e 2 mol L^{-1}, empregando a técnica galvanostática. Duas transições de potencial constante foram observadas nas curvas E-t e foram avaliadas as possíveis reações com o emprego de dados termodinâmicos. No mecanismo de oxidação incluiu-se a formação de SnO ou $Sn(OH)_2$, não distinguíveis com base em dados temodinâmicos. Considerou-se a dissolução direta, para formar estanito, em condições experimentais favoráveis.

Pugh e outros [44] usando métodos de polarização potenciodinâmica, investigaram a passivação anódica do metal em soluções de Na_2CO_3, NaOH e $Na_2B_4O_7.10H_2O$. Relataram que o mecanismo se divide, basicamente, em dois estágios que envolvem a formação inicial de SnO na parte externa do filme e $SnO.2H_2O$ na parte adjacente à superfície do metal (mediante observação da superfície por difração eletrônica, EDS). Posteriormente, o SnO é oxidado a $Sn(OH)_4$. O filme de $Sn(OH)_4$ permanece estável até potenciais próximos do desprendimento de oxigênio, onde ocorre a quebra do filme com formação de ácido metaestânico.

Jongkind [45] estudando o comportamento do estanho em meio alcalino sugeriu que a dissolução, formando $HSnO_2^-$ em baixos potenciais, ocorreria via formação de filme de Sn(II), enquanto em potenciais elevados ocorreria

formação de filme de Sn(IV) e posterior dissolução do mesmo. O autor propõe um mecanismo de dissolução semelhante ao proposto por Shah e Davies [42] para a primeira etapa e sugere um mecanismo análogo para a segunda passivação.

Hampson e Spencer [46], utilizando solução de KOH 7 mol L^{-1} e com emprego de polarização galvanostática, concluíram que a primeira passivação é conseqüência de duas reações sucessivas: formação de $Sn(OH)_2$ seguida de formação de $HSnO_2^-$. A passivação secundária é resultado da transição Sn(II)-Sn(IV) com formação de um filme de SnO_2, proveniente da oxidação do SnO, que acontece quando uma concentração crítica das espécies de Sn(II) é atingida. Medidas por difração eletrônica da superfície mostraram a presença de um filme misto, o exterior amorfo e, possivelmente, composto por $5SnO.2H_2O$ e um filme interno aderente e cristalino de SnO_2. Os autores observaram oscilações de corrente e sugeriram um mecanismo envolvendo formação de $Sn(OH)_2$ ou SnO seguida de uma reação química para formar $HSnO_2^-$.

A presença de estanito, como produto da dissociação, é confirmada por outros autores em NaOH [47]. Estes relatam que a densidade de corrente na qual a passivação é atingida galvanostaticamente aumenta com o aumento da concentração de NaOH.

Stirrup e Hampson [48] indicaram no seu trabalho, empregando soluções de NaOH (pH de 12 a 14), que a passivação primária é decorrente do mecanismo de dissolução-precipitação, envolvendo o bloqueio do eletrodo por espécies de Sn(II). Na passivação secundária ocorre a oxidação direta do Sn° para o Sn(IV) simultaneamente com a oxidação do Sn(II). Os autores interpretam a natureza do filme como sendo um filme passivante de natureza dupla, constituído por um filme contínuo de SnO_2 interno, e um filme externo não contínuo de SnO ou $Sn(OH)_2$. Os autores [49] usaram eletrodo de disco rotativo e técnicas de impedância para determinar parâmetros cinéticos. Os resultados obtidos, dentre eles a determinação do coeficiente de Tafel de 57 mV por década, foram compatíveis com o mecanismo que envolve formação de

estanito por reação química em solução após a transferência da carga. O mecanismo proposto está de acordo com a ordem de reação igual a 2 encontrada e com a proposta de Shah e Davies [42].

A composição e a estrutura dos filmes formados na superfície do eletrodo têm sido alvo de estudos de vários autores. Ansell e outros [50] examinaram filmes de óxido, crescidos potenciostaticamente em solução de NaOH 0,5 mol L^{-1}, empregando espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). Os resultados mostraram a presença de SnO e $Sn(OH)_2$ na região pré-passiva e, na região passiva espécies de óxidos e hidróxidos de Sn(II) e Sn(IV). Em valores mais positivos de potencial, SnO_2 e $Sn(OH)_4$ foram identificados. Com o aumento do potencial, a espessura aumenta, assim como a relação Sn(IV)/Sn(II) e a corrente diminui devido às propriedades protetoras do filme. A espessura dos filmes foi avaliada entre 20 e 86 Å dependendo da região de potencial. Existe boa correlação com os dados eletroquímicos.

O trabalho de Dickinson e Lofti [51] surgiu como conseqüência da falta de consenso referente à natureza da espécie solúvel de Sn(II) em meio alcalino. Os autores reportaram valores de coeficiente de Tafel da ordem de 30 mV/década em solução de 0,1 e 2 mol L^{-1} de NaOH, empregando técnica de eletrodo de disco rotativo e impedância eletroquímica. A partir do valor do coeficiente de Tafel e da ordem de reação postularam um mecanismo de formação de filme e dissolução que envolve a presença de $Sn(OH)_3^-$. Num estudo posterior [52], empregando eletrodo de disco rotativo em soluções onde haviam adicionado espécies de Sn(II) à solução de NaOH, realizaram medidas de potenciometria. A interpretação que melhor explica os resultados obtidos confirma que a espécie tem a fórmula $Sn(OH)_3^-$.

A dissolução de estanho em meio alcalino de fosfato de sódio (0,2 mol L^{-1}, pH = 12,5) foi investigada [53] usando ensaios potenciodinâmicos com eletrodo de disco-anel rotativos. Os resultados mostraram que tanto na primeira passivação quanto na segunda se formam espécies solúveis. Quando o limite de solubilidade é atingido, forma-se filme de $Sn(OH)_2$ ou SnO. Há evidências que na segunda etapa não só espécies de Sn(IV) são formadas,

diretamente do metal ou a partir de espécies de Sn(II), mas também espécies de Sn(II). Entretanto, estas espécies permanecem por um intervalo curto de tempo, sendo rapidamente oxidadas.

Técnicas potenciostáticas em meio KOH e K_2CO_3 com concentração entre 0,1 e 0,5 mol L^{-1}, foram usadas para estudar a polarização anódica e comparar o comportamento de estanho com ligas com níquel e níquel [54]. O efeito da adição de Cl^-, Br^- e I^- no comportamento anódico também foi investigado. A densidade de corrente crítica aumentou com o aumento da alcalinidade para o estanho puro. A presença dos ânions mostrou que o valor da densidade de corrente diminui em ambas as soluções. Os resultados obtidos no meio de KOH sugerem adsorção dos ânions. Se sugere também que o Cl^- começa a ser agressivo quando a relação entre Cl^-/OH^- excede determinado valor. Quando foram adicionados os ânions halogênios à solução de K_2CO_3 0,1 mol L^{-1} (pH = 11,3), os efeitos foram semelhantes, porém para 0,1 M de Cl^- e Br^-, ocorre ruptura da passivação, associada com pites.

Muralidharan e colaboradores [55] realizaram ensaios empregando voltametria cíclica em soluções de NaOH no intervalo de 1 a 10 mol L^{-1}. Diferenças no perfil anódico foram evidenciadas para velocidades extremas de varredura. As oscilações de corrente que se manifestaram na região de potencial de formação de $Sn(OH)_2$ e de $Sn(OH)_4$, foram atribuídas à natureza não estequiométrica do filme. O primeiro processo anódico foi descrito pela formação de filme segundo o modelo de controle por resistência nos poros do filme [72,118].

O estudo do estanho no meio KOH 1 mol L^{-1} usando fotoeletroquímica [56] evidenciou a presença de dois filmes de espécies oxo-hidroxo, estáveis em diferentes regiões de potencial e com conteúdo de hidróxido decrescente conforme aumenta o valor do potencial. O primeiro filme de espécies oxo-hidroxo, estável em regiões menos positivas de potencial pode ser transformado por iluminação intensa. Entretanto, o segundo filme contendo espécies oxo-hidroxo mostrou-se estável sob iluminação.

O objetivo do trabalho de Abd El-Rehim e colaboradores [57] foi esclarecer a dissolução anódica e a passivação analisando a influência da presença de Cl^-, Br^- e I^-. Foram usadas técnicas: potenciodinâmicas, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X em meio de Na_2CO_3 entre 0.01 e 1,0 mol L^{-1}, com valores de pH entre 11 e 12. Foi determinado que as reações anódicas ocorrem com participação de um processo difusional. As adições de Cl^-, Br^- e I^- aumentam a dissolução anódica do estanho, ocorrendo corrosão por pites.

Hurlen [58] focaliza o comportamento do estanho passivo mediante polarizações quase estacionárias, incluindo medidas de capacitância e determinação da espessura do filme formado em solução de fosfato, pH = 9,5. O autor propõe que a transferência de carga na interface metal-óxido inclui uma transferência de íon proveniente de sítios específicos da superfície do metal, seguida de uma transferência de elétrons.

O efeito dos ânions dicromato, cromato, molibdato, nitrito e nitrato na corrosão por pite causada por cloreto foi estudada [59] em várias soluções abrangendo uma região de pH que coincide com o que classificamos de alcalino, levemente alcalino e quase neutro. As soluções de trabalho foram Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$ e Na_2SO_4 com adição de NaCl. Os resultados mostram o efeito inibidor dos ânions dicromato, cromato, molibdato, o baixo efeito do nitrito e o aumento da corrosão por pites produzido pela presença de nitrato. Segundo a natureza do ânion considerado o mecanismo de ação é diferente, sendo para alguns o bloqueio dos poros dos filmes passivantes e para outros adsorção e formação de camada protetora.

Trabalhos realizados em meio neutro

O estudo mais antigo, realizado em meio neutro é o de Hoar em 1937 [60]. Hoar deduziu a partir do comportamento observado das curvas potencial-tempo em meio KCl, que a reparação do filme ocorria como resultado da formação de óxidos nos poros. Entretanto, quando as áreas anódicas localizadas na base dos poros estavam suficientemente polarizadas devido à

deficiência de OH^-, produzia-se uma quantidade de espécies solúveis de Sn(II) capaz de produzir a ruptura do filme. A influência de diferentes ânions se viu refletida no ruptura ou não do filme.

Britton e Michael [61] estudaram a corrosão do estanho em soluções diluídas de cloreto. Variando o pré-tratamento da superfície e adicionando inibidores à solução, os autores concluíram que o estanho começa a dissolver, somente quando o pH é suficientemente alto para hidrolisar o SnO_2 presente na superfície do metal. O valor do pH mínimo depende de vários fatores: a presença de haletos favorece a passivação, enquanto que os sulfetos estimulam a corrosão, confirmando os resultados de Hoar [60].

Os estudos de Do Duc e Tissot [62] tem como objetivo a determinação da natureza química e da estabilidade do filme passivo em meio tampão de fosfato, pH = 6,7. Foram empregadas técnicas potenciodinâmicas, pulsos potenciostáticos e galvanostáticos e espectroscopia fotoeletrônica de raios X. A partir dos ensaios potenciodinâmicos foi observado o deslocamento do pico de redução com a carga anódica (relacionada com quantidade de óxido formado, também evidenciado em ensaios de pulsos galvanostáticos). Foi verificada a presença de dissolução em potenciais relativamente baixos, enquanto em potenciais mais elevados, foram observados processos de nucleação e crescimento de filme. Mediante análise química foi observada a presença de fósforo no filme, sugerindo um filme misto de óxido de estanho e fosfato. No mesmo meio, os autores [63] caracterizaram as reações de dissolução que ocorrem antes da passivação empregando disco rotativo e disco-anel rotativos. Foi observado que no decorrer da reação anódica no disco, aparece uma corrente catódica no anel, resultado da redução de espécies solúveis produzidas no disco, neste caso um complexo, $SnOH^+$.

Trabalhos realizados em um amplo intervalo de pH

Há trabalhos na literatura que apresentam estudos em um amplo intervalo de pH. Assim, House e Kelsall [64] motivados pela ausência de informação de um número importante de espécies de estanho não

consideradas nos diagramas de Pourbaix [15] e pela importância dos diagramas E-pH na interpretação de processos de corrosão, eletrodeposição e hidrometalurgia, construíram diagramas do sistema Sn/H_2O, incluindo espécies hidroxo mono e polinucleares. A construção, baseada em dados de energia livre padrão para as reações consideradas, foi também estendida ao sistema Sn/H_2O-Cl.

Kim e Sukhotin [65] traçaram um paralelismo entre as condições de passivação do metal em diversos meios. Os autores determinaram, sistematicamente, os potenciais característicos de transição entre o estado passivo e o estado ativo em soluções de sulfato, perclorato, nitrato, acetato e fosfato, variando o pH de 0 a 13. Dos dados obtidos de curvas de polarização potenciodinâmicas, os autores concluíram que os potenciais característicos apresentam pequena variação com a natureza do ânion, sendo de fato, representativos (ou característicos) do sistema Sn-H_2O. A determinação do potencial de corrosão nas soluções de trabalho, revelou a ocorrência da formação de pites em meio de sulfato, perclorato e nitrato. Com os valores experimentais obtidos no trabalho anterior, diagramas E-pH foram construídos e comparados [66].

Ammar e outros [67] mostraram que a formação de óxidos na superfície do estanho, segue a mesma cinética dos metais válvula para todo o intervalo de pH. Os meios empregados foram soluções tampão cobrindo intervalo de pH entre 4,2 e 12,06. A eficiência de crescimento foi maior entre pH 4 e 10, e diminui como conseqüência da aumento da solubilidade do filme, para $pH > 12$.

Abd El-Rehim e outros [68] investigaram o comportamento eletroquímico do estanho em meio Na_2SO_4, no intervalo de pH de 3,0 a 11,0 utilizando a voltametria cíclica. Os voltamogramas obtidos apresentam dois picos anódicos anteriores à corrosão por pite. O primeiro pico foi associado à formação de $Sn(OH)_2$ e/ou SnO, e o segundo pico de corrente à formação de $Sn(OH)_4$ e/ou SnO_2. Os autores sugerem que o início da corrosão por pite ocorre pela adsorção competitiva entre os ânios sulfato e as espécies passivantes,

presentes na superfície do eletrodo. O potencial crítico para início da corrosão por pites depende da concentração de sulfato, do pH e da velocidade de varredura.

A cinética da dissolução do estanho e sua amálgama em solução de $NaClO_4$ 1 mol L^{-1}, no intervalo de pH de 4,5 a 9,5, com a adição de diferentes concentrações de pirofosfato de sódio foi estudada por Kondrat'ev e outros [69]. Técnicas de polarografia, potenciodinâmicas, disco-anel rotativo e cronopotenciometria foram usadas e os resultados obtidos indicam que o processo de oxidação tanto do estanho puro quanto da amálgama, divide-se em duas etapas. Da primeira participam hidroxocomplexos de Sn(II) adsorvidos. A segunda etapa de passivação dependeria da concentração de pirofosfato e apresenta controle difusional. Foi sugerida nesta etapa a formação das espécies $SnP_2O_7^{2-}$.

Mais recentemente, o trabalho de Moina e Ybarra [70] mostrou os estudos das características eletrônicas, estruturais e morfológicas das camadas de filme passivante formadas anodicamente no intervalo de pH de 7 a 14. Medidas de espectroscopia de fotocorrente revelaram o comportamento semicondutor de tipo n para os filmes.

Trabalhos realizados em meio levemente alcalino

Os estudos em meio levemente alcalino, assim como os realizados em meio neutro, apresentam uma motivação teórica significativa para o estudo de formação de filmes passivantes. O fato dos filmes apresentarem valores baixos de solubilidade nesse intervalo de pH permite este tipo de abordagem. Este grupo é apresentado em último lugar por serem considerados trabalhos que evidenciam maiores semelhanças com o presente trabalho.

Os trabalhos em meio levemente alcalino foram classificados da acordo com o eletrólito empregado. Em primeiro lugar, como conseqüência do grande número de artigos encontrados, são apresentados os relativos ao meio borato.

Vértes e outros [71] motivados pela falta de informação referente ao comportamento diferente do estanho em solução de borato se comparado com

o comportamento em NaOH e Na_2CO_3, realizaram estudos em meio de tampão borato, pH = 8,5. Foram empregadas técnicas potenciodinâmicas (porém não é estabelecida a velocidade de varredura no artigo), polarização anódica e espectroscopia Mössbauer ex-situ. Os objetivos propostos constavam da determinação da natureza química, da espessura e da estabilidade do filme passivante em borato. Foi determinado que os filmes formados anodicamente são resistentes ao ataque do eletrólito no intervalo de potenciais entre -0,5 e 1,1 V. Existe evidência que sugere dissolução em baixas velocidades no decorrer da polarização. A espécie predominante presente no filme é óxido de estanho tetravalente e não é possível distinguir entre SnO_2 e as formas hidratadas. Não há dados conclusivos de que espécies de Sn(II) não existam no filme. A espessura determinada entre 0,8 e 2,5 nm depende do potencial aplicado (para tempos de aplicação entre 30 e 60 min).

Kapusta e Hackerman realizaram estudos amplos do sistema Sn/solução tampão de borato. No primeiro trabalho [17], os autores discutiram a cinética de crescimento dos filmes em condições potenciodinâmicas, potenciostáticas e galvanostáticas. Em condições potenciodinâmicas, os primeiros estágios da passivação foram interpretados em termos do modelo de controle pela resistência nos poros do filme [72]. Dois diferentes tipos de filmes são mencionados, dependendo do potencial de formação. Sugere-se que as propriedades eletrônicas são diferentes para os dois tipos de filme. Assim, as propriedades eletrônicas foram investigadas em trabalho posterior [73] usando medidas de capacitância com corrente alternada. Embora os filmes apresentem natureza amorfa e características de não-estequiometria, evidentes no estudo anterior [17], a teoria de bandas foi aplicada com sucesso para descrever o comportamento dos mesmos. Entretanto, algumas aproximações foram necessárias. Por outro lado, o método experimental utilizado não resultou adequado para o estudo de filmes espessos, crescidos potenciostaticamente em valores de potencial muito elevados. Nesses casos, a presença de trincas contribuiu de forma negativa nos resultados. As propriedades semicondutoras dos filmes formados em condições

galvanostáticas e potenciostáticas foi avaliada usando medidas fotoeletroquímicas [74]. O comportamento dos filmes passivantes formados galvanostaticamente mostra que as propriedades semicondutoras podem ser atribuídas à presença de espécies de Sn(IV). O excesso de átomos de estanho, presentes em todo o intervalo de crescimento, é o responsável pelo caráter não-estequiométrico dos filmes e por suas propriedades de tipo-n. Os filmes formados em condições potenciostáticas apresentam comportamento semelhante, de caráter n. A natureza indireta ou assistida por fônons das transições eletrônicas foi estabelecida. A impossibilidade de realizar medidas de concentração de doadores [73], devido à dispersão das medidas de capacitância, assim como de potencial de banda proibida [74], como conseqüência da natureza indireta da transição eletrônica, encaminhou o trabalho em outra direção. Tendo em conta que a cinética de transferência de carga através dos filmes reflete as propriedades semicondutoras, estudos relativos a esse tópico foram conduzidos em novo trabalho [75]. A cinética do par redox $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ foi relatada [75] para filmes de diferentes espessuras crescidos em meio borato num amplo intervalo de pH. Os resultados mostraram que as propriedades semicondutoras apresentam as mesmas características para os filmes, independentemente da espessura. As diferenças de comportamento observadas para filmes finos e espessos seriam conseqüência unicamente da presença de imperfeições nos filmes espessos.

Varsányi e outros [76] usando medidas de voltametria cíclica com velocidades elevadas de varredura e espectroscopia Mössbauer *in situ* caracterizaram a natureza dos filmes passivantes em tampão de borato. Concluíram que os filmes formados em potenciais mais negativos possuem natureza dupla e são constituídos principalmente de $Sn(OH)_2$ e $Sn(OH)_4$. Em potenciais mais positivos, a camada passivante consiste em óxido ou hidróxido de Sn(IV).

A natureza dupla dos filmes formados potenciodinamicamente em meio tampão de borato foi colocada em evidência pelo trabalho de Metikoš-Huković e outros [77]. As características de cada tipo de filme foram estudadas

empregando medidas de capacitância e fotopotencial. O filme interno, mais homogêneo, apresenta comportamento semicondutor de tipo-n. As mudanças das propriedades eletrônicas em função da espessura da camada externa, limitam o uso dos modelos eletrônicos empregados para interpretar o comportamento da camada interna. A natureza da camada externa foi interpretada como uma combinação de óxidos/hidróxidos de Sn(IV), com razão variável dependendo do valor do potencial.

Técnicas potenciodinâmicas e galvanostáticas foram usadas para analisar a formação e o crescimento de filmes passivantes em meio tampão de borato [78]. Os resultados da voltametria indicam a presença de um mecanismo de dissolução-precipitação para a primeira passivação. A formação do filme e sua redução são controladas pela resistência nos poros do filme [74,118]. Por outro lado, resultados referentes às medidas galvanostáticas apoiam a interpretação do crescimento de filme resultante da condução iônica controlada pelo alto campo elétrico através do filme. Esse tipo de abordagem, aproveitando as semelhanças de comportamento com os metais válvula, já tinha sido utilizada por Kapusta e Hackerman [17] e por Bojinov e outros [40,41] em meio de ácido sulfúrico.

A determinação da natureza química do filme passivante, assim como a influência da presença de haletos na passivação é o objetivo do trabalho de Refaey [79]. São usadas técnicas potenciodinâmicas, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X em $Na_2B_4O_7$ com pH entre 8,35 e 9. Os dados de difração são consistentes com a interpretação da natureza dupla do filme. Os íons agressivos adicionados confirmam a presença de corrosão por pites.

O meio $NaClO_4$ num intervalo de pH que cobre da neutralidade até a leve alcalinidade, foi proposto para estudar os filmes passivantes [80,81]. Medidas de voltametria cíclica permitiram concluir que os filmes passivantes diferem segundo a região de potenciais atingida durante a varredura. O modelo de passivação proposto por D`Alkaine [82] foi aplicado à redução de Sn(II) a Sn e de Sn(IV) a Sn(II) e permitiu obter parâmetros tais como

densidade de corrente de troca e coeficiente de transferência na interface metal/filme.

Três trabalhos são encontrados na literatura que empregam ânions bicarbonato na composição do eletrólito [7,83,84].

O trabalho de Drogowska e outros [7], apresentou como objetivos estabelecer o mecanismo dos processos anódicos de dissolução e passivação e analisar a influência dos ânions carbonato e bicarbonato na corrosão e passivação do estanho. Foram empregadas técnicas potenciostáticas, cronoamperométricas e potenciodinâmicas com eletrodo de disco rotativo, em meio $NaHCO_3$, com concentração entre 0,1 e 1,0 mol L^{-1}, pH = 8. Três regiões de potencial foram observadas em ordem crescente de potenciais. Em primeiro lugar, a região de dissolução ativa, onde a etapa determinante da velocidade é a difusão de espécies iônicas em solução que foram geradas no metal. A seguir, a região de dissolução-precipitação, que pode ser explicada mediante dois processos, o primeiro de dissolução por controle misto, seguida de precipitação de óxidos/hidróxidos ou hidroxi-carbonatos. Por último, a região de passivação, processo que ocorre em estado sólido, principalmente atribuído à formação de SnO_2. O filme formado em valores de potencial menores que um determinado valor sofre da influência dos íons agressivos bicarbonato e carbonato, que causam a dissolução química dos produtos de oxidação. Para o primeiro pico anódico foi determinado que o CO_3^{-2} é o íon que controla a difusão.

Os mesmos autores estabeleceram a influência dos ânions cloreto na dissolução do metal em meio bicarbonato e também em fosfato [83]. Foi observado que tanto o bicarbonato quanto o fosfato inibiram a ação do cloreto.

Medidas combinadas de voltametria e cronoamperometria foram empregadas com o intuito de estudar os processos de eletrorredução de superfícies formadas em soluções de carbonato-bicarbonato [84]. As camadas correspondentes à passivação primária, mostraram redução via processos de nucleação. Os filmes passivantes formados em potenciais mais elevados estão associados a uma estrutura de bi-camada e a redução pode ser avaliada em

termos de processos de nucleação. A influência da anodização no comportamento catódico foi discutida empregando modelos de nucleação.

Como pode ser observado, a revisão bibliográfica embora completa já que apresenta artigos a partir da década de 30 e abrange a totalidade dos meios, não pretendeu oferecer uma análise crítica de cada trabalho. Entretanto, uma análise mais detalhada da vários artigos, baseada na comparação com o presente trabalho será apresentada no decorrer do texto.

Parte experimental

Parte experimental

Equipamento eletroquímico

Para as medidas eletroquímicas foi empregado um sistema constituído por um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB (PGSTAT20) interfaceado com um computador. Para medidas usando eletrodo rotativo foi empregado o sistema de disco-anel EG&G/modelo 636.

Célula eletroquímica e acessórios

Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi empregada para os ensaios. O corpo principal da célula, constituído de um copo de vidro de 100 ml de capacidade era munido de uma tampa de borracha de silicone com orifícios para adaptação dos diversos componentes da célula. O corpo da célula apresentava uma camisa de termostatização.

Os componentes de vidro eram:

Compartimento do eletrodo auxiliar: um tubo de vidro pyrex de 1 cm de diâmetro, com uma das extremidades fechada por uma placa de vidro sinterizado de porosidade média, com a finalidade de evitar que produtos formados no eletrodo auxiliar pudessem contaminar o eletrólito em estudo.

Compartimento de eletrodo de referência: um tubo de vidro Pyrex de 1,8 cm de diâmetro cuja extremidade inferior terminava em capilar. O capilar (capilar de Luggin-Haber), tinha por finalidade diminuir a resistência entre a ponta do capilar e o eletrodo. Na parte superior deste compartimento mergulhava-se o eletrodo de referência.

Entrada de nitrogênio: tubo de borbulhamento de nitrogênio com torneira de saída dupla para borbulhar a solução e manter uma atmosfera de nitrogênio sobre a solução.

Para controle de temperatura a célula era mantida num banho termostático.

Eletrodos

Eletrodo de trabalho de estanho (ver capítulo Descrição e construção dos eletrodos).

Eletrodo auxiliar: eletrodo de platina platinizada.

Eletrodo de referência: eletrodo de Ag/AgCl comercial. Foi escolhido por apresentar boa estabilidade na faixa de pH empregada [85]. Todos os valores de potencial apresentados neste trabalho referem-se ao eletrodo Ag/AgCl em KCl saturado.

Descrição e construção dos eletrodos de estanho

Os eletrodos de trabalho consistiram em disco de estanho de diâmetro geométrico 0,25 cm ou de um fio do mesmo metal de diâmetro geométrico 0,1 cm. Dois métodos de construção dos eletrodos foram empregados, um deles empregando o metal fundido e outro usando fio do metal. No primeiro caso (eletrodo A) o metal granulado era fundido em um tubo Pyrex, de diâmetro interno de 0,25 cm. Após resfriado era retirado do tubo, soldado a um contato elétrico de cobre e colocado em um molde cilíndrico de borracha de diâmetro interno de 0,8 cm. O molde era, então, preenchido com resina poliéster pré-catalisada. Após a polimerização retirava-se o conjunto do molde. O acabamento final consistia em recobrir o fio de cobre com um tubo de vidro bloqueando o encaixe com resina para evitar a entrada do eletrólito. Adotou-se para estes eletrodos, a configuração vertical da superfície de estanho para evitar acúmulo de gases. No caso de fio de estanho o eletrodo (eletrodo B) era montado empregando o mesmo procedimento anterior, porém não era necessário fundir o metal. Os eletrodos de trabalho de disco adaptados à haste do eletrodo rotativo do sistema disco-anel EG&G/modelo 636, foram construídos a partir de um cilindro de estanho obtido por fusão e embutidos em Teflon. O disco apresentou um diâmetro de 0,5 cm (eletrodo C).

Reagentes

Água

A água empregada no preparo das soluções foi destilada num destilador de vidro e posteriormente tratada com um purificador Millipore (modelo milliQ-académic).

Bicarbonato de sódio

O bicarbonato de sódio era de procedência Merck. As soluções de bicarbonato de sódio 0,5 M, de pH = 8,6, foram preparadas com a água tratada segundo foi mencionado no item anterior.

Outros reagentes

O estanho granulado (99,94 %) empregado era de procedência Berzog (sendo as impurezas: 0,02 % de Sb, 0,005 % de Fe, 0,005 % de Pb, 0,004 % de Bi, 0,002 % de Zn, 0,001 % de Cu), enquanto o fio de estanho (99,999 %) era da Aldrich. O nitrogênio empregado era de elevada pureza da White Martins, tipo SS. Todos os demais reagentes eram de elevado grau de pureza.

Pré-tratamento

O estado superficial de eletrodos sólidos influencia os processos eletroquímicos, por conseguinte, a reprodutibilidade dos ensaios eletroquímicos depende do pré-tratamento dado à superfície do metal. O pré-tratamento foi dividido em duas etapas, uma envolve procedimentos mecânicos e a outra, eletroquímicos. O critério empregado para a escolha do pré-tratamento será apresentado e discutido no capítulo Resultados e discussão.

Etapa do pré-tratamento que envolve procedimentos mecânicos

A etapa mecânica constava de polimento durante 90 s com lixa de carbeto de silício, granulometria 600. As deformações plásticas, que surgem em toda a superfície e o aumento da temperatura causado pela aplicação da

pressão de trabalho, foram minimizados usando-se continuamente água como lubrificante-trocador de calor e pressionando o menos possível a amostra. O eletrodo era lavado com água purificada após o polimento.

Etapa do pré-tratamento que envolve procedimentos eletroquímicos

Era realizada na etapa posterior à etapa mecânica. O eletrodo era imerso na solução de trabalho e polarizado negativamente no potencial de -1,8 V por um período de 60 s.

Rotina

Após a realização da etapa mecânica do pré-tratamento, o eletrodo era colocado na célula eletroquímica, contendo cerca de 50 ml de solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol L^{-1}. Montada a célula, iniciava-se o borbulhamento de nitrogênio na solução para desarear a mesma. Após desareada a solução e alcançado o equilíbrio térmico (25 $\pm$ 1) °C, o eletrodo era sujeito à etapa eletroquímica do pré-tratamento.

Como controle das condições experimentais registrava-se freqüentemente um voltamograma e comparava-se com o perfil potenciodinâmico I/E considerado como padrão. Os ensaios com a finalidade de descrever qualitativamente o comportamento eletroquímico do metal foram repetidos pelo menos três vezes. Já os ensaios realizados com finalidade de obtenção de dados quantitativos foram repetidos na ordem de uma dezena de vezes.

Critério usado para a escolha do pré-tratamento

Particularidades da superfície de eletrodos sólidos (índices cristalográficos de fases cristalinas, orientação, "acidentes" morfológicos, etc.) influenciam de forma preponderante os processos eletroquímicos. Por conseguinte, a reprodutibilidade dos ensaios eletroquímicos depende do tratamento aplicado à superfície do metal.

Para estabelecer o pré-tratamento mais adequado foi elaborado um critério a partir da análise dos seguintes pontos: (i) objetivo a ser atingido com a

aplicação do pré-tratamento. (ii) tipo de pré-tratamento a ser aplicado, neste ponto se referindo à escolha das características das operações envolvidas. (iii) determinação do método para avaliar e comparar as diferentes operações propostas.

(i) Objetivos: a obtenção de uma superfície que reproduza estatisticamente as heterogeneidades foi o objetivo procurado ao empregar o pré-tratamento. Dessa forma as superfícies obtidas vão gerar dados experimentais reprodutíveis.

(ii) Pré-tratamento: com o intuito de uniformizar o tipo de defeitos presentes na superfície e de retirar o óxido formado pela exposição ao ar, tendo em conta os diferentes procedimentos usados para construção dos eletrodos (fusão ou não do metal, segundo a apresentação do estanho usado), considerou-se uma operação envolvendo procedimentos mecânicos. Como a realização do procedimento mecânico realizado ao ar levaria à formação de óxidos na superfície do eletrodo, a combinação com um procedimento eletroquímico posterior (catodização neste caso) foi também considerada. A catodização na região de desprendimento de hidrogênio teve como objetivo retirar o óxido formado, por redução ou por desprendimento mecânico. Além disto, a formação espontânea de óxidos no momento da imersão do eletrodo na solução, poderia ser evitada com a aplicação da etapa de catodização.

(iii) Avaliação: os diferentes procedimentos testados tanto mecânicos quanto eletroquímicos eram avaliados e comparados com o objetivo de estabelecer o pré-tratamento adequado. Com esse objetivo a rotina estabelecida compreendeu várias etapas: a) exame da superfície com microscópio metalográfico e emprego de medidas eletroquímicas. Assim, após a aplicação dos procedimentos mecânicos a ser testados, a superfície era examinada empregando microscópio metalográfico. Após o exame visual, o eletrodo era introduzido na célula onde era aplicado um potencial de catodização fixado em -1,8 V durante 60 s. Esta etapa de catodização procura representar a etapa eletroquímica do pré-tratamento, porém a determinação das condições e dos parâmetros envolvidos nessa etapa só seria realizada posteriormente à avaliação e determinação da etapa mecânica. O valor do potencial foi fixado

tendo somente como critério sua localização dentro da região de desprendimento de hidrogênio. O valor ótimo de potencial assim como a duração da catodização só seriam escolhidos em etapa posterior. A seguir, era efetuado um voltamograma com velocidade de 0,2 V s^{-1} entre os limites de potencial inferior de -1,8 e o superior de 1,0 V. A reprodutibilidade, definição dos perfis dos voltamogramas obtidos e a altura dos picos de corrente foram determinadas e comparadas para todos os procedimentos mecânicos realizados. Esses três itens foram usados como critério para escolher o procedimento mecânico mais adequado. Para determinar o potencial e o tempo de catodização, (os dois parâmetros considerados no procedimento eletroquímico do pré-tratamento) foram feitas varreduras de potencial. A rotina foi composta da aplicação da etapa mecânica do pré-tratamento (escolhida segundo critério citado anteriormente) seguida do procedimento eletroquímico a ser testado (catodização num determinado potencial durante um período de tempo). A comparação baseou-se na observação dos voltamogramas obtidos ao realizar uma varredura cíclica a 0,2 V s^{-1} até 1,0 V.

Procedimentos mecânicos ensaiados

Nos procedimentos mecânicos foram empregados lixa d'água de carbeto de silício, granulometria 200 e 600, e suspensão de alumina 0,3 μm. As seguintes seqüências foram testadas:

(i) Polimento com lixa d'água 200, 600 e suspensão de alumina.

(ii) Polimento com lixa d'água 600 e suspensão de alumina.

(iii) Polimento com lixa d'água 200 e 600.

(iv) Polimento com lixa d'água 600.

As marcas provocadas na superfície do metal quando empregada a lixa d`água 200 eram profundas e não podiam ser amenizadas totalmente mediante polimento com lixas de granulometria menor. Essas marcas levavam à obtenção de valores de área real diferentes, causando diferenças nas cargas das curvas potenciodinâmicas. Este fato motivou o descarte dos procedimentos que empregavam lixa com essa granulometria.

O emprego de alumina não resultou em melhoria da reprodutibilidade, definição ou aumento da altura dos picos de corrente dos voltamogramas. Além disto, é conhecida a possibilidade de que os grãos de abrasivo penetrem na superfície da amostra, quando estão envolvidos metais moles como no caso do estanho. Estas incrustações são conhecidas como "caudas de cometa" [86].

Finalmente, por se ter obtido perfis voltamétricos reprodutíveis e com picos bem definidos optou-se pelo uso de lixa 600, simplesmente.

Os perfis voltamétricos obtidos apresentaram boa definição, o que de fato não ocorre sempre depois de um tratamento mecânico. Por exemplo, Kapusta e Hackerman [17] atribuem a falta de definição dos picos de corrente à presença de uma camada delgada de metal mecanicamente deformada. Minimizou-se esta possibilidade empregando-se continuamente água como lubrificante e deslizando levemente a amostra, evitando pressionar a mesma. As curvas obtidas se apresentaram bem definidas, ao contrário das obtidas pelos citados autores.

Procedimentos eletroquímicos ensaiados

Depois de ter-se escolhido a etapa mecânica do pré-tratamento, realizaram-se ensaios para determinar o potencial e o tempo de catodização, parâmetros considerados na etapa eletroquímica do pré-tratamento.

Numa primeira série de experimentos o tempo de catodização era fixado em 60 s enquanto dois valores do potencial de catodização (-1,4 e -1,8 V) localizados nos extremos da região de interesse, eram testados.

Os valores de corrente dos principais picos dos voltamogramas (picos A1 e A2 de oxidação e pico C1 de redução, ver Fig. 1) obtidos após catodização realizada em -1,4 e -1,8 V apresentaram boa reprodutibilidade, porém os valores dos máximos de corrente eram diferentes. Para os voltamogramas obtidos após catodização em -1,8 V os valores de corrente eram 10 % maiores. A escolha do potencial em -1,8 V objetiva a obtenção de valores maiores de corrente nos picos A1 e A2.

Este resultado confirmou que um potencial mais negativo garante uma superfície mais livre de óxidos, como conseqüência de uma redução mais eficiente dos óxidos ou do arraste mecânico pelo hidrogênio desprendido.

Para determinar o tempo de catodização as correntes do maior pico de oxidação (A1) foram medidas no voltamograma obtido após polarizar em -1,8 V por diferentes períodos de tempo. Para tempos compreendidos no intervalo de 20 a 120 s, o pico A1 apresenta um valor de corrente constante que corresponde ao máximo valor. A diminuição do valor da corrente de pico assim como uma pobre reprodutibilidade para tempos maiores de 120 s, pode ser atribuida à presença de bolhas de hidrogênio na superfície. Como conseqüência, o tempo de catodização escolhido foi de 60 segundos, valor intermediário na região de valores constantes de corrente.

Resultados e discussão

Resultados e discussão

Estudos preliminares do comportamento eletroquímico

No diagrama de Pourbaix para o estanho [15] observa-se que em valores negativos de potencial o metal se apassiva num intervalo de pH próximo a 7. Devido à natureza anfótera do metal, a solubilidade dos óxidos de estanho apresenta um mínimo (aproximadamente num valor de pH de 8,5) com o conseqüente aumento da resistência à corrosão.

A Fig. 1, que apresenta um voltamograma do estanho no meio bicarbonato, é semelhante aos perfis potenciodinâmicos encontrados na literatura para o mesmo intervalo de valores de pH [17,71,76,77,83,84] no que se refere à localização de alguns picos de corrente. O pré-tratamento do eletrodo, proposto no presente trabalho, possibilita o registro de picos não relatados anteriormente na literatura. De qualquer forma, é problemático correlacionar dados de diferente proveniência quando as condições de trabalho não são as mesmas. Kapusta e Hackerman [17,74] relatam que a composição e espessura dos filmes passivantes de estanho dependem fortemente das condições experimentais.

No perfil potenciodinâmico registrado para $v = 0,2\ V\ s^{-1}$, entre os limites catódico $E\lambda c = -1,8$ V e anódico $E\lambda a = 1,0$ V observam-se regiões de potencial bem definidas, que foram assinaladas por I, II, III, IV e V na Fig. 1. O voltagrama mostra que o desprendimento de hidrogênio ocorre em potenciais mais negativos que -1,4 V. Nas condições em que se realizou a curva potenciodinâmica não foi possível observar desprendimento de oxigênio, pois este processo ocorre em potenciais maiores que 1,7 V neste sistema.

A região I compreende valores de potencial menores que os envolvidos nos principais processos de oxidação e é uma região que praticamente não tem merecido discussão na literatura. Porém, é uma região muito sensível ao pré-tratamento realizado, havendo sido constatadas mudanças do perfil padrão (denominou-se padrão aquele ensaio realizado nas condições de rotina

mencionadas na parte experimental) dependendo do procedimento aplicado ao eletrodo. As mudanças observadas serão relatadas no decorrer do trabalho.

A região II evidencia dois picos de corrente anódica, assinalados por A1 e A2. A presença de dois picos de corrente indica que a formação do filme de óxido ocorre no mínimo em duas etapas. Os dois picos correspondem ao processo de oxidação de Sn→Sn(II)→Sn(IV). A formação de óxidos e hidróxidos mistos é possível devido aos potenciais termodinâmicos padrão de equilíbrio para Sn/SnO e Sn/SnO_2 apresentarem uma diferença de 8 mV entre eles, e os de Sn/SnO e $Sn/Sn(OH)_2$ de 12 mV.

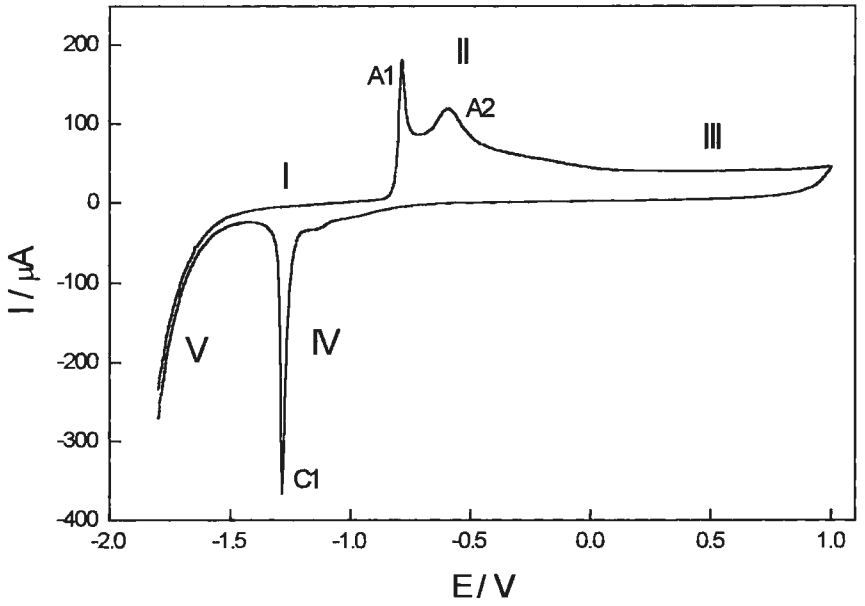

Fig. 1 Voltamograma típico do estanho em meio de bicarbonato de sódio 0,5 mol L^{-1}, registrado para v = 0,2 V s^{-1}, entre os limites Eλc = -1,8 V e Eλa = 1,0 V, após pré-tratamento padrão. Eletrodo A.

Para valores de potencial mais positivos, região III, registra-se uma corrente estacionária que corresponde ao estado passivo. Sugere-se [83] que inicialmente se forma a espécie $Sn(OH)_2$ seguida de $Sn(OH)_4$, que é desidratada para SnO_2. Assim, o filme passivante estaria composto de hidróxidos e óxidos, sendo o SnO_2 a espécie predominante. Medidas fotoeletroquímicas realizadas em solução tampão de borato [77] revelaram a

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

estrutura dupla do filme, exibindo uma camada interna amorfa e outra externa de composição variável. A estrutura de bi-camada para o filme passivante formado a altos potenciais foi proposta também por Vilche e colaboradores [84], em meio tampão de carbonato-bicarbonato. No meio tampão de borato [17,71] foi sugerido que o patamar de corrente corresponderia também à oxidação direta de Sn a espécies de Sn(IV). O desprendimento de oxigênio observado indicaria que o filme passivante permite a passagem de elétrons [71].

Na região IV observam-se dois picos de corrente catódica, o que sugere a redução de espécies de Sn(IV) com diferente estabilidade eletroquímica. Foi observada uma carga catódica significativamente menor que a correspondente carga anódica.

A presença de picos de corrente na região V depende da extensão da varredura no sentido positivo. Assim, para determinado intervalo de valores de $E\lambda a$, os processos de redução na região V aparecem como um degrau superposto à evolução de hidrogênio.

O perfil voltamétrico registrado com agitação da solução, Fig. 2, apresenta diferenças, porém pequenas em relação ao perfil padrão. A perturbação hidrodinâmica causou alterações quase insignificantes na definição da região de potenciais que sucede ao pico de corrente A2, assim como no patamar de corrente. O perfil de redução apresenta o pico de corrente C1 levemente deslocado para potenciais mais positivos. O ensaio evidenciou que há contribuições relativas ao transporte de matéria nos processos de eletrodo e que ensaios mais direcionadas merecem ser realizados.

A comparação dos perfis potenciodinâmicos realizados para diferentes valores de $E\lambda a$ permite concluir que a irreversibilidade dos processos aumenta com o aumento do potencial de corte anódico. Assim, o voltamograma da Fig. 1, para $E\lambda a$ = 1,0 V mostra o pico C1 deslocado no sentido negativo quando comparado com o voltamograma da Fig. 3, para um valor de $E\lambda a$ = 0,4 V.

À medida que o ensaio prossegue até $E\lambda a$ mais positivos, as espécies formadas tornam-se mais estáveis o que se reflete no deslocamento do pico de

redução para potenciais mais negativos, fato que se discutirá mais adiante. A diferença das cargas anódica e catódica também é maior com o deslocamento de Eλa para valores mais positivos.

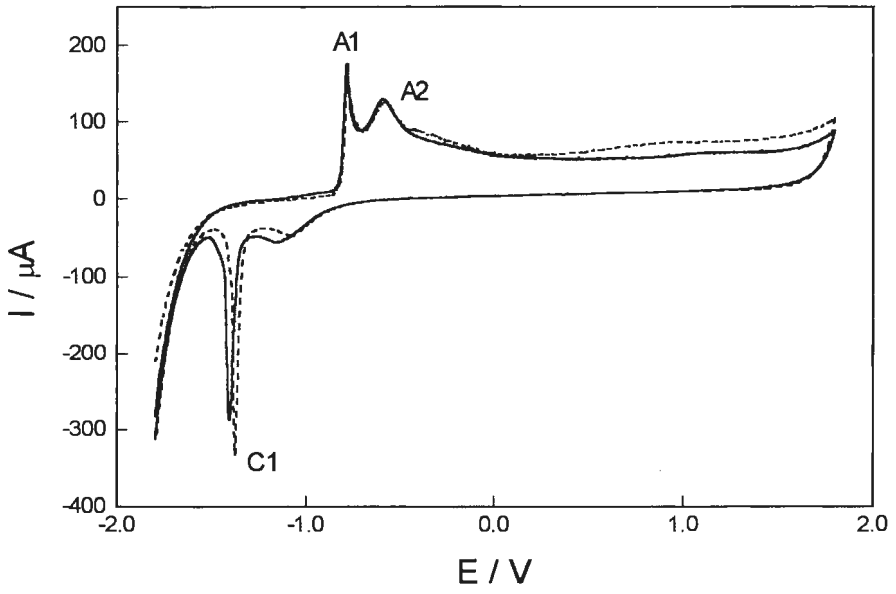

Fig. 2. Comparação do voltamograma típico de estanho (___) realizado nas condições padrão com o perfil obtido com agitação da solução (.....), v = 0,2 V s^{-1}, Eλc = -1,8 V e Eλa = 1,8 V. Eletrodo A.

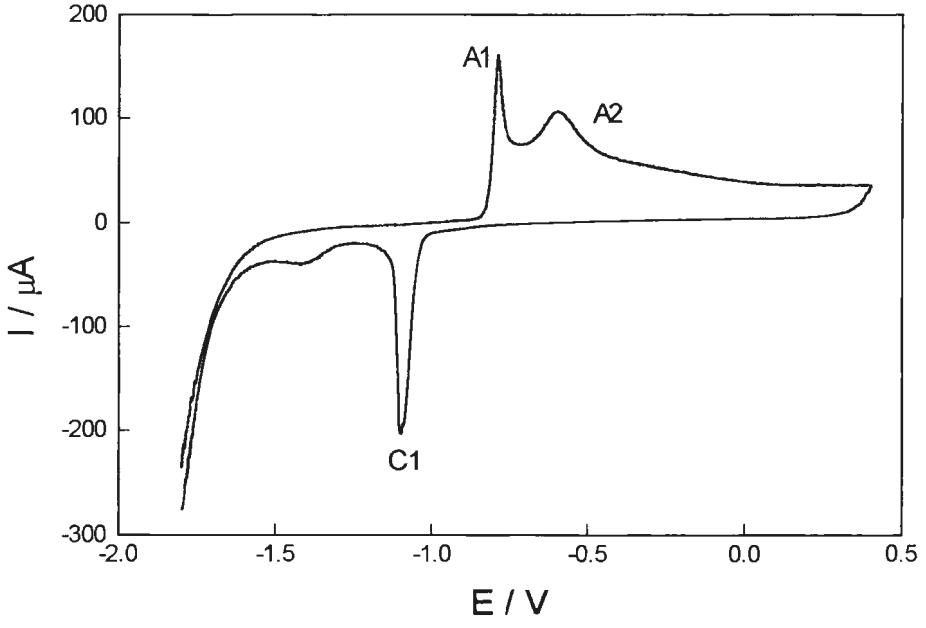

Fig. 3. Voltamograma típico do estanho realizado nas condições padrão, v = 0,2 V s^{-1}, Eλc = -1,8 V e Eλa = 0,4 V. Eletrodo A.

Influência do potencial de corte anódico (Eλa) no perfil potenciodinâmico do estanho.

As Fig. 4, 5, 6, 7, 8 e 9 mostram os perfis potenciodinâmicos para v = 0,2 V s^{-1}, registrados para valores crescentes de potencial de corte anódico. Dependendo do valor de Eλa, se estabelecem mudanças nos picos catódicos de corrente existentes e aparecimento de novos picos.

i) Eλa entre -0,8 e -0,6 V

Nas curvas corrente-potencial da Fig. 4 observam-se o pico de oxidação A1 e o correspondente pico de corrente catódica C1. O pico C1 aparece já nos primeiros estágios da formação do filme anódico. O mesmo pico C1 também está relacionado à redução dos produtos formados em valores mais positivos de potencial, pico A2.

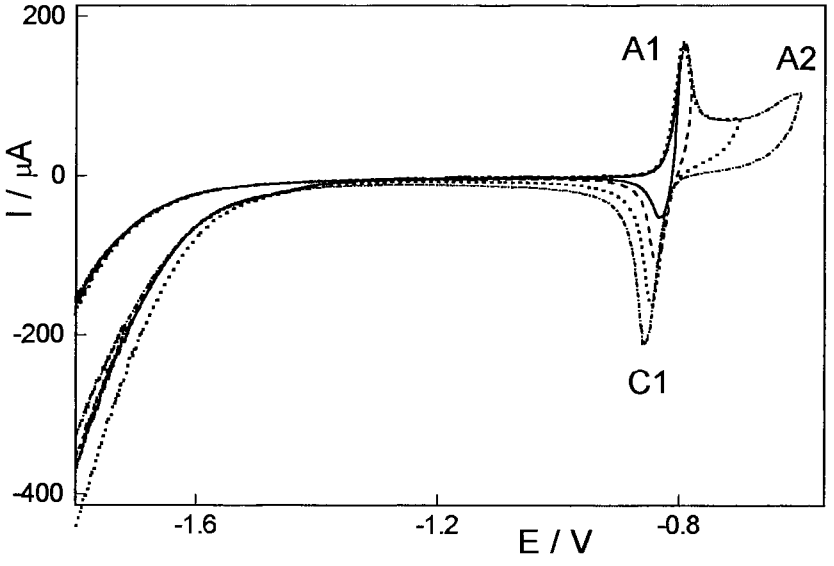

Fig. 4. Perfis potenciodinâmicos de estanho, v = 0,2 V s^{-1}, Eλc = -1,8 V, obtidos para valores crescentes de Eλa: curva (___), Eλa = -0,8 V; curva (-----), Eλa = -0,78 V; curva (.....), Eλa = -0,7 V e curva (-.-.-.), Eλa = -0,6 V. Eletrodo A.

Quando a varredura é invertida logo após a formação do pico A1, a corrente continua anódica durante o trecho inicial da varredura no sentido negativo. Várias hipóteses podem explicar esse fato: presença de uma corrente de natureza ôhmica devida à resistência aportada pelo filme formado,

existência de processos de oxidação lentos que continuam ocorrendo ainda na varredura inversa ou dissolução do filme formado (possivelmente por ataque do ânion bicarbonato considerado agressivo por alguns autores [83]) com posterior oxidação do metal subjacente. Todas as curvas registradas no sentido negativo se interceptam no início do ramo catódico, apresentando assim um ponto isopotencial.

Com o aumento do valor de Eλa foi observado um deslocamento no sentido negativo do máximo de corrente do pico de redução C1, embora o primeiro trecho do pico de redução (perfil descendente do mesmo) não sofreu alteração. Mudanças da pico C1 em sua totalidade ocorrem em valores de Eλa superiores, como será visto nos próximos itens.

ii) Eλa entre -0,5 e 0 V

Após o pico A2 observa-se uma região de corrente que apresenta um leve declive, que chamaremos de região de transição (ver Fig. 5). Esta região, como foi observado no decorrer da pesquisa e será apresentado nos itens correspondentes, é bastante complexa e depende fortemente das condições iniciais da superfície do eletrodo, assim como das condições de trabalho: velocidade, limites anódicos e catódicos escolhidos, etc. Assim, em ensaios onde foram variados sistematicamente os limites catódicos, como será visto mais adiante neste capítulo, foi possível acompanhar a transformação do perfil típico da região de transição em picos e ondas de corrente. Alguns autores [84] têm considerado que nesta região aconteceria a progressiva passagem de espécies para configurações mais estáveis.

Esta região tem um papel importante no fenômeno de reativação para baixas velocidades de varredura, como será visto mais adiante.

Para este intervalo de Eλa o pico de corrente A2 aparece completo e, diferentemente do comportamento descrito no item anterior para o correspondente pico catódico C1, foi observado que: a) não existe ponto de interseção dos perfis catódicos no começo do pico, b) para diferentes valores de Eλa o pico inicia-se em valores diferentes de potencial, c) há deslocamento notório do pico para potenciais mais negativos com a aumento do valor de Eλa.

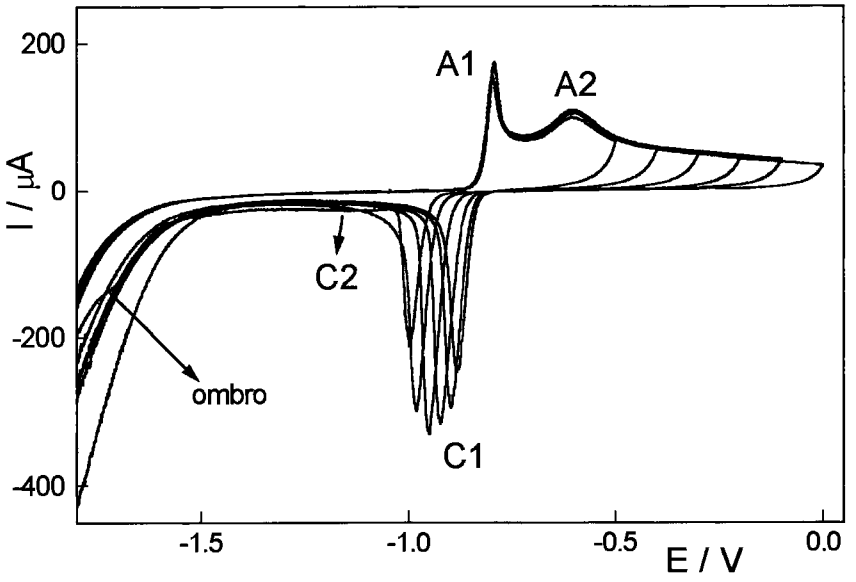

Fig. 5. Perfis potenciodinâmicos de estanho, v = 0,2 V s^{-1}, Eλc = -1,8 V, obtidos para valores crescentes de Eλa (região de -0,5 a 0 V, com aumento seqüencial de 0,1 V). Eletrodo A.

Este deslocamento do potencial de pico para potenciais mais negativos estaria relacionado com um aumento da irreversibilidade do processo, possivelmente devido a uma maior estabilidade do filme que se formou na varredura positiva para valores crescentes de Eλa.

Ao atingir o valor de Eλa = -0,1 V, a base do lado negativo do pico C1 se alarga. Já para Eλa = 0 V, é um ombro de corrente (C2) bem definido porém pequeno, que aparece. O aparecimento do ombro é acompanhado da diminuição drástica do pico C1, o que pode indicar que inicialmente dois processos de redução acontecem na mesma região de potenciais, mas se desdobram a partir de determinado valor de Eλa (ou o que eqüivale a dizer que se separam quando a superfície atinge uma determinada configuração).

É importante notar que após a inversão da varredura de potenciais a corrente continua positiva da mesma forma que na descrição do item anterior.

Um ombro superposto ao primeiro trecho da corrente de desprendimento de hidrogênio é registrado na varredura negativa a partir de Eλa = 0 V.

iii) Eλa entre 0,1 e 0,5 V

Observam-se claramente na Fig. 6, duas regiões bem definidas localizadas em potenciais mais positivos que o pico A2. A primeira corresponde à região de transição e a segunda ao patamar de corrente, atribuído ao crescimento do filme passivante.

O pico C1 continua se deslocando em direção aos potenciais negativos. O ombro de corrente C2 apresenta a mesma característica, evidenciando processos que envolvem passagem de espécies para configurações de energia mais estáveis.

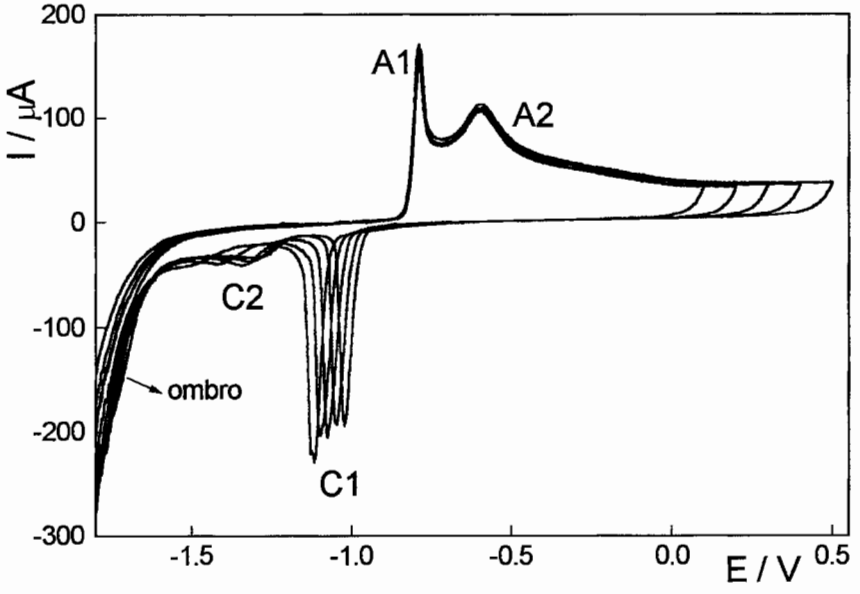

Fig. 6. Voltamogramas de estanho obtidos para valores crescentes de Eλa (região de 0,1 a 0,5 V, com aumento seqüencial de 0,1 V), v = 0,2 V s^{-1} e Eλc = -1,8 V. Eletrodo A.

O ombro superposto à corrente de evolução de hidrogênio é registrado para este intervalo de valores de Eλa, porém se deslocando no sentido negativo, o que não possibilita sua observação para o limite catódico escolhido na Fig. 6.

iv) Eλa entre 0,6 e 1,0 V

O pico C1 continua com o mesmo padrão de deslocamento, Fig. 7, enquanto o ombro C2 desaparece nas curvas registradas para este intervalo de

Eλa. Quando o valor de Eλa atinge 0,8 V, aparece em valores pouco mais positivos que C1, um novo pico de corrente catódica. Este novo pico, C3, permanece praticamente no mesmo potencial independente do valor de Eλa. O pico C3 está vinculado ao processo de transpassivação (que ocorre no pico A4), como foi estabelecido em ensaios mudando o limite catódico (ver mais adiante).

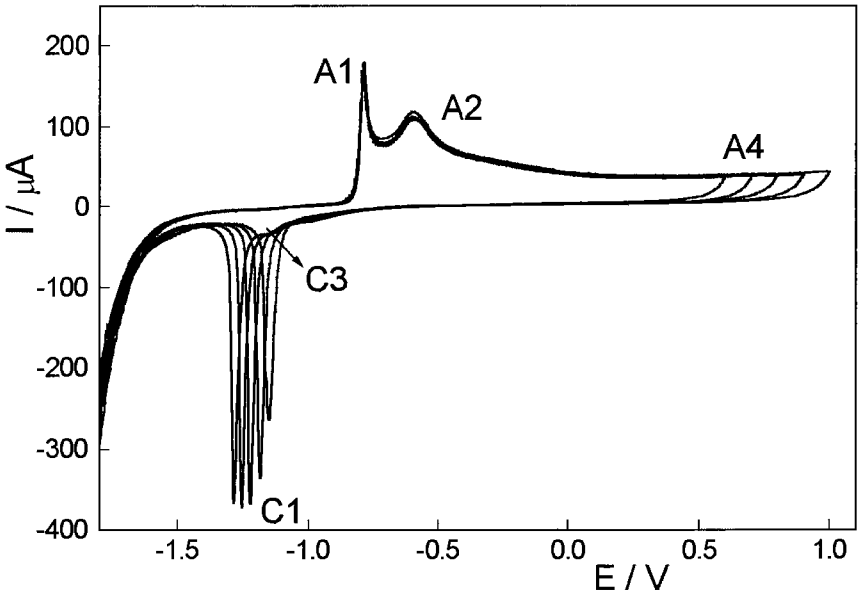

Fig. 7. Voltamogramas de estanho obtidos para valores crescentes de Eλa (região de 0,6 a 1,0 V, com aumento seqüencial de 0,1 V), v = 0,2 V s^{-1} e Eλc = -1,8 V. Eletrodo A.

v) Eλa entre 1,1 e 1,8 V

O pico C1 continua deslocando-se na direção dos valores de potencial mais negativos, acompanhado de drástica diminuição da corrente de pico. Nenhuma mudança importante é observada no pico C3, Fig. 8.

A partir de Eλa = 1,4 V, aparece uma pequena contribuição de corrente catódica, C4, próxima de -1,5 V, praticamente superposta ao pico C1 presumivelmente devida à redução de espécies em solução, já que adição de sais de Sn(II) na solução juntamente com agitação aumentam levemente a corrente do ombro.

O ombro de corrente superposto à corrente de evolução de hidrogênio descrito nos item (ii) e (iii) foi se deslocando para potenciais negativos e

perdendo definição com o aumento de Eλa até desaparecer, para valores de Eλa maiores do que 1,1 V. Já nessas condições (Eλa = 1,1 V) aparece pobremente definido, apenas como uma inflexão no perfil da corrente de evolução de hidrogênio.

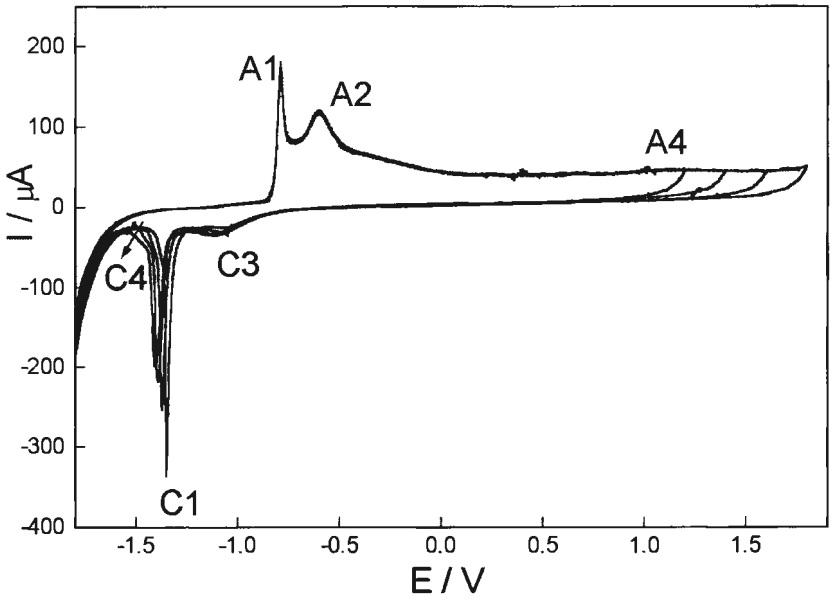

Fig. 8. Voltamogramas de estanho obtidos para valores crescentes de Eλa (região de 1,2 a 1,8 V, com aumento seqüencial de 0,2 V), v = 0,2 V s^{-1} e Eλc = -1,8 V. Eletrodo A.

vi) Eλa entre 1,9 e 2,2 V

Como se observa na Fig. 9, a região de desprendimento de oxigênio é atingida para o intervalo de valores de Eλa considerado. O perfil mostra um novo pico de redução (C5) que apresenta o máximo de corrente localizado em aproximadamente -0,32 V. A carga envolvida no pico de corrente C5 aumenta com o aumento do valor de Eλa. Este último pico não é observado para velocidades de varredura menores que 20 mV s^{-1} o que apoia a hipótese de que no processo catódico ocorre a redução de espécies em solução, provenientes da ruptura parcial do filme ao ocorrer desprendimento do gás.

O pico C3 se alarga para Eλa = 2,2 V enquanto que o valor da corrente do pico C1 aumenta levemente. Este último, não apresenta deslocamento com o aumento de Eλa, após atingir sua localização mais negativa.

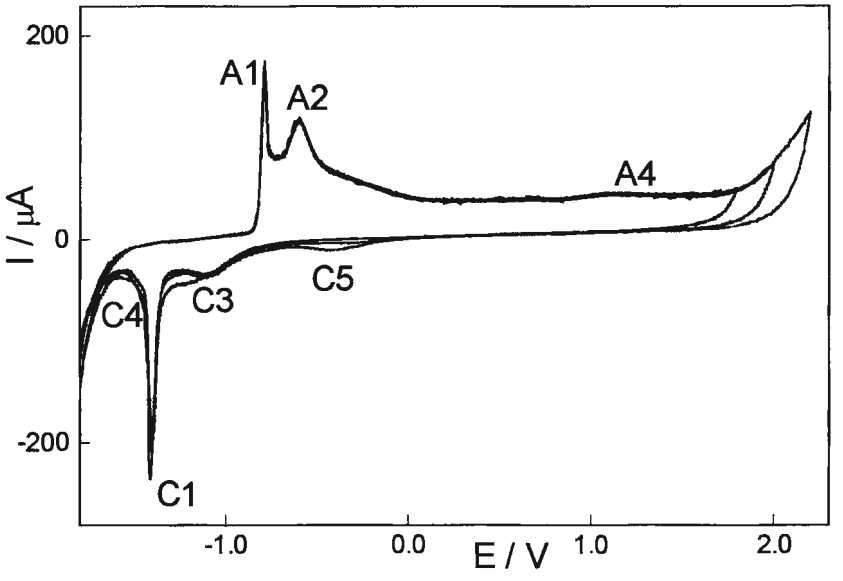

Fig. 9. Voltamogramas de estanho obtidos para valores crescentes de Eλa (região de 1,8 a 2,2 V, com aumento seqüencial de 0,2 V), v = 0,2 V s^{-1} e Eλc = -1,8 V. Eletrodo A.

Variação do potencial de nucleação catódica (E_{NC})

Foi discutida anteriormente a presença de dois tipos de comportamento no que se refere ao deslocamento do pico C1 em função do aumento de Eλa. Para o intervalo de Eλa entre -0,8 e -0,6 V, C1 não muda nem o potencial de início do pico nem o formato do trecho inicial. O valor do potencial de nucleação catódica, E_{NC}, caracteriza o começo da redução com velocidade apreciável e é mostrado na Fig. 10. É definido graficamente pela interseção da região crescente do pico de redução do óxido com a linha de base. Esse valor mantém-se constante no intervalo de valores de Eλa mencionado acima. Por outro lado, para valores maiores de Eλa, observa-se um deslocamento no sentido negativo de E_{NC}.

A variação do parâmetro E_{NC} reflete mudanças no tipo de óxidos formados na varredura positiva precedente e está relacionado com o sobrepotencial de redução (η_{red}) da seguinte forma:

$\eta_{red} = E_{NC} - E_{eq}$ onde E_{eq} corresponde ao potencial de equilíbrio termodinâmico.

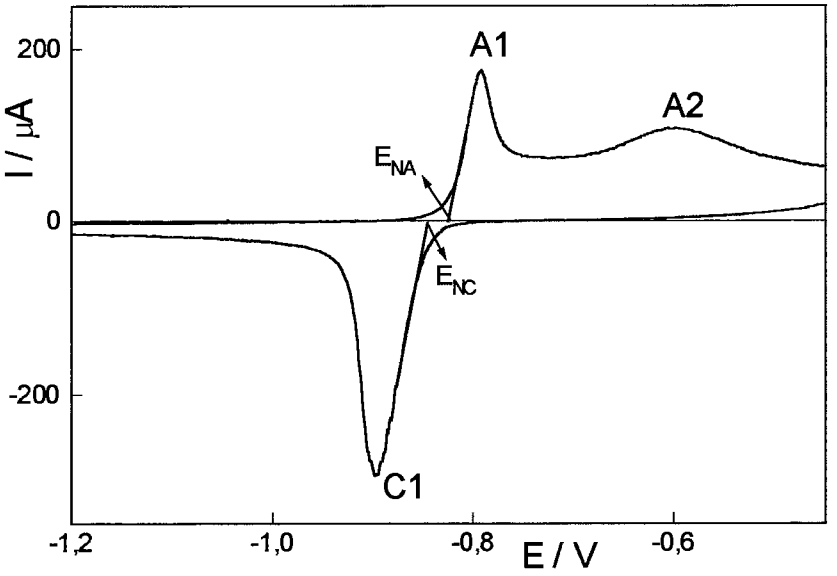

Fig. 10. Voltamograma típico do estanho realizado nas condições padrão, v = 0,2 V s^{-1}, Eλc = -1,8 V e Eλa = -0,4 V. Os valores E_{NA} (potencial de nucleação anódica) e E_{NC} (potencial de nucleação catódica) são mostrados na figura. Eletrodo A.

A determinação do valor de η_{red} não é trivial já que é preciso conhecer ou estimar o valor do potencial de equilíbrio. No caso em estudo, os valores de potencial de equilíbrio para a passagem que envolve tanto Sn para Sn(II) quanto Sn para Sn(IV) são muito semelhantes. Mais ainda, os estudos de envelhecimento, que serão apresentados no decorrer do trabalho, mostraram a natureza não estequiométrica dos filmes formados nos primeiros estágios da oxidação. Por outro lado, quando o óxido é constituído por um filme fino, sua interação com o metal subjacente é muito forte diferentemente do que ocorre quando uma nova fase é formada. Assim, o potencial reversível de formação de um óxido é diferente segundo seja um filme fino ou uma nova fase [87,88]. O emprego do valor de potencial que corresponde à formação espontânea de filme foi calculado a partir da aplicação de um modelo de formação de filme apropriado [72,116], como será apresentado no decorrer do trabalho (ver Modelos de formação e crescimento de filmes, item Tratamento do pico A1).

Tendo em conta que esse valor de potencial é considerado livre da influência da polarização é adequado para ser comparado com valores termodinâmicos.

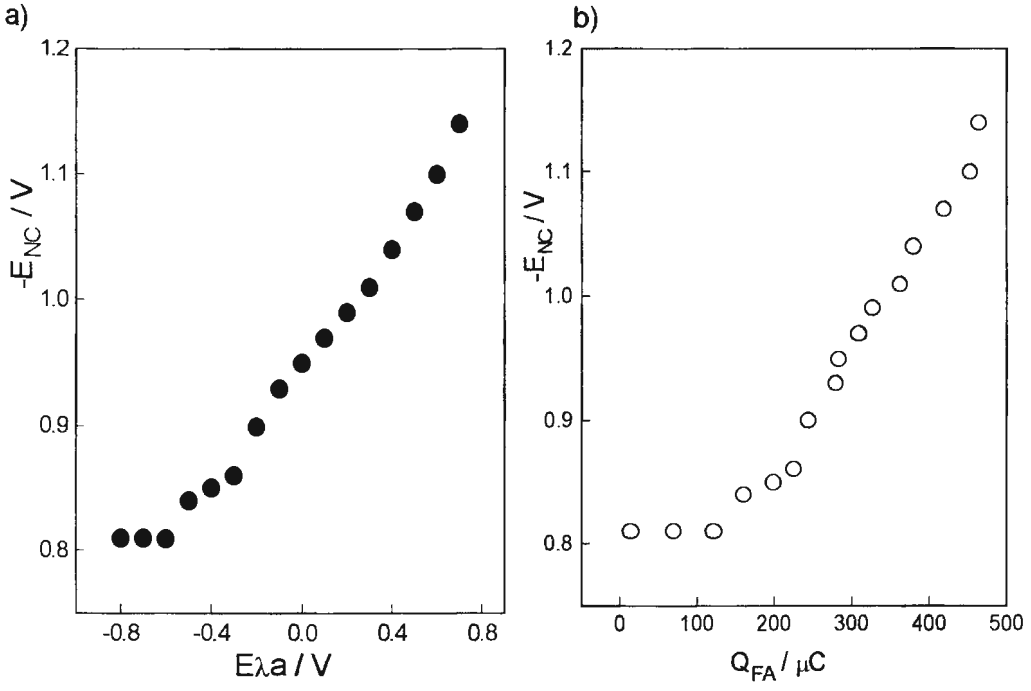

Fig. 11. Variação do valor do potencial de redução do filme (E_{NC}) com o valor de a) Eλa e b) Q_{FA}. Eletrodo A.

As curvas da Fig. 11a) e b) mostram que a variação de E_{NC} em função de Eλa é semelhante à variação de E_{NC} em função da carga de formação do filme (Q_{FA}).

A primeira região de E_{NC}, constante, compreende a formação do pico A1 e a primeira porção do pico A2 até exatamente o seu máximo de corrente. Posteriormente as curvas crescem (Fig. 11), porém apresentando duas regiões com inclinações diferentes. Na primeira, o crescimento é pouco pronunciado e coincide com o decaimento do pico A2 e a região chamada de transição. Na segunda região, o crescimento é abrupto, acompanhando a região de potencial do patamar de corrente e o aparecimento de um novo ombro de corrente C2 no perfil de redução.

Quando a variação de η_{red} em função de Eλa é colocada num gráfico (Fig. 12) observa-se o mesmo formato e a ausência de sobrepotencial no

primeiro intervalo. Os dois valores η_{red} e E_o coincidem nesse intervalo de valores de Eλa.

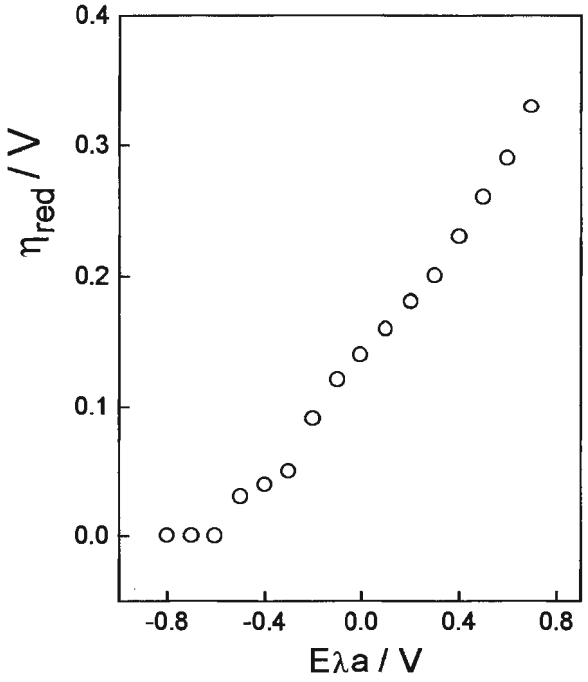

Fig. 12. Variação do valor do sobrepotencial de redução (η_{red}) em função de Eλa. Eletrodo A.

A região que corresponde à ausência de sobrepotencial para o processo de redução, abrange um intervalo de potencial que inclui a formação de pelo menos dois tipos de filmes. Mas, não são observadas diferencias no valor de η_{red} Este fato parece indicar que a superfície na qual ocorre a redução é semelhante no intervalo completo em questão, mesmo abrangendo mais de um processo de oxidação. Por algum motivo, a redução ocorre na superfície que se formou principalmente no processo A1, enquanto o filme formado no pico A2 não influencia o início da redução.

O pequeno intervalo que compreende valores de Eλa entre -0,5 e -0,3 V apresenta inclinação crescente. A região corresponde à região de transição e há deslocamento do pico C1 na varredura negativa. Para este caso, parece lógico pensar que como na região de transição ocorrem mudanças estruturais, e até desidratação, isso seria refletido em mudanças na superfície. A redução estaria influenciada pelas diferencias da superfícies. A ampla porção do gráfico

com Eλa entre -0,2 e 0,8 V apresenta uma inclinação que pode ser considerada praticamente constante. O intervalo de Eλa corresponde ao crescimento do filme passivante e o comportamento observado pode indicar dependência com o espessura do filme formado. Nesse caso, o processo de redução do pico C1 tem contribuição em fase sólida.

Influência da velocidade de varredura no perfil potenciodinâmico do estanho

Neste item são descritas as principais diferenças encontradas nas curvas corrente-potencial como conseqüência da mudança da velocidade de varredura.

As figuras 13, 14 e 15 permitem comparar os perfis da região de potencial de interesse registrados para 200, 20 e 2 mV s^{-1}, respectivamente.

A primeira figura da série (Fig. 13) mostra a porção anódica do perfil padrão, que inclui os picos A1 e A2. Ensaios realizados a velocidades de varredura inferiores a 50 mV s^{-1} mostram um terceiro pico de corrente anódica (A3), localizado entre os picos de corrente A1 e A2. Nos perfis registrados a v = 20 mV s^{-1} (Fig. 14), a relação de alturas entre os picos A1 e A2 não muda apreciavelmente quando comparada com a relação do voltamograma padrão. Entretanto, o comportamento muda nos perfis obtidos para v = 2 mV s^{-1} (Fig. 15), onde o pico predominante da porção anódica é o novo pico A3. Os picos A1 e A2 apresentam praticamente a mesma altura.

Para velocidades de varredura inferiores a 5 mV s^{-1} ocorre o fenômeno de reativação (Fig. 15) quando Eλa atinge valores entre -0,6 e -0,2 V. Este fenômeno é evidenciado no perfil voltamétrico pelo presença de um pico de corrente anódica na varredura negativa. Esse pico de oxidação está localizado na região de potenciais próximas ao pico A2, o que sugere que os dois

processos são da mesma natureza. Os valores de Eλa considerados estão localizados na região definida como de transição em itens anteriores.

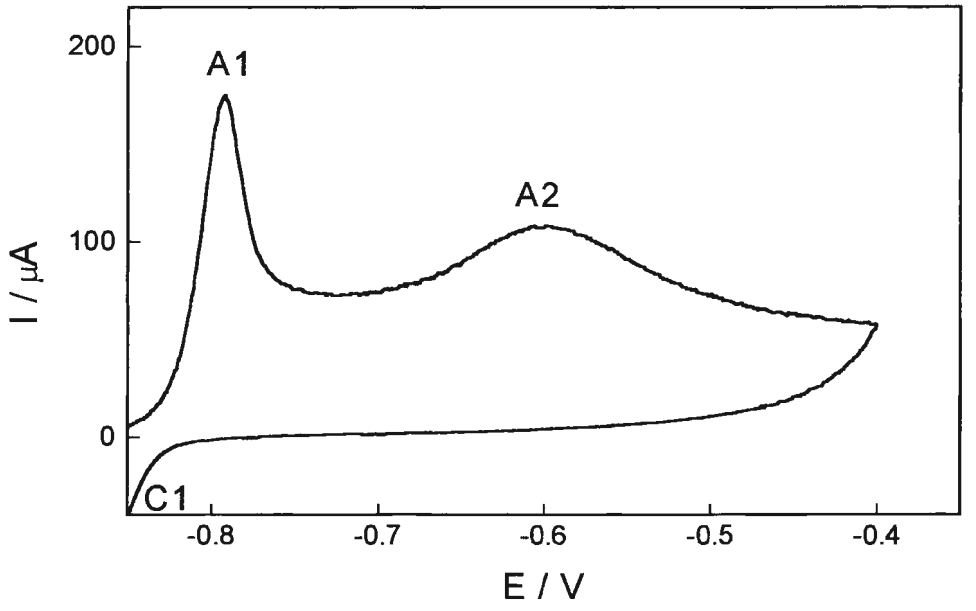

Fig. 13. Voltamograma do estanho, Eλc = -1,8 V e Eλa = -0,4 V, registrado para v = 0,2 V s^{-1}. Eletrodo A.

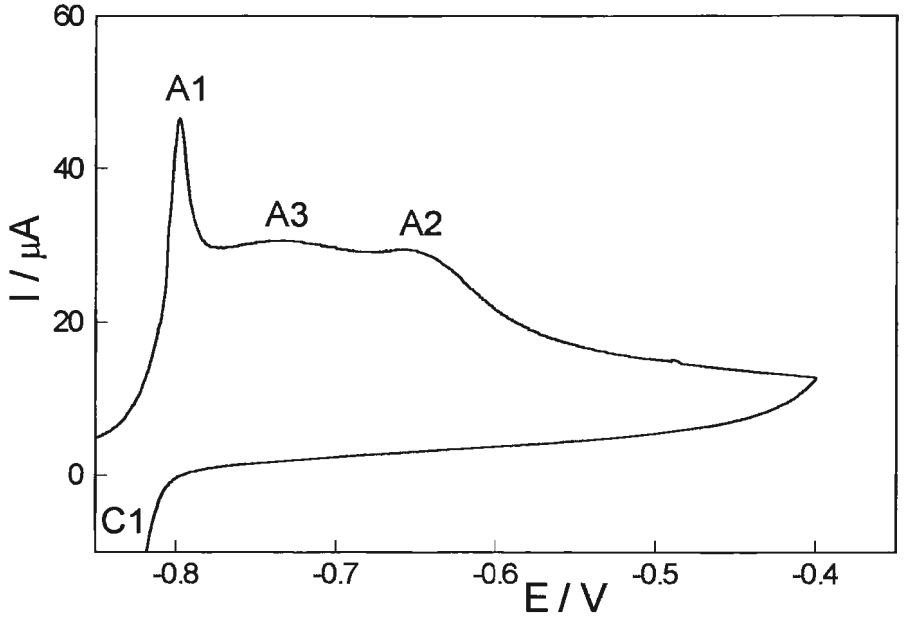

Fig. 14. Voltamograma do estanho, Eλc = -1,8 V e Eλa = -0,4 V, registrado para v = 0,02 V s^{-1}. Eletrodo A.

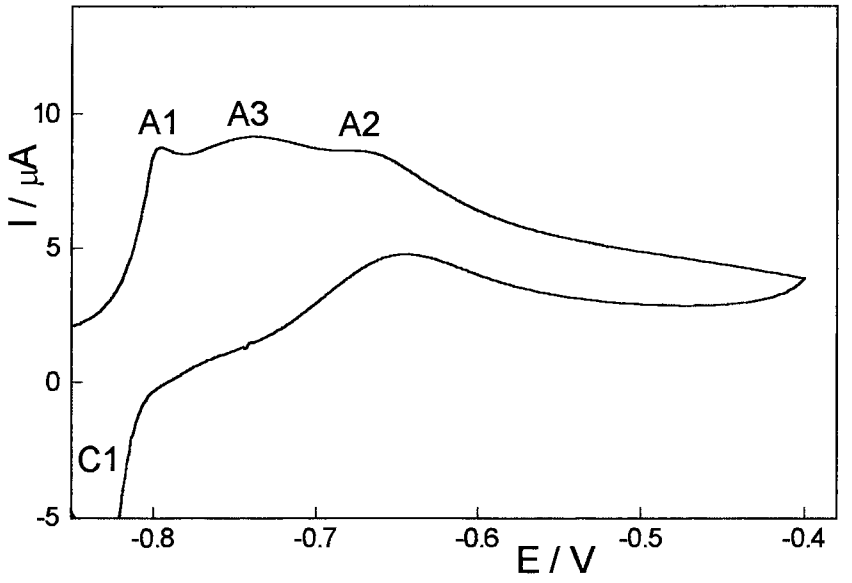

Fig. 15. Voltamograma do estanho, Eλc = -1,8 V e Eλa = -0,4 V, registrado para v = 0,002 V s^{-1}. Eletrodo A.

O fato da reativação acontecer a velocidades de varredura relativamente baixas pode estar relacionado com várias possibilidades. À primeira vista, pode-se pensar que a oxidação lenta daria lugar a filmes mais ordenados, estáveis e mais protetores. Porém, a ação do campo elétrico não pode ser descartada. Assim, é procedente supor que a estabilização do filme seja atingida pela imposição de valores crescentes de potencial num curto período de tempo, o que não acontece para velocidades baixas. Por outro lado a ação do tempo de imersão pode ser relevante, especialmente quando o eletrólito possui bicarbonato considerado agressivo por alguns autores [83]. A possibilidade da ruptura do filme não deve ser descartada e pode depender de uma variedade de fatores, tais como tensões causadas pela razão de volume entre filme e metal, desidratação do filme, e impurezas. [52,89,90]. A hipótese mais adequada, segundo o que foi discutido anteriormente parece ser a ocorrência de processos de dissolução química, que são mais evidentes em condições de velocidades relativamente baixas. Nessas condições, as espécies dissolvidas possuem tempo suficiente para se distanciar da superfície do eletrodo, deixando exposto o metal. Estas hipóteses foram avaliadas de forma

mais adequada em ensaios empregando eletrodo de disco rotativo, como será apresentado mais adiante.

Ensaios usando velocidades relativamente elevadas de varredura foram realizados. Os perfis voltamétricos obtidos para velocidades compreendidas entre 1 e 10 V s^{-1}, são mostrados na figura 16 e comparados com o perfil padrão (Fig. 13). O pré-tratamento do eletrodo foi o habitual e a varredura atingiu o limite anódico de 1,8 V.

O ramo catódico das curvas não apresenta diferenças qualitativas ao serem comparadas com curvas efetuadas em velocidades menores, tendo em conta os principais processos catódicos. É possível concluir que os óxidos formados na varredura positiva, que são reduzidos nesta região, apresentam natureza semelhante, em termos do número e característica dos processos de redução. O início da corrente de desprendimento de hidrogênio desloca-se para potenciais mais negativos, e as correntes envolvidas nesse processo aumentam a medida que a velocidade de varredura aumenta.

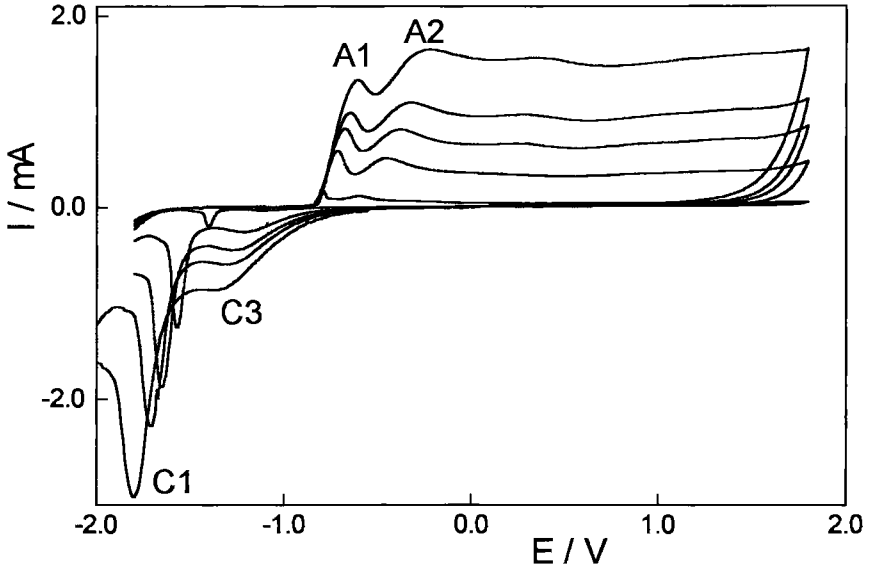

Fig. 16. Voltamogramas de estanho realizados para v = 2 V s^{-1}, 4 V s^{-1}, 6 V s^{-1}, 8 V s^{-1} e 10 V s^{-1}, entre Eλc = -1,8 V e Eλa = 1,8 V. Eletrodo A.

O ramo anódico para este intervalo de valores de v, apresenta algumas mudanças se comparado com o perfil padrão: crescimento acentuado do pico

A2, que atinge valores de corrente maiores que as do pico de corrente A1, desaparecimento do patamar de corrente, e definição na região de transição de uma contribuição de corrente, que vai se tornando mais pronunciada com o aumento da velocidade de varredura.

Influência do potencial de corte catódico (Eλc) no perfil potenciodinâmico do estanho.

Nestes ensaios observa-se a dependência do perfil anódico do eletrodo com a mudança do valor de Eλc. Séries de ensaios foram realizadas efetuando a varredura positiva do potencial até atingir um valor determinado fixo Eλa. Para cada série relativa ao valor Eλa fixo variava-se então o corte catódico, Eλc. Assim, a gênese dos picos de oxidação para diferentes regiões da curva potenciodinâmica foi analisada.

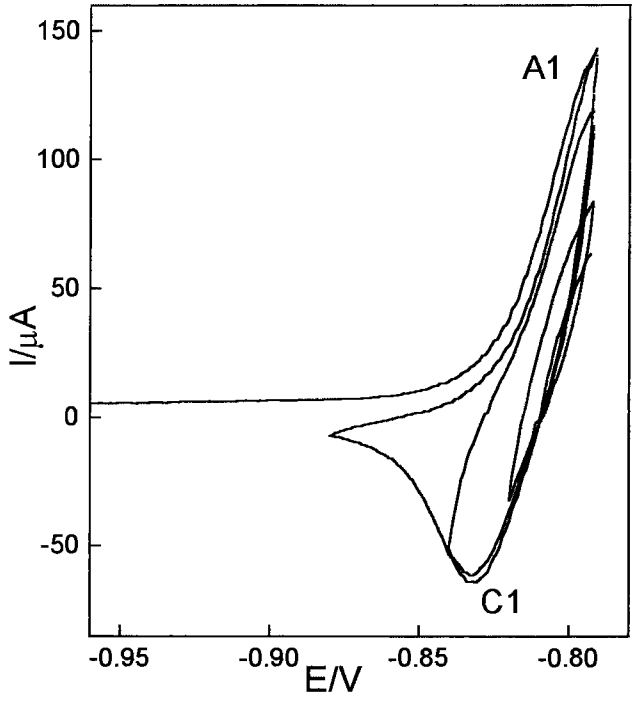

Fig. 17. Detalhe dos voltamogramas na janela de potenciais de A1 e C1, efetuados com Eλa = -0,79 V com valores de Eλc entre -0,88 e -0,82 V, v = 0,2 V s^{-1}. Eletrodo A.

Quando a varredura no sentido positivo atinge o valor Eλa = -0,79 V, o perfil abrange a região de oxidação até aproximadamente o máximo de corrente do pico A1, Fig. 17. Para valores de Eλc mais negativos que -0,88 V, o perfil anódico é semelhante ao perfil original no que se refere à altura e localização do pico A1. O valor de -0,88 V coincide com o extremo mais negativo do pico de redução C1. Pode-se considerar que todo o filme é reduzido nessa faixa de potencial, até -0,88 V. Na região de potencial considerada ocorrem os primeiros estágios de formação de filme e os processos são reversíveis. Entretanto, as cargas anódicas são maiores que as catódicas, provavelmente devido a processos de dissolução como será visto mais adiante.

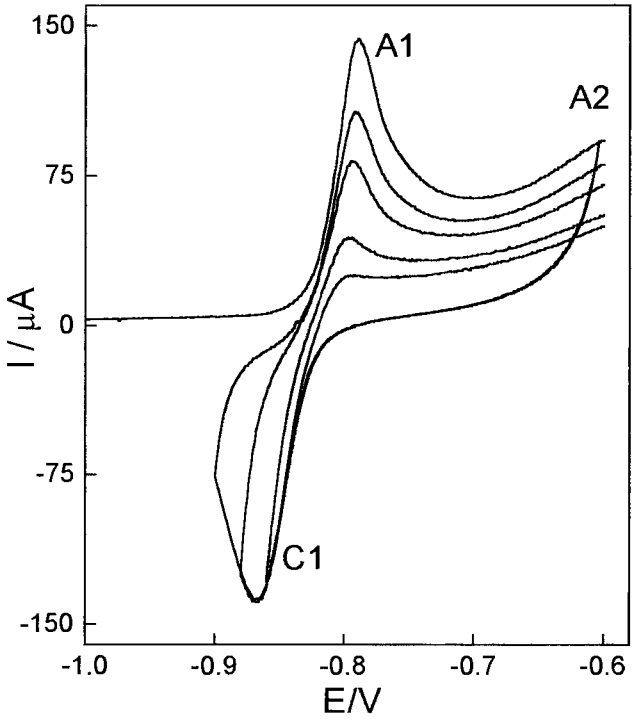

Fig. 18. Detalhe dos voltamogramas na janela de potenciais de A1e C1, efetuados com Eλa = -0,6 V com valores de Eλc entre -0,9 e -0,85 V, v = 0,2 V s^{-1}. Eletrodo A.

A série de curvas obtidas para Eλa = -0,6 V, abrange a janela de potenciais do pico A1 e da primeira porção do pico A2, Fig. 18. Se Eλc varia entre -0,9 e -0,85 V, potenciais onde a redução não é completa, na subseqüente varredura anódica o máximo do pico A1, assim como a corrente

que corresponde ao pico A2, diminuem. O efeito é mais pronunciado no pico A1, porém ambos os picos diminuem com o deslocamento de Eλc no sentido positivo.

A relação entre os valores dos máximos de corrente para A1 e A2, medidas no perfil anódico seguinte ao corte em Eλc, e nos perfis padrão são mostradas na Fig. 19, para cada Eλc. A variação da razão de correntes é linear para ambos processos e a coeficiente angular é maior para o pico A1. Outro efeito é observado nas curvas potenciodinâmicas nesta série de ensaios, um pequeno deslocamento, no sentido negativo, do máximo do pico A1 à medida que Eλc aumenta. Este fato sugere que quanto menos completa for a redução, os núcleos de filme formados na varredura positiva anterior (e não reduzidos) facilitam a formação de novo filme.

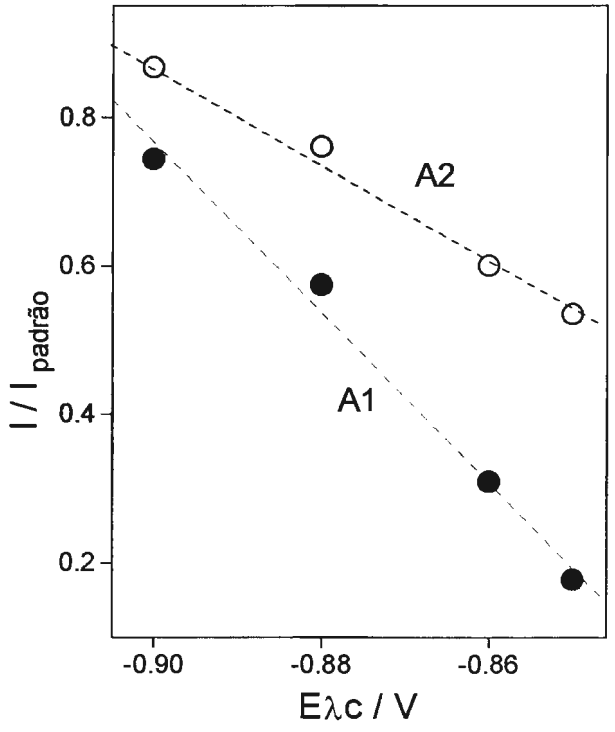

Fig. 19. Influência do valor de Eλc na relação das alturas dos picos ($I_{padrão}$ é a altura do pico no voltamograma padrão, e I a altura do pico na varredura positiva seguinte ao corte em Eλc). Dados obtidos a partir das curvas da Fig. 18.

A Fig. 20 mostra a série de voltamogramas registrados para Eλa = -0,5 V, que abrangem a janela de potenciais do pico A1 e a quase

totalidade do pico A2. É interessante observar como os máximos dos picos deslocam-se em sentidos opostos com a variação de Eλc. O máximo do pico A1 se desloca no sentido negativo, observando-se o mesmo comportamento que na Fig. 18. O potencial do máximo de corrente do pico A2 desloca-se para potenciais mais positivos à medida que Eλc se torna mais positivo.

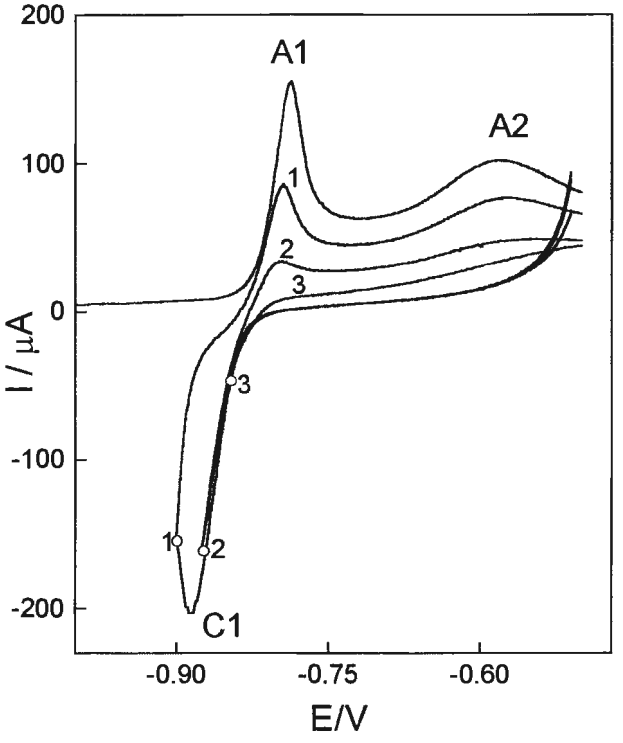

Fig. 20. Detalhe da janela de potenciais para A1, A2 e C1 dos voltamogramas efetuados com Eλa = -0.5 V com valores de Eλc mudando entre -0,9 e -0,85 V, v = 0,2 V s^{-1}. Eletrodo A.

Quando o valor de Eλc é fixado no primeiro trecho do ramo descendente do pico de redução C1 (Fig. 20, curva 3), aparece no perfil positivo unicamente uma contribuição de corrente na região do pico A2. Isto leva a pensar que embora os vários processos anódicos sejam reduzidos em um pico único, existem contribuições de corrente nesse pico que só se referem à redução do processo que ocorre no pico A2. O desaparecimento do processo que ocorre no pico A1 somado ao fato do aparecimento, mesmo pequeno, de uma corrente em A2, sugere que os processos de oxidação não são simultâneos. Para valores de Eλc mais negativos, avançando quase na região do máximo de C1, (Fig. 20, curva 2) o perfil anódico seguinte mostra o aparecimento de

ambos os processos. A diferença nas cargas dos picos com o perfil padrão reflete diferenças na área livre do eletrodo.

À medida que o valor de Eλa torna-se mais positivo e outros processos de oxidação ocorrem na janela de potenciais, o perfil de redução também vai ficando mais complexo. Nos casos anteriores era possível explicar a redução se referindo apenas ao pico C1. Quando a oxidação envolve mais processos, o intervalo de potenciais onde a redução ocorre é mais amplo. Aparecem outros processos, que são refletidos em um aumento de número de picos e ombros, como já foi apresentado. A Fig. 21 mostra algumas curvas de uma série de ensaios para Eλa = 0 V, com Eλc mudando entre -1,83 e -1,01 V.

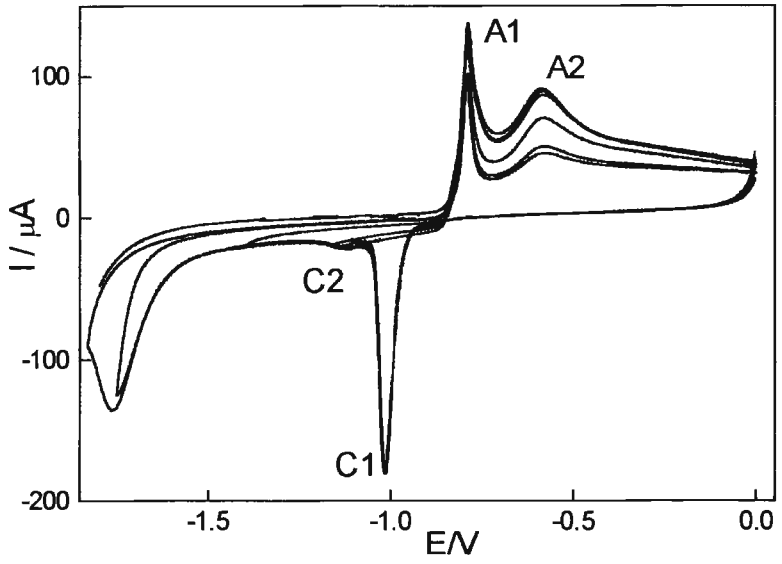

Fig. 21. Voltamogramas obtidos com Eλc variando entre -1,83 e -1,01 e Eλa = 0 V fixo, v = 0,2 V s^{-1}. Eletrodo A.

Quando os valores de Eλc estão localizados na região compreendida entre o desprendimento de hidrogênio e o pico C2, a diminuição dos picos de oxidação A1 e A2 segue um comportamento aproximadamente linear, que corresponde ao primeiro trecho das curvas da Fig. 22. O pico A2 é mais afetado pela variação de Eλc, ao contrário do que foi observado na série com Eλa = -0,5 V. Quando a mudança no sentido da varredura é feita num valor de Eλc no extremo negativo do ombro que antecede à região de hidrogênio, o perfil anódico fica praticamente inalterado se comparado com o padrão. Isto

mostra que a redução completa do filme formado na varredura positiva só é alcançada no ombro que antecede a região de hidrogênio.

Se a varredura é invertida antes de ultrapassar o ombro, o perfil seguinte apresenta os picos A1, A2 e a região denominada de transição diminuídos, porém os potenciais de máximo de corrente não se apresentam deslocados. A mudança unicamente na altura dos picos sugere que o filme formado só é totalmente reduzido após ultrapassado o ombro. O fato da redução não ser total resulta numa diminuição de área livre de eletrodo.

Para Eλc na região de potenciais que cobre o pico C2, a diminuição dos picos A1 e A2 apresenta outro comportamento. A diminuição é significativa para ambos (Fig. 22), embora o pico A2 seja mais afetado pela variação de Eλc. As varreduras no sentido positivo para os valores de Eλc nessa região (Eλc entre -1,16 e -1,1 V, na Fig. 21) evidenciam uma corrente catódica no começo da varredura positiva que intercepta o perfil catódico e que só muda de sinal para formar o pico A1.

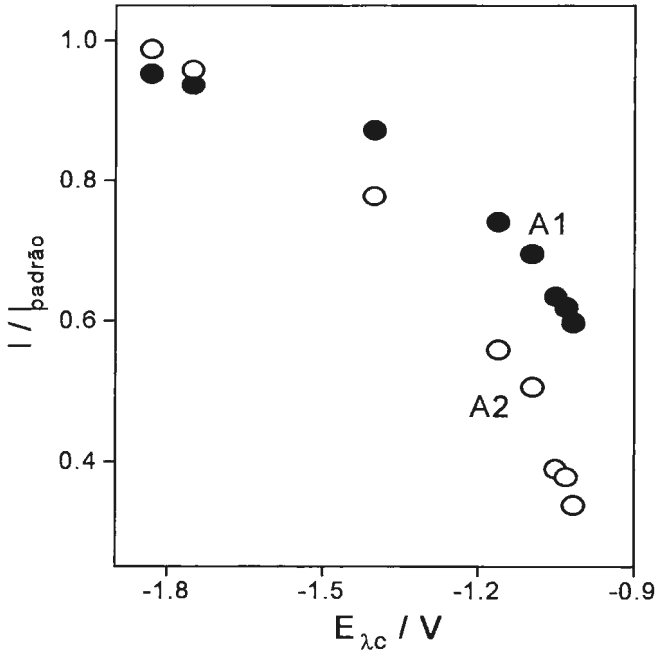

Fig. 22. Influência do valor de Eλc na relação das alturas dos picos ($I_{padrão}$ é a altura do pico no voltamograma padrão, e I a altura do pico na varredura positiva seguinte ao corte em Eλc). Dados obtidos a partir da Fig. 21.

A Fig. 23 reúne os perfis obtidos para valores de Eλc na região do pico de redução C1. É observado que se Eλc localiza-se no primeiro trecho do pico C1, aparece na varredura no sentido positivo uma histerese de corrente (ver curva 4). Nessa curva só uma pequena contribuição de corrente é observada na região do pico A1, considerando o desaparecimento dos restantes processos de oxidação.

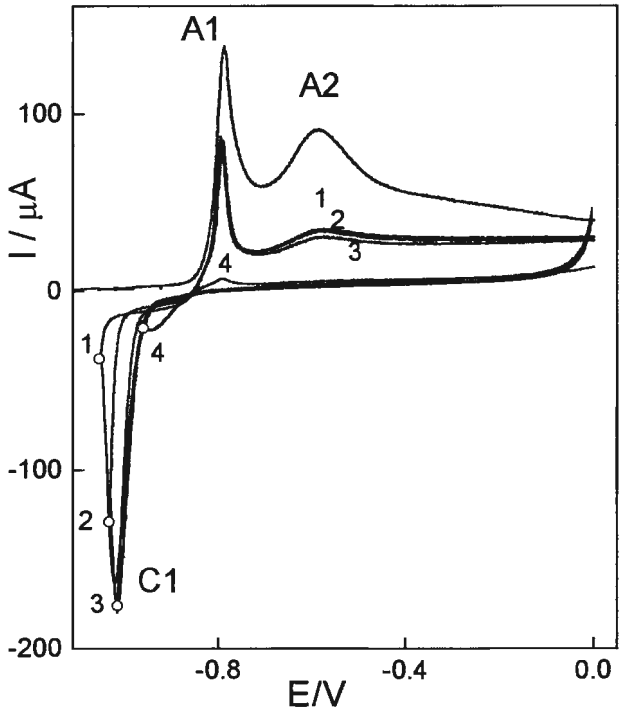

Fig. 23. Detalhe da janela de potenciais para A1, A2 e C1 dos voltamogramas efetuados com Eλa = 0 V e valores de Eλc entre -1,05 e -0,93 V, v = 0,2 V s^{-1}. Eletrodo A.

Quando o limite positivo Eλa se localiza na região de potencial correspondente ao crescimento do filme compacto, o fato de Eλc não atingir potenciais na região do hidrogênio leva à diminuição dos picos A1 e A2 (Fig. 24, curva 2).

Se a mudança no sentido da varredura precede o início do ombro que antecede à região de hidrogênio, os picos anódicos sofrem uma diminuição notável.

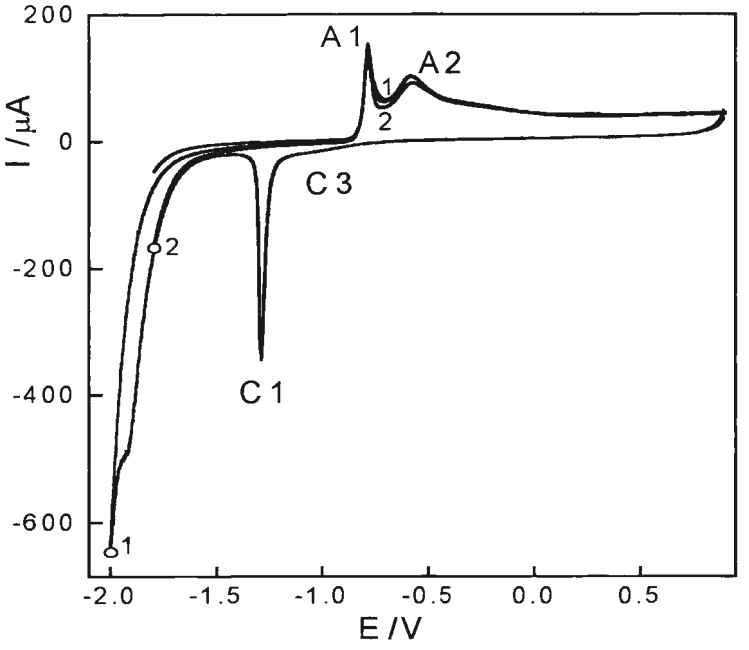

Fig. 24. Voltamogramas obtidos com Eλc variando entre -2,0 e -1,8 V e Eλa = 0,9 V fixo, v = 0,2 V s^{-1}. Eletrodo A.

A Fig. 25 mostra os voltamogramas obtidos para o valor de Eλa = 0,9 V e Eλc compreendidos na região do pico de redução C1. Os perfis positivos mostram a diminuição do pico A1 assim como seu deslocamento para potenciais mais positivos. O pico A2 nestas condições, é praticamente imperceptível, porém há uma contribuição de corrente nessa região. A mudança de sentido da varredura no trecho descendente do pico C1 leva ao aparecimento de uma histerese de corrente, curva tracejada da Fig. 25. O deslocamento no sentido positivo dos potenciais de máximo de corrente dos picos A1 e A2 está relacionado com aumento da resistência, como conseqüência da presença de um filme de óxido parcialmente reduzido.

A histerese de corrente observada no voltamograma pode ser causada por um processo de nucleação [91], que ocorreria na região de potenciais do pico C1. Numa primeira instância pode-se atribuir a histerese à presença de núcleos de metal que aparecem na superfície do eletrodo durante a redução. O filme que contribui com a aumento de resistência só é totalmente reduzido no intervalo de potencial relativo ao ombro de corrente que antecede à região de hidrogênio. Por este motivo não foi observado deslocamento positivo dos

potenciais dos picos anódicos. Os experimentos sugerem que o aumento da resistência é devida à presença de um filme compacto.

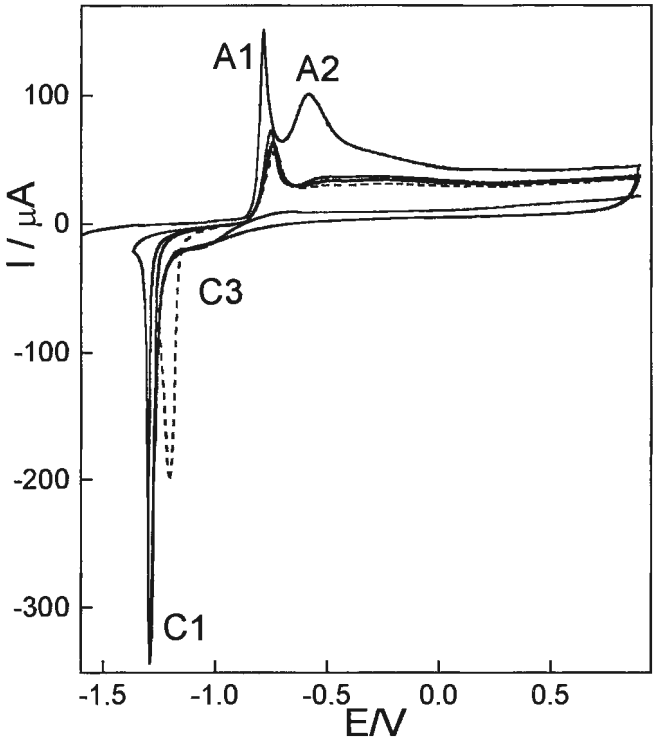

Fig. 25. Voltamogramas obtidos com Eλc variando entre -1,37 e -1,2 e Eλa = 0,9 V fixo, v = 0,2 V s^{-1}. Eletrodo A.

Para valores de Eλa muito positivos, da ordem de 1,8 V, outros processos ocorrem na superfície do eletrodo. Numa tentativa de melhorar a interpretação dos dados obtidos nestas condições, três intervalos de potencial foram escolhidos para variar o valor de Eλc.

O primeiro intervalo compreende o valor de Eλc na região de potencial de desprendimento de hidrogênio. Como foi apresentado no item "Influência do potencial de corte anódico no perfil potenciodinâmico", o ombro de corrente superposto à corrente de evolução de hidrogênio foi se deslocando para potenciais negativos e perdendo definição, até desaparecer para valores de Eλa maiores que 1,1 V. Isto significa que é impossível correlacionar a redução completa de filme formado na varredura positiva com a presença do mencionado ombro tal como foi feito nas últimas duas séries de ensaios. A diminuição dos picos A1, A2 e da corrente da região de transição é evidente,

porém não é observada mudança significativa do pico A4 e da região de potenciais mais positivos (Fig. 26).

Este comportamento indica que os óxidos que apresentam estrutura mais estável só seriam reduzidos em potenciais mais negativos que os registrados nos ensaios. O filme formado em potenciais suficientemente elevados pode ser muito estável e a sua redução completa não ocorre nos potenciais empregados.

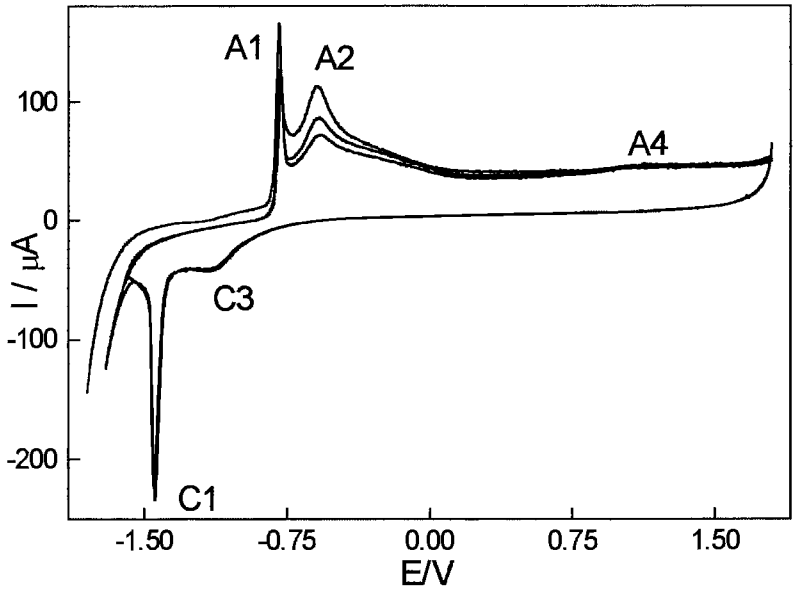

Fig. 26. Voltamogramas obtidos para Eλc variando entre -1,7 e -1,6 e Eλa = 1,8 V fixo, v = 0,2 V s^{-1}. Eletrodo A.

A série de curvas realizadas com Eλc compreendido entre -1,3 e -1,1 V, evidencia a correlação entre o pico anódico A4 e o catódico C3 (Fig. 27). Este processo acontece em condições nas quais a superfície está totalmente coberta de óxidos. O processo, apesar de irreversível, torna-se menos irreversível à medida que Eλc se desloca para potenciais mais positivos.

É importante notar (Fig. 28) que para o valor de Eλc = -1,35 V a corrente na varredura positiva subseqüente apresenta valores negativos e um pico de corrente catódica é registrado. Quando o valor de Eλc atinge -1,36 V, é observada histerese de corrente.

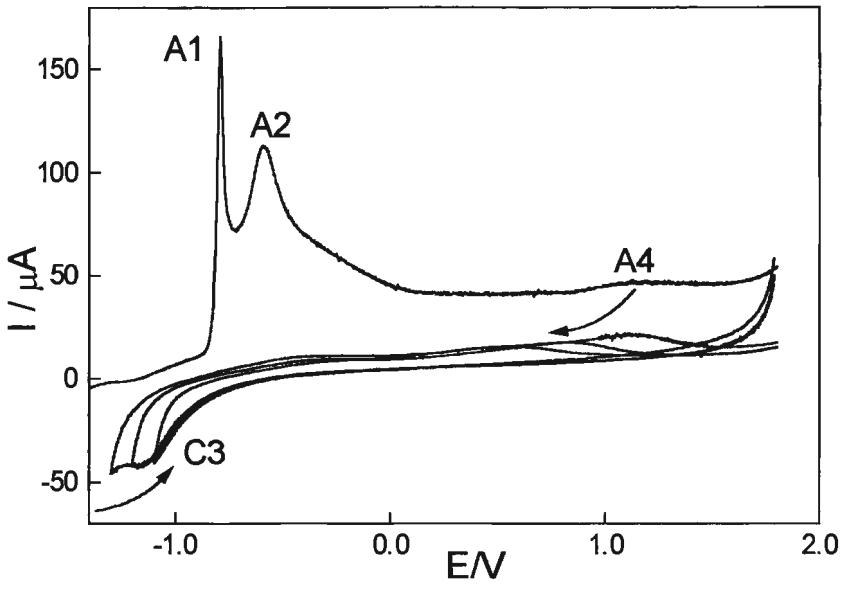

Fig. 27. Detalhe dos voltamogramas efetuados com Eλc variando na região do pico de redução C3 e Eλa = 1,8 V fixo, v = 0,2 V s^{-1}. Eletrodo A.

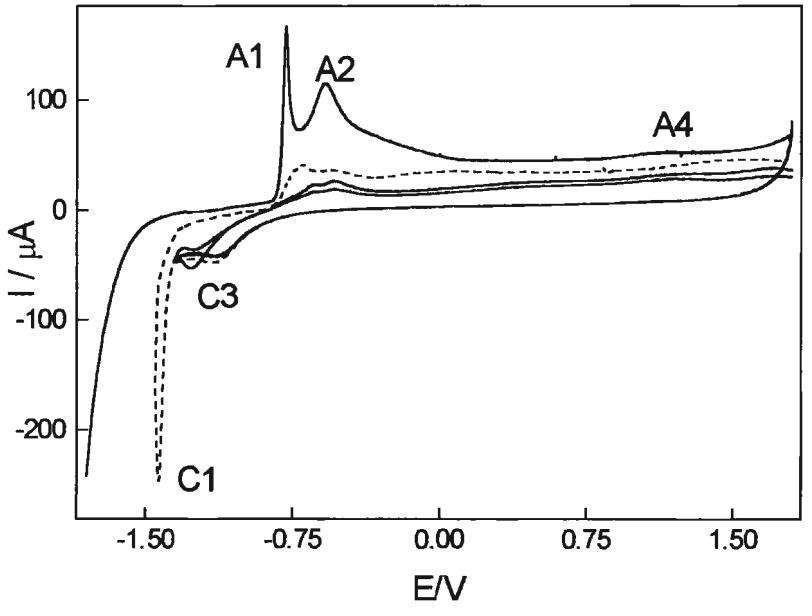

Fig. 28. Voltamogramas obtidos com Eλc variando entre -1,5 e -1,3 e Eλa = 1,8 V fixo, v = 0,2 V s^{-1}. Eletrodo A.

A Fig. 28 permite observar a diminuição do pico A1 e seu deslocamento no sentido positivo, assim como a diminuição do pico A2. A diminuição da corrente para ambos picos de corrente está relacionada com a diminuição da área livre do metal, porque o óxido não foi totalmente reduzido na incursão

anterior a potenciais negativos. O deslocamento do pico está relacionado com a resistência, ou seja a espessura do filme remanescente na superfície.

Os resultados até agora apresentados evidenciam a existência de três regiões no perfil anódico. A primeira corresponde aos primeiros estágios de formação do filme. Revela a formação de filme que se reduz completamente no decorrer da região do único pico de redução. A segunda região abrange a região de transição e envolve dois picos de redução. Embora o filme formado seja totalmente reduzido, só é atingido em potenciais que limitam o desprendimento de hidrogênio. O crescimento do filme passivante corresponde à terceira região considerada. O filme crescido nessas condições de potencial não é reduzido totalmente no decorrer da varredura negativa e apresenta propriedades elétricas diferentes aos filmes formados em intervalos menos positivos de potencial. A redução do mesmo pode envolver processos em fase sólida segundo resultados referentes à variação do sobrepotencial de redução. Processos de nucleação catódica, sugeridos pela presença de histerese de corrente nos perfis, podem ocorrer.

Modelos de formação e crescimento de filmes

Formação de filmes sobre metais

É grande a importância teórica e prática da formação de filmes sobre metais e por esse fato, a motivação para descrever os processos é constante. Nos últimos 70 anos foi publicado um grande número de trabalhos baseados em hipóteses físicas, que permitiram estabelecer o modelo matemático do processo para depois serem confrontadas com os dados experimentais. Os primeiros trabalhos que envolvem formação eletroquímica de filmes se referem a técnicas estacionárias e, somente nas últimas décadas, surgiram modelos envolvendo técnicas de transiente. Existem várias classificações dos modelos fundamentadas em diversas características.

A classificação apresentada a seguir fundamenta-se na morfologia do filme, considerando-se teorias de formação para filmes contínuos e não contínuos.

Nos modelos para filmes contínuos admite-se que a superfície do substrato encontra-se totalmente coberta pelo filme. A proposta básica destes modelos, que admitem que o metal é constituído por uma rede de cátions imersos numa nuvem de elétrons livres, é que o crescimento depende da migração dos íons através do filme. Os mecanismos básicos de crescimento são dois: migração iônica assistida pelo campo elétrico e intercâmbio de posições.

O crescimento de um filme, então, pode ser considerado como conseqüência de cátions do metal se trasladando por algum dos mecanismos mencionados. Muitas vezes em lugar de ser descrito o deslocamento do cátion, é apresentado o transporte de defeitos. As considerações não mudam porque o deslocamento de um íon gera defeitos, que são transportados no sentido oposto.

Originalmente este tipo de teoria, desenvolvida por Verwey [92] considera que a nova fase se forma por um mecanismo de transporte intersticial. Neste mecanismo uma barreira dificulta o transporte do átomo, sendo a barreira periódica e simétrica. Verwey admite a presença de um

campo elétrico uniforme que diminui a barreira de potencial facilitando a migração em um dos sentidos.

O modelo de Cabrera e Mott [93] é baseado nas mesmas considerações feitas por Verwey, mas admite que a etapa determinante do processo é a entrada de defeitos na nova fase. Esta é uma diferença fundamental pois considera o transporte através da fase de óxido o controle do processo, e não através da interface metal/óxido.

Os dois modelos citados se aplicam a sistemas em que o filme cresce em condições eletroquímicas estacionárias.

Dewald [94] foi o primeiro a considerar o efeito das cargas espaciais, estabelecendo um modelo mais geral, onde as hipóteses de Verwey, e Cabrera e Mott correspondem à situações limite do caso mais geral.

Paralelamente, foi proposto um outro modelo por Lanyon e Trapnell [95] e, posteriormente por Green [96] e Law [97]. Os autores descreveram o início da oxidação dos metais utilizando o mecanismo do anel ("place-exchange"). Este mecanismo permite explicar qualitativamente o crescimento do filme mediante a repetição sucessiva do processo de "place-exchange".

Sato e Cohen [98] desenvolveram um tratamento quantitativo para o modelo que considera técnicas eletroquímicas estacionárias, admitindo que todas as rotações são simultâneas e que a energia de ativação da mudança de posição varia linearmente com o aumento de espessura.

Na década de oitenta, D`Alkaine e colaboradores [81,82,100,101] propuseram o chamado modelo ôhmico. Neste modelo supõe-se que o movimento dos íons dentro de filme é do mesmo tipo que na solução, já que os filmes são amorfos ou géis no início de sua formação.

Na mesma década, Macdonald D.D. e colaboradores desenvolveram o modelo de defeito pontual [102]. O modelo prediz que a espessura do filme e o logaritmo da corrente (medidas em estado estacionário) devem variar linearmente com o potencial aplicado. O modelo é válido sempre que as vacâncias catiônicas ou aniônicas dominem a transferência de carga iônica através do filme. A teoria foi estendida [103] para os casos em que efeitos

cinéticos controlam a dissolução irreversível do filme ou a geração e aniquilação de vacâncias (catiônicas ou de oxigênio).

Por outro lado, os modelos para filmes não contínuos descrevem a nucleação e o crescimento do filme para coberturas parciais da superfície. Estes modelos podem ser divididos em três grupos: teorias de nucleação, de grau de cobertura variável e combinadas.

As teorias de nucleação admitem que o filme a ser gerado origina-se em núcleos e que a formação dos núcleos é a etapa determinante. Nucleação é a formação de microfases em sítios da superfície energeticamente favoráveis, chamados sítios ativos. Os núcleos crescem com orientação e formato determinado.

Os primeiros trabalhos referentes à nucleação desenvolveram-se nas décadas de 20 e 30, embora os resultados só tenham surgido a partir de 1950 como conseqüência do desenvolvimento de equipamentos adequados. Fleishmann e Thirsk [104-106] desenvolveram expressões analíticas relacionando corrente e tempo para os modelos de nucleação em condições potenciostáticas. Observam-se dois casos limites, um deles para velocidades de nucleação altas e outro quando a velocidade é baixa. No primeiro caso a nucleação ocorre em todos os sítios ativos de forma instantânea, enquanto no segundo caso a superfície é coberta de forma progressiva.

Os núcleos não podem aumentar indefinidamente, podendo ocorrer superposição. Bewick, Fleischmann e Thirsk [107] aplicaram o teorema de Avrami [108] ao cálculo da área superposta e chegaram a "correções" devidas à sobreposição para as expressões de nucleação instantânea e progressiva determinadas anteriormente.

O efeito da perturbação potenciodinâmica nos processos de nucleação só foi considerado mais recentemente [109-113]

Nas teorias de grau de cobertura variável, a cobertura do filme tem um papel fundamental na cinética de formação da nova fase. O tempo de análise é maior que o tempo da nucleação e a superfície é vista parcialmente coberta.

Dentre os modelos descritos para técnicas estacionárias, os pertencentes a Ogura [114] e a Ebersbach, Shwabe e Ritter [115] consideram a dissolução do metal.

Müller [72] em 1931 propôs um modelo para explicar a formação de filmes porosos e insolúveis, no qual a velocidade de formação é limitada pela resistência da solução nos poros. Seu trabalho baseia-se em dados obtidos galvanostaticamente.

Arvia e colaboradores [116] desenvolveram a teoria de Müller para condições potenciodinâmicas. É importante assinalar que ambos os modelos consideram a espessura do filme constante.

Devilliers e outros [117] descrevem um modelo geral, no qual os modelos anteriores seriam casos particulares. É descrita a formação de filmes de baixa condutividade e a espessura é considerada variável.

Srinivasan e Gileadi [118] propuseram um modelo para condições potenciodinâmicas onde se admite que o filme é formado por um processo de adsorção que obedece a uma isoterma de Langmuir.

Dentro das teorias combinadas se incluem aquelas que consideram a formação de filme em termos de uma combinação de processos. Para o caso de processos de nucleação e de adsorção [111,113,119], os processos podem ser competitivos, quando a nucleação ocorre nos mesmos sítios ativos, ou não competitivos quando os sítios ativos são diferentes.

É importante assinalar que diferentes modelos podem representar o mesmo processo de formação de filme sobre o metal, complementando um ao outro e não apresentar conflito algum. Deste forma, no estudo da formação do filme sobre estanho em meio ácido cítrico, Giannetti e outros [1] consideraram que dois dos modelos para crescimento não contínuo eram aplicáveis. Ambas as descrições eram complementares, ainda que em cada uma considerasse diferentes parâmetros para elaborar o modelo físico.

A discussão dos modelos apresentada limitou-se aos aspectos qualitativos, tendo como objetivo dar uma visão global. Para este trabalho os aspectos matemáticos serão mostrados em cada caso particular quando for aplicado algum modelo.

Modelos aplicados à formação e crescimento de filmes na superfície de estanho

No caso específico do estanho, vários modelos têm sido aplicados para descrever os processos anódicos e catódicos. O modelo de Müller-Calandra [72,116] foi aplicado para o estanho tanto para a interpretação dos dois picos anódicos quanto do principal catódico [17], em meio tampão de borato, pH = 8,6. Entretanto, o típico comportamento linear da corrente e do potencial de pico em função de $v^{1/2}$ verificado no modelo, foi restrito a um intervalo de potencial da varredura no sentido positivo. Para um meio semelhante, tampão borato, pH = 8,2 [78], descreveu-se o segundo processo anódico e o catódico mediante o uso de modelo de controle pela resistência nos poros do filme.

O comportamento do primeiro pico anódico em meio NaOH concentrado, [55] também foi descrito mediante o crescimento controlado pela resistência nos poros do filme. Por outro lado, em condições experimentais opostas, meio ácido cítrico 0,5 M, pH = 1,8, o modelo foi novamente aplicado para um intervalo de velocidade de varredura relativamente elevado no único pico anódico observado [1]. Também em meio ácido (tampão citrato pH = 5 e 6) [16] o modelo de controle pela resistência nos poros foi adequado para descrever a formação do filme e sua redução (aplicado ao segundo pico anódico a ao pico catódico). Em trabalho posterior, os mesmos autores, empregando novamente meio tampão citrato pH = 6 [18] explicaram o processo catódico mediante o uso de modelo de controle por resistência nos poros do filme.

Tratamento do pico A1

A influência da velocidade de varredura, compreendida entre 0,005 e 0,3 V s^{-1}, nos perfis potenciodinâmicos foi estudada na região de potenciais do pico A1. A Fig. 29 mostra as curvas potenciodinâmicas para velocidades compreendidas entre 0,005 e 0,1 V s^{-1}. Os potenciais dos picos A1 e C1, assim como as correntes de pico mudam com a velocidade de varredura. Com o aumento do valor da velocidade, o pico A1 se desloca para potenciais positivos, enquanto que C1 desloca-se na direção oposta.

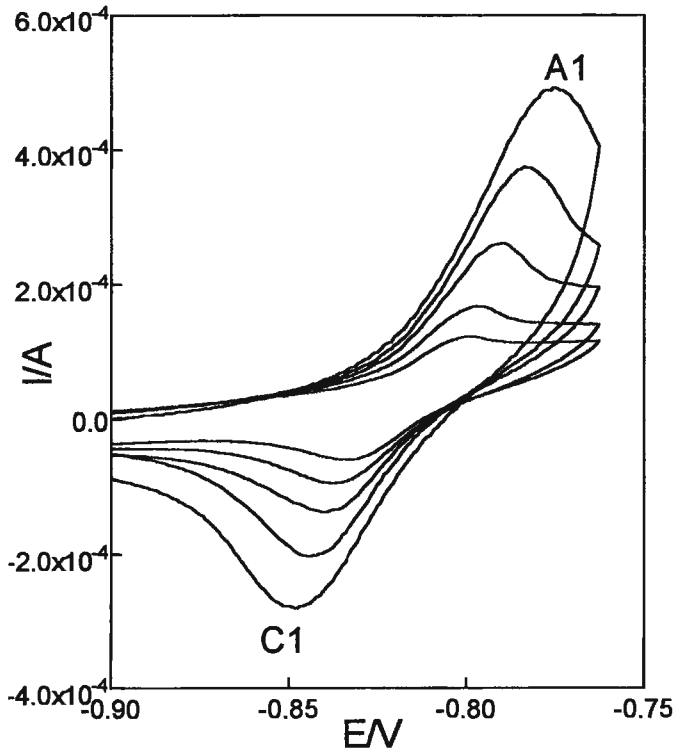

Fig. 29. Curvas potenciodinâmicas do eletrodo de estanho em meio de bicarbonato de sódio 0,5 mol L^{-1} para velocidades compreendidas entre 0,005 e 0,1 V s^{-1}. Eletrodo C.

Foi verificada uma relação linear do potencial e da corrente do pico A1 em função de $v^{1/2}$ (Fig. 30). Estas relações indicam que o processo de formação do filme pode ser explicado pelo mecanismo controlado pela resistência da solução nos poros do filme, proposto por Müller-Calandra [72,116]. De acordo com este modelo, a resistência do sistema filme-poro é relativamente pequena. A resistência atinge um valor máximo inibindo a formação do filme quando aproximadamente 99 % da superfície estiver coberta.

As expressões para a corrente e o potencial de pico são [116, 120]:

(Eq. 1) $$Ip = \left(\frac{nF\rho\kappa}{M}\right)^{1/2} A\left(1-\theta_p\right)v^{1/2}$$

(Eq. 2) $$Ep = Eo + \left(\frac{nF\rho\kappa}{M}\right)^{1/2}\left[\left(\frac{\delta}{\kappa}\right)+RoA\left(1-\theta_p\right)\right]v^{1/2}$$

onde M é a massa molar do filme formado pela passagem de nF coulombs de carga, ρ é a massa específica do filme, κ a condutividade específica da solução contida nos poros, R_o a resistência do circuito externo, A a área total, δ a espessura do filme, E_o o potencial de formação espontâneo do filme, e θ_p o grau de cobertura.

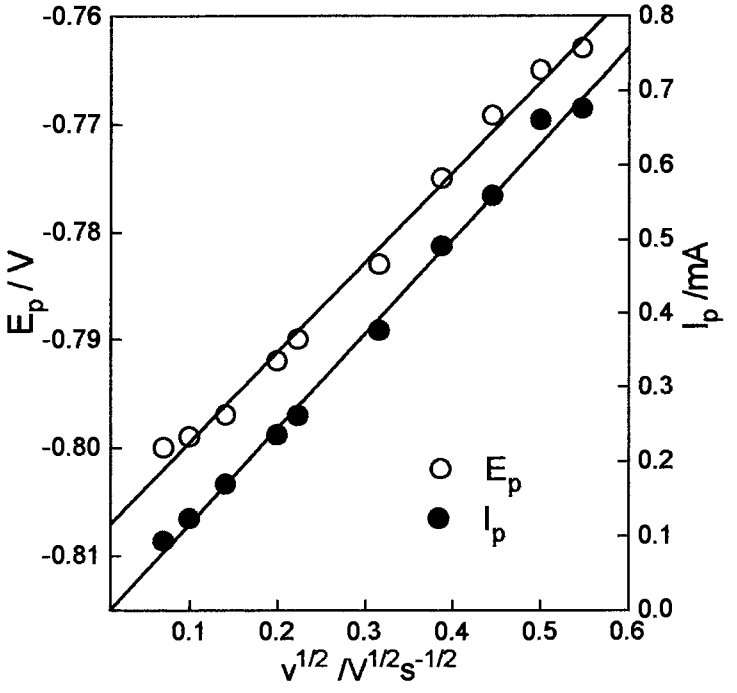

Fig. 30. Curvas I_p vs $v^{1/2}$ e E_p vs $v^{1/2}$ obtidas a partir dos voltamogramas registrados para velocidades compreendidas entre 0,005 e 0,3 V s^{-1}.

Para avaliar o parâmetro θ_p empregou-se a *(Eq. 1)*, e admitindo-se massa molar de 135 g mol^{-1} que corresponde ao SnO, condutividade de 6 mS cm^{-1}, massa específica de 5,4 g cm^{-3} e A = 0,196 cm^2 (que corresponde ao eletrodo C). Do coeficiente angular da reta da Fig. 2 obtém-se $I_p/v^{1/2}$ igual a 1,28 x 10^{-3} $(CS)^{1/2}$. A substituição destes valores na *(Eq. 1)* resulta em θ_p igual a 0,9996 de onde conclui-se que o modelo é aplicável para explicar a formação de filme no pico de corrente A1. O comportamento linear, assim como a obtenção de valores da fração de superfície do eletrodo coberta, θ_p, estão de acordo com o modelo de Müller-Calandra [72,116]. O potencial de formação espontânea do filme, obtido a partir da extrapolação da reta de E_p vs $v^{1/2}$ *(Eq. 2)*

na origem, mostra o valor de -0,81 V. Este valor está livre da influência da polarização e é mais adequado para ser comparado com valores termodinâmicos.

Tratamento do pico A2

O pico A2 sofre uma contribuição do processo A3, localizado entre os picos A1 e A2 que foi evidenciado para $v \leq 50$ mV s^{-1}. A contribuição referente ao pico A3 foi eliminada mediante a aplicação do procedimento de deconvolução eletroquímica experimental como será visto mais adiante. O pico A2 apresenta mudanças após terem sido realizadas as deconvoluções eletroquímicas. O valor da corrente de pico diminui, assim como há uma pequena mudança nos valores do potencial de pico.

Para o pico A2 também é observada uma relação linear de I_p e E_p em função de $v^{1/2}$, ver Fig. 31.

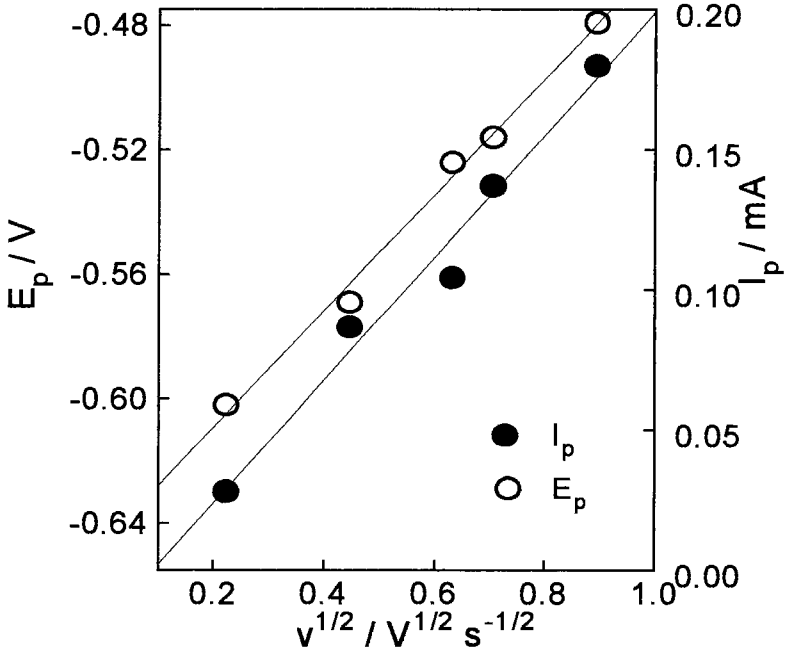

Fig. 31. Curvas I_p vs $v^{1/2}$ e E_p vs $v^{1/2}$ obtidas a partir dos voltamogramas registrados para velocidades compreendidas entre 0,05 e 0,8 V s^{-1}. Eletrodo A.

Admitindo que a espécie formada no pico A2 seja predominantemente SnO_2, e considerando massa molar de 150,7 g mol^{-1}, uma densidade de

6 g cm^{-3}, e condutividade de 6 mS cm^{-1}, é obtido o valor de θ_p. Obtem-se θ_p igual a 0,9997 para *A* igual à área geométrica (*A* = 0,049 cm^2, que corresponde ao eletrodo A). É possível concluir que o crescimento do filme também nesta região de potencial segue o modelo proposto por Müller-Calandra [72,116].

Tratamento do patamar de corrrente

A corrente estacionária observada no perfil anódico no intervalo de potencial entre 0 e 0,8 V é típica de processos de crescimento de filme compacto. Na literatura há consenso sobre a ocorrência de um processo de crescimento de filme compacto no patamar de corrente. Não obstante, a descrição do fenômeno tem merecido várias interpretações. Kapusta e Hackerman [17] estudam essa transformação mediante técnicas potenciostáticas e galvanostáticas e propõem que na região do patamar ocorre a oxidação direta do metal a SnO_2. A relação logarítmica da carga de redução em função do tempo foi explicada com o emprego do modelo proposto por Sato e Cohen [98]. O comportamento muda para filmes crescidos em valores elevados de potencial e tempos longos. Nessas condições, o modelo de Cabrera e Mott [93] foi empregado para a descrição do filme.

Outros autores [78] estabelecem semelhanças entre o comportamento anódico dos metais válvula e do estanho para o crescimento de filmes passivantes em condições galvanostáticas. As relações resultantes entre potencial e tempo foram descritas pela presença de um processo de crescimento de filme controlado por transporte iônico em condições de alto campo elétrico.

Tanto o controle por transporte iônico em condições de alto campo elétrico quanto o controle por mecanismo de troca de posições ou "place-exchange", modelos encontrados na literatura do estanho para explicar o crescimento do filme passivante, foram avaliados em condições não dinâmicas do sistema.

É conhecido que as condições experimentais definem a resposta do sistema e que, diferentes perturbações de potencial aplicadas ao eletrodo evidenciam processos diferentes. Estabelecer uma comparação direta entre os

resultados obtidos em condições estáticas e realizar uma extrapolação para condições dinâmicas de crescimento é arriscado. Assim, o processo de crescimento potenciodinâmico do filme foi avaliado mediante a aplicação de leis de crescimento pertinentes, todas elas desenvolvidas para técnicas dinâmicas [121]. A avaliação foi estabelecida empregando a variação do valor da corrente do patamar com a velocidade de varredura:

a) Mecanismo "Place Exchange", que verifica as seguintes equações:

$$\text{(Eq. 3)} \qquad i = \beta B v$$

onde $\beta = \dfrac{0{,}5F}{RT}$, e $B = \dfrac{4neRT}{Wl^2}$,

sendo n o número de átomos de oxigênio por fórmula unitária do óxido formado, e a carga elementar do elétron, l a distância reticular entre os átomos de oxigênio, W a energia de ativação para o intercâmbio de posição do par M-O (metal-oxigênio).

b) Caso para alto campo elétrico, que verifica as seguintes equações:

$$\text{(Eq. 4)} \qquad \log i = \log A + \left(\frac{6FB}{2{,}3V_m}\right)\left(\frac{v}{i}\right),$$

onde A é definido pela equação seguinte,

$$A = zen\upsilon \exp\left(\frac{-W}{RT}\right)$$

e B é definido a continuação,

$$B = \frac{azF}{RT}$$

Nas equações anteriores, V_m é o volume molar do óxido, n é o número de partículas carregadas por unidade de superfície subindo a barreira (W), υ é a freqüência característica da rede, a a largura metade da barreira do movimento iónico e, z é a valência do íon móvel.

c) Caso de baixo campo elétrico, controlado por migração dentro do filme, que verifica a seguinte equação:

$$(Eq.\ 5) \qquad i = \left(\frac{12FAB}{V_m}\right)^{1/2} v^{1/2}$$

onde as variáveis têm o mesmo significado que no caso anterior

d) Caso de baixo campo elétrico, controlado por injeção ao filme, que verifica a seguinte equação:

$$(Eq.\ 6) \qquad i = \left(\frac{6F\alpha^{1/2}}{V_m}\right)\left(\frac{v}{i^{1/2}}\right)$$

onde as variáveis têm o mesmo significado que no caso b).

Os casos (b), (c) e (d) foram descartados, já que foi verificada a linearidade entre *i* e *v*. O gráfico da Fig. 32 mostra esse fato.

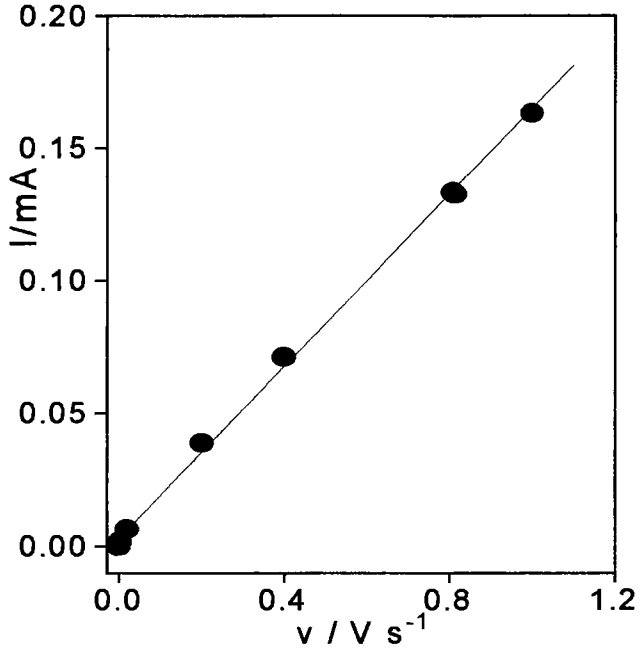

Fig. 32. Curva I vs v para a região do patamar de corrente das curvas potenciodinâmicas. Eletrodo A.

Para poder afirmar que o processo verifica a lei de crescimento em questão é imprescindível verificar se as variáveis definidas no modelo tem sentido físico para nosso caso experimental. Deste forma, foi calculado o valor da energia de ativação W para compará-lo com dados experimentais de difusão de sólidos.

Com o valor do coeficiente angular da reta da Fig. 32, e realizando as substituições necessárias foi determinado o valor de *W*. Considerando *l* aproximadamente 3,5 Å, a área geométrica 0,049 cm^2 (que corresponde ao eletrodo A), e supondo um fator de rugosidade de 4, o valor de *W* resulta da ordem de 80 kJ mol^{-1}, que é um valor aceitável para difusão de sólidos [122]

A estimativa do valor da rugosidade foi feita mediante inspeção visual, segundo o procedimento apresentado por Kuhn [123] A inspeção visual da superfície, segundo o autor, permite realizar uma boa estimativa do valor do fator de rugosidade de uma amostra. Assim, para o mercúrio, perfeitamente liso e considerado padrão, é estabelecido o valor de fator de rugosidade como a unidade (f_R = 1). Quando um metal é polido, possuirá seguramente f_R >1. A rugosidade para um metal polido e com brilho não supera o triplo do valor do mercúrio. Superfícies com aspecto "acetinado" têm um fator de rugosidade 5 <f_R <10, e quando o metal tem aparência escura provavelmente 50 <f_R <200. Um valor de f_R = 3 foi considerado no presente trabalho nas condições de crescimento do filme no intervalo do patamar de corrente. Para a estimativa do valor de f_R. foi considerado tanto para o pré-tratamento realizado no eletrodo quanto o fato de já terem crescido filmes de óxido em A1 e A2.

É importante salientar que como o valor de *W* aumenta linearmente com a espessura, o filme não pode crescer além de um determinado valor de espessura e continuar sendo descrito pelo modelo. A limitação do crescimento aparece no valor de *W*. Quando este for muito elevado, o crescimento se efetuaria mediante outro mecanismo envolvendo energia de ativação menor.

Tratamento do pico C1

A influência da variação da velocidade da varredura no comportamento do pico de redução C1 mostra a natureza complexa da redução. Quando os

valores de I_p e E_p são colocados em função de $v^{1/2}$ *(Eq.1)* e *(Eq. 2)*, é observado um comportamento linear, Fig. 33. Porém, esse comportamento é parcial, já que só é observado para valores de Eλa ≤ -0,75 V, ou seja no intervalo de formação do pico A1. Mesmo nessas condições experimentais, a linearidade de E_p apresenta algumas restrições: só é verificada a partir de $v = 0{,}02\ V\ s^{-1}$.

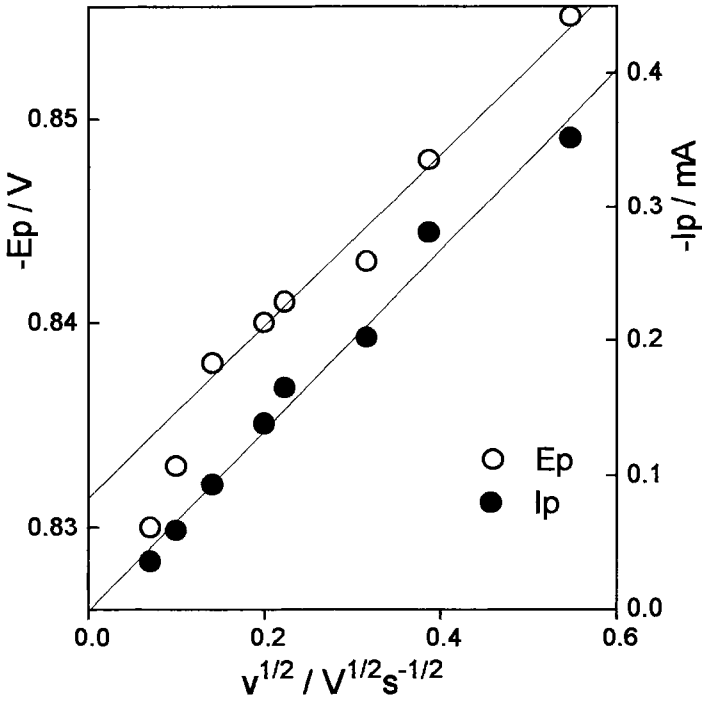

Fig. 33. Curvas I_p vs $v^{1/2}$ e E_p vs $v^{1/2}$ obtidas a partir dos dados dos voltamogramas registrados para velocidades compreendidas entre 0,05 e 0,3 V s^{-1}. Eletrodo A.

Este resultado pode ser interpretado em termos de redução do filme com controle segundo modelo de Müller-Calandra [72,116]. Observa-se que a reta I_p em função de $v^{1/2}$ intercepta a origem, em acordo com o modelo, *(Eq.1)*. Do coeficiente angular da reta da Fig. 33 obtém-se um valor de $0{,}67 \times 10^{-3}\ (CS)^{1/2}$. Introduzindo os valores na *(Eq.1)*, estima-se θ_p ($\theta_p = 0{,}999$), que está de acordo com o previsto pelo modelo. A extrapolação da reta E_p em função de $v^{1/2}$ *(Eq.2)* para o valor de velocidade zero corresponde a um valor de -0,83 V. Este valor é 11 mV mais negativo que o valor do potencial de equilíbrio da reação $Sn/Sn(OH)_2$. Lembrando o valor obtido da extrapolação para o tratamento do

pico A1, -0,81 V, pode-se dizer que os processos em A1 e C1, neste intervalo de potencial correspondem à reação $Sn/Sn(OH)_2$.

Para intervalos de potencial mais amplos e que abrangem um número maior de processos anódicos, o comportamento do pico C1 apresenta maior complexidade. Assim, para Eλa = -0,6 V, duas regiões são evidenciadas no gráfico $\ln(I_p)$ vs. ln(v), Fig. 34.

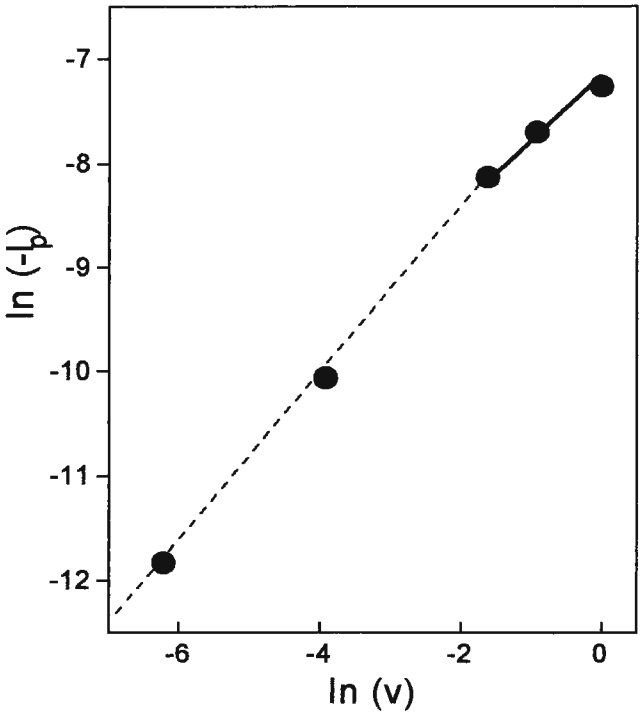

Fig. 34. Curvas $\ln(-I_p)$ vs ln(v). Dados obtidos a partir dos voltamogramas registrados para velocidades compreendidas entre 0,02 e 1 V s^{-1}. Eletrodo A.

A região que corresponde a valores de $v \leq 0,2$ V s^{-1}, apresenta boa linearidade, com coeficiente angular de 0,8. Na região relativa a valores de $v > 0,2$ V s^{-1}, foi avaliado um coeficiente angular de 0,53.

Curvas que repetem o comportamento anterior para a redução de um filme formado potenciodinamicamente, com duas regiões definidas são observadas no intervalo de valores de Eλa compreendidos entre -0,6 e -0,1 V. Esse intervalo corresponde no perfil de oxidação ao aparecimento do pico A2 e região de transição. Resultados semelhantes, com relação à presença de duas regiões lineares no gráfico logarítmico da mesma natureza, foram interpretados

por Conway e Kannangara [124] em termos da ocorrência de um processo com controle misto (difusional e em fase sólida). No trabalho mencionado [124], duas contribuições de corrente eram evidenciadas no pico catódico com a rotação do eletrodo. A rotação também resulta no presente trabalho no desdobramento do pico de redução C1, para o intervalo de valores de $E\lambda a$ considerados (ver capítulo Experimentos com eletrodo de disco rotativo). Embora uma análise mais aprofundada seja apresentada no capítulo correspondente ao uso de eletrodo de disco rotativo, é de utilidade adiantar que o desdobramento do pico C1 só se manifesta com a rotação e para valores de $E\lambda a$ na região do pico A2. Numa primeira aproximação pode-se considerar o pico C1 como um processo complexo, formado por duas contribuições de corrente, uma difusional e outra em fase sólida.

Avançando na região anódica (para valores de $E\lambda a > -0,1$ V), são determinados a partir dos gráficos logarítmicos, valores de coeficiente angular compreendidos entre 0,70 e 0,81. Em primeira instância, nenhum dos modelos usuais de formação e crescimento de filmes apresenta uma relação com estas características. Cabe a possibilidade de que a falta de padronizado das condições de formação do filme reflita nos resultados relativos à redução.

Para avaliar esta possibilidade, duas séries de ensaios foram realizados. Numa das séries tanto a velocidade de varredura anódica (v_a) quanto a catódica (v_c) eram da mesma magnitude. Na outra série, a formação era padronizada mantendo o valor de $v_a = 0,2$ V s^{-1} fixo enquanto variava-se sistematicamente o valor de v_c. Os resultados apresentados na Fig. 35, permitem visualizar o mesmo comportamento nas duas condições no que se refere aos valores de I_p. Por outro lado, diferenças apreciáveis nos valores de E_p, para valores de v pequenos, (Fig. 36) são observados.

O coeficiente angular das retas da Fig. 35 apresentam os valores 0,79 para os dados determinados a partir de ensaios com formação de filme padronizada, e um valor de 0,81 para ensaios não padronizados. Relações lineares são evidenciadas no gráfico que apresenta a variação do valor de E_p, porém com coeficientes angulares diferentes para cada série de ensaios. As diferenças são evidentes unicamente para valores de velocidades baixos.

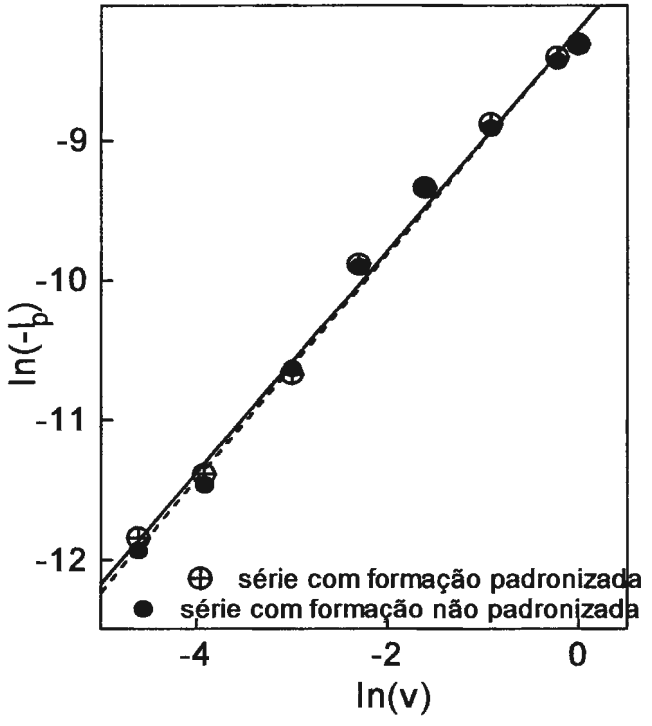

Fig. 35. Curva ln(-Ip) vs ln(v) com dados obtidos a partir dos voltamogramas registrados para velocidades compreendidas entre 0,02 e 1 V s^{-1}. Eletrodo B.

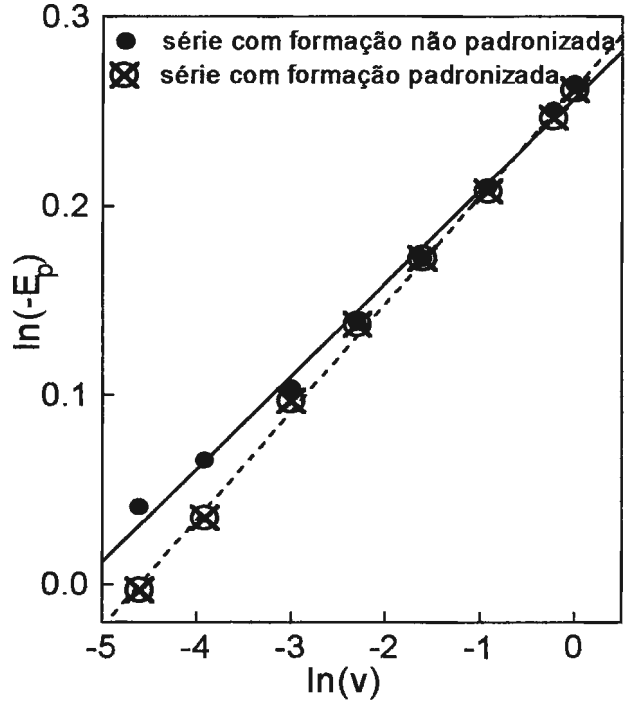

Fig. 36. Curvas ln($-E_p$) vs ln(v) obtidos a partir dos voltamogramas registrados para velocidades compreendidas entre 0,02 e 1 V s^{-1}. Eletrodo B.

Trabalhos apresentando variações de Ip proporcionais a $v^{0,6}$ têm sido citados [125] e as características anteriormente mencionadas foram atribuídas a processos de nucleação. Nesses trabalhos, o estudo dos processos de nucleação foi estendido a técnicas potenciodinâmicas. Uma relação linear entre I_p e $v^{0,6}$ é observada para o pico C1 quando uma varredura no sentido positivo até Eλa = 0,4 V era realizada, Fig. 37.

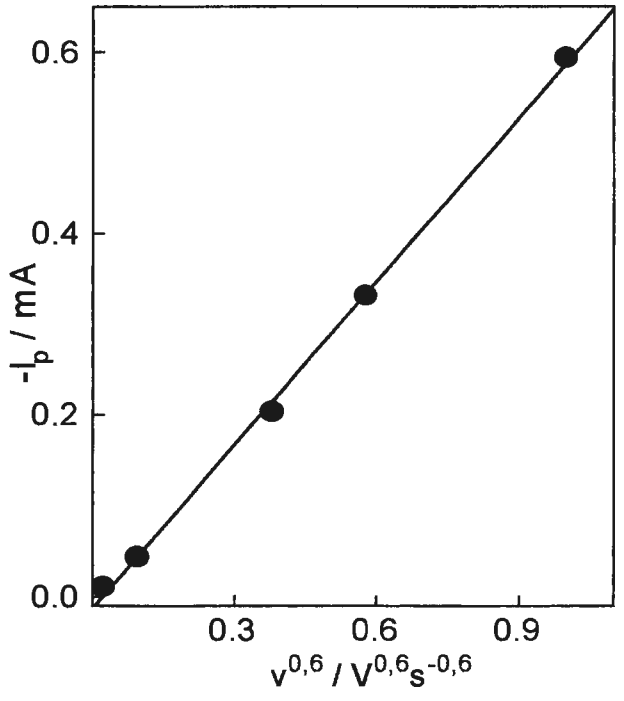

Fig. 37. Curva $-I_p$ vs $v^{0,6}$ obtidos a partir dos voltamogramas realizados para velocidades compreendidas entre 0,02 e 0,8 V s^{-1}. Eletrodo B.

Correlacionar o pico C1 com um processo de nucleação parece ter fundamento, tendo em conta os resultados já analisados para o referido intervalo de potencial nos ensaios de variação sistemática do potencial de corte catódico, Eλc. Para um intervalo de valores de Eλa entre 0 e 0,9 V, os perfis de redução mostraram histerese de corrente no primeiro trecho descendente do pico C1, o que sugere a ocorrência de processos de nucleação na redução. Ensaios aplicando degraus de potencial, e que corroboram a presença de fenômenos de nucleação, serão apresentados mais adiante (ver capítulo Estudos empregando cronoamperometria). Assim, numa primeira instância parece lógico assumir a ocorrência de um processo de nucleação que dá início

ao processo global de redução, sendo que núcleos de metal estariam formando-se e crescendo na matriz de óxido.

A aplicação de modelos já conhecidos e empregados na formação de filmes na superfície de eletrodos metálicos, aporta não só informações referentes às características dos mesmos, mas também permite estimar a natureza das espécies envolvidas mediante o emprego de parâmetros comparáveis com dados termodinâmicos. A complexidade do sistema aumenta com o incremento do intervalo de potencial considerado. Assim, a ocorrência do pico A2 e a região de transição é refletida no pico de redução, complicando a interpretação dos processos envolvidos. Há consenso com os ensaios preliminares referente à mudança das características do filme formado em potenciais localizados a partir do máximo do pico A2.

Estudos empregando cronoamperometria

Os estudos realizados com técnicas cronoamperométricas foram motivados pela observação de histerese de corrente na redução para algumas das séries de ensaios da influência do valor de Eλc, efeito indicativo de ocorrência de processos de nucleação [91]. A evidência experimental da presença de fenômenos de nucleação mediante técnicas cronoamperométricas, completa outras evidências recolhidas no decorrer do trabalho. Assim, os resultados da cronoamperometria apoiam tanto a histerese de corrente quanto o comportamento linear de $I_p^{0,6}$ em função de v para o pico catódico C1 (ver item Tratamento do pico C1). É importante salientar que embora não seja possível estabelecer uma correlação direta entre resultados obtidos mediante o emprego de técnicas diferentes, conclusões úteis podem ser obtidas da comparação criteriosa dos resultados.

Por outro lado, com o objetivo de alcançar uma interpretação mais completa da natureza dos processos de formação e crescimento de filmes, foram feitas medidas cronoamperométricas na porção anódica, com resultados indicativos da presença de nucleação no decorrer da formação de filmes em elevados sobrepotenciais.

A eletrorredução do filme potenciodinamicamente formado no decorrer de uma varredura positiva com as seguintes características: Eλa = 0 V, Eλc = -1,8 V e v = 200 mV s^{-1}, pode ser explicada em termos de processos de nucleação. Nas mesmas condições experimentais relativas à formação do filme anódico, foi observado no item Influência do potencial de corte catódico no perfil potenciodinâmico de estanho, histerese de corrente na região do principal pico de redução. Na Fig. 38 são mostradas as curvas cronoamperométricas resultantes da aplicação de um degrau de potencial com valor inicial E_i = 0 V e final E_f variando no intervalo compreendido entre -1,0 e -1,6 V.

As curvas exibem formato atípico já que a parte inicial dos máximos de corrente é inacessível nas condições experimentais. Esse fato limita

parcialmente a análise do mecanismo de nucleação. Observa-se que a posição e a altura do máximo de corrente varia segundo o tamanho do degrau aplicado. Assim, evidencia-se que o processo de crescimento dos núcleos é mais rápido conforme aumenta o intervalo que abrange o degrau. Nas curvas correspondentes aos valores de E_f de -1,6 e -1,4 V, não é possível distinguir o máximo de corrente já que está praticamente superposto ao pico devido à carga da dupla camada. Este fato evidencia o crescimento rápido dos núcleos nesses casos, já que ocorre nos primeiros 10 ms.

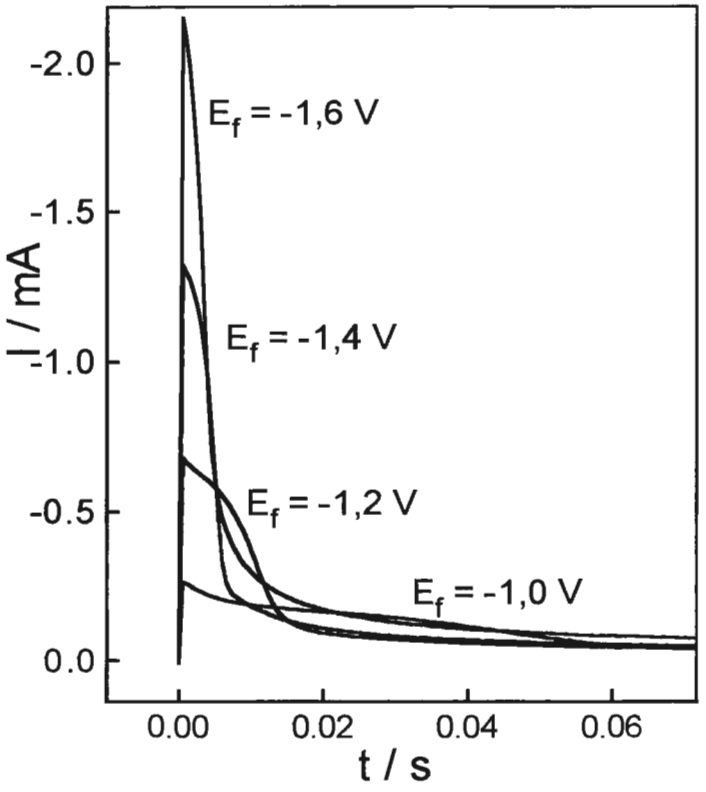

Fig. 38. Cronoamperogramas registrados para E_f no intervalo de potenciais entre -1,0 e -1,6 V, após uma varredura até $E\lambda a$ = 0 V para v = 200 mV s^{-1}. O degrau teve seu início em E_i = 0 V. Eletrodo A.

Curvas cronoamperométricas apresentando o mesmo formato foram observadas em outros sistemas eletroquímicos [141]. Baseados em dados termodinâmicos os produtos superficiais formados no decorrer da varredura positiva até $E\lambda a$ = 0 V podem envolver tanto compostos com Sn(II) e Sn(IV).

Entretanto, o fato dos cronoamperogramas exibirem um único máximo, pode ser interpretado como a eletrorredução de uma camada homogênea.

A parametrização foi realizada empregando rotinas de análise de mínimos quadrados não lineares. Uma boa correlação entre os resultados experimentais e os calculados foram observados, Fig. 39.

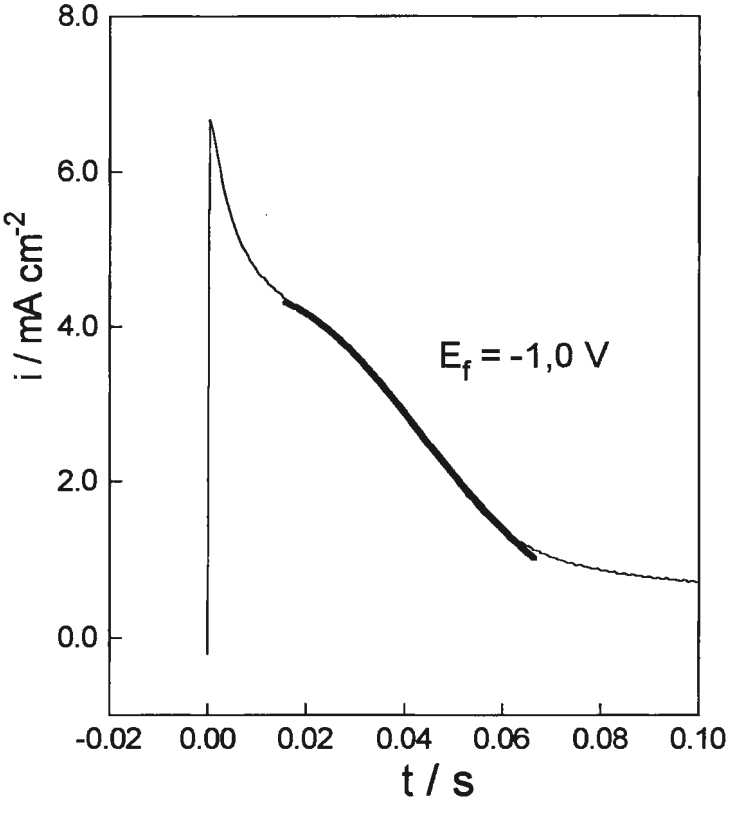

Fig. 39. Cronoamperogramas registrados para E_f = -1,0 V, após uma varredura até $E\lambda a$ = 0 V para v = 200 mV s^{-1}. O degrau teve seu início em E_i = 0 V. Em linha grossa a curva teórica. Eletrodo A.

A porção descendente do pico coincide com a de uma nucleação eletroquímica progressiva e crescimento 3-D controlado por transferência de carga [126], descrito pela *(Eq. 7)*:

(Eq. 7) $$i = P_1\{1-\exp[-P_2(t-P_3)^3]\}\exp[-P_2(t-P_3)^3]$$

Os parâmetros correspondem a:

$P_1 = z\,F\,k_1$

$P_2 = (\pi M^2 k_2^2 A)/(3\rho^2)$

$P_3 = t_{induc}$

onde k_1 e k_2 são as constantes de velocidade que descrevem o crescimento paralelo e perpendicular à superfície do eletrodo, respetivamente, M e ρ são a massa molar e a massa específica da fase que está crescendo, e A é a constante de velocidade de nucleação. P_3 corresponde a um tempo de indução, que nas condições do estudo é negativo.

A presença de um valor negativo de tempo de indução pode ser resultado de mudanças do processo de nucleação no primeiro intervalo de tempo ou à presença de núcleos formados espontaneamente na superfície e que agem como centros de crescimento dos outros formados pela aplicação do degrau de potencial.

Por outro lado, a porção que se continua após a analisada anteriormente, apresenta uma relação linear com $t^{-1/2}$ que pode ser descrita em termos de difusão plana, Fig. 40. A situação ocorre como conseqüência da superposição das camadas de difusão dos núcleos [127].

Se a varredura positiva de potencial atinge valores maiores de $E\lambda a$, os picos relativos à nucleação aparecem completos e melhor definidos, Fig. 41. A presença de unicamente um pico de corrente sugere a eletrorredução de uma camada homogênea de filme, embora nos valores de potencial positivo atingido na varredura possam estar presente tanto espécies de Sn(II) quanto de Sn(IV).

A localização e o máximo do pico de corrente são função do tamanho do degrau aplicado. A *(Eq. 7)* foi empregada para descrever as curvas experimentais. Os valores dos parâmetros resultantes do modelado das curvas experimentais aparecem na Tabela 1. Nela, são comparados os valores obtidos para as curvas relativas a valores de E_f = -1,3 e E_f = -1,5 V.

Observa-se que o parâmetro P_2 foi mais afetado que o P_1 para o mesmo aumento de tamanho de degrau (o primeiro parâmetro aumenta 80 vezes comparado com 4 vezes do segundo parâmetro). Poderia atribuir-se esse crescimento ao aumento de k_2 mais acentuado que o aumento de k_1.

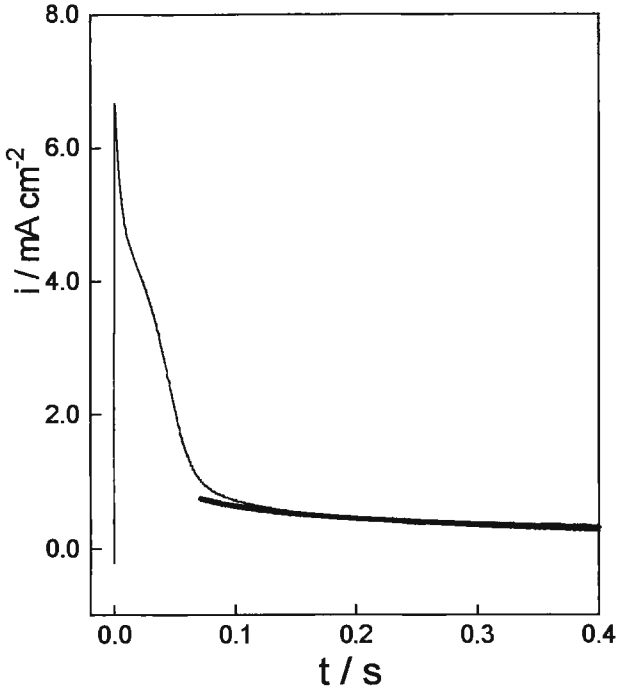

Fig. 40. Cronoamperogramas registrados para E_f = -1,0 V, após uma varredura até $E\lambda a$ = 0 V para v = 200 mV s^{-1}. O degrau teve seu início em E_i = 0 V. Em linha grossa a curva calculada a partir da equação $i = P_4 t^{-1/2}$. Eletrodo A.

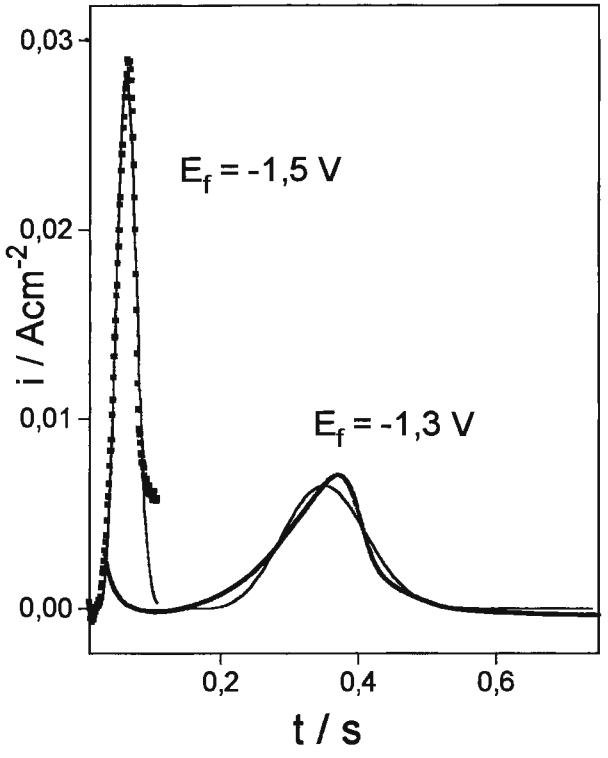

Fig. 41. Cronoamperogramas (pontilhados) registrados para valores de E_f de -1,3 e -1,5 V após varredura de potencial até $E\lambda a$ = 1,1 V com v = 200 mV s^{-1}. O degrau teve seu início em E_i = 1,1 V. Em linha contínua as curvas teóricas calculadas. Eletrodo A.

Entretanto, é citado na literatura [128] que k_2 apresenta uma dependência menor (ou até igual em alguns casos) que k_1 com o potencial, embora nunca maior. A partir da discussão anterior é possível afirmar que o aumento da velocidade na direção paralela à superfície não pode ser a única responsável do aumento significativo do parâmetro P_2. Assim, o fator A que reflete a velocidade de nucleação, deve crescer também e ser parte responsável do aumento de P_2. Resumindo, com a aplicação de um degrau maior, a velocidade de nucleação cresce, assim como as velocidades de crescimento paralela e ortogonal à superfície. O tempo de indução é menor quanto maior for o degrau aplicado.

Tabela 1. Valor dos parâmetros P_1, P_2 e P_3 resultantes do modelado teórico das curvas experimentais, empregando a *(Eq. 7)*. Cronoamperogramas obtidos para valores de E_f de -1,3 e -1,5 V após varredura até $E\lambda a$ = 1,1 V para v = 200 mV s^{-1}. O degrau teve seu início em E_i = 1,1 V.

	P_1 / A cm^{-2}	P_2 / s^{-3}	P_3 / s
E_f = -1,3 V	0,026	118	0,17
E_f = -1,5 V	0,112	9090	0,021

Por outro lado, a aplicação de degraus de potencial positivo ao eletrodo partindo de uma superfície polida e pré-tratada, resulta em curvas cronoamperométricas como as da Fig. 42. O formato da curva registrada para o valor E_f = 2,2 V é típica de um processo de nucleação de múltiplas camadas [120].

Uma coloração amarela foi observada na superfície do eletrodo quando este foi sujeito ao degrau com E_f = 2,2 V. Segundo Shah e Davies [42], uma coloração com as mesmas características foi observada em óxidos crescidos empregando polarização anódica, resultando em uma composição de 68,5% em SnO_2 e 12,4% em SnO.

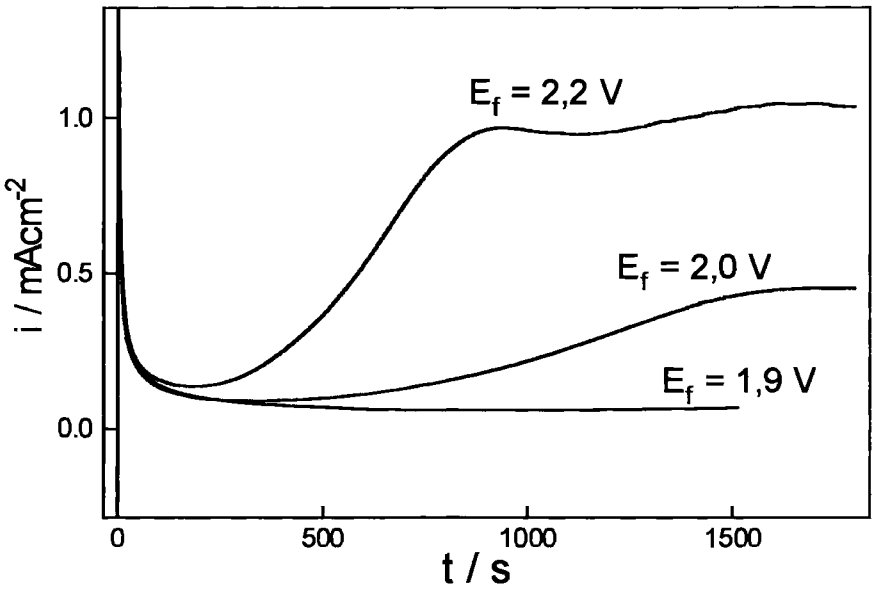

Fig. 42. Cronoamperogramas registrados para degraus com E_i = -1,8 V e E_f entre 1,9 e 2,2 V. Eletrodo A.

A porção crescente da curva relativa a E_f = 2,2 V mostra dependência com t^3, Fig. 43.

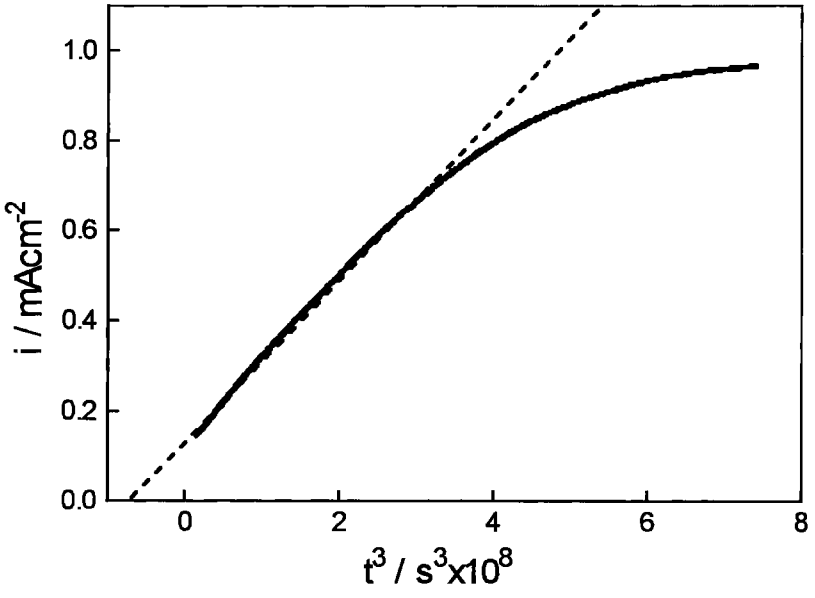

Fig. 43. Dependência de i com t^3 da porção crescente do cronoamperograma com E_i = -1,8 V e E_f =2,2 V. Eletrodo A.

Essa dependência é típica de uma nucleação tridimensional, quando há superposição de núcleos adjacentes [105]. A curva da Fig. 43 indica a presença de tempo de indução. Curvas semelhantes foram mostradas para o estanho em meio de borato [17].

Ensaios anteriores que evidenciaram histerese de corrente no decorrer do registro do pico C1 e comportamento atípico da variação do mencionado pico catódico com v, sugeriam a ocorrência de fenômenos de nucleação que foram observados nos experimentos com cronoamperometria. No intervalo de valores de Eλa ensaiados, as espécies formadas na varredura positiva podem incluir tanto espécies de Sn(II) quanto de Sn(IV). Sob o ponto de vista termodinâmico, não é possível a distinção das espécies.

Experimentos com eletrodo de disco rotativo de estanho

O fato dos valores das cargas anódicas (Q_a) serem sempre superiores às catódicas (Q_c) pode indicar presença de processos de dissolução. A dissolução pode ocorrer na superfície do metal, gerando espécies em solução (que posteriormente podem precipitar e até bloquear a superfície do eletrodo), ou no óxido no decorrer da varredura positiva. No intervalo de potencial mostrado na Fig. 44, que abrange os processos A1, A2 e região de transição, não é termodinamicamente possível a ocorrência de outras reações de oxidação, além da oxidação do metal, portanto o valor observado de $Q_a/Q_c > 1$, indica presença de processos de dissolução.

A razão Q_a/Q_c é maior que a unidade para todo o intervalo de valores de $E\lambda a$ ensaiados. Entretanto, na Fig. 44 reconhecem-se dois domínios, segundo o valor da velocidade de varredura, como resultado de comportamentos diferentes. Para $v < 200$ mV s^{-1}, a razão Q_a/Q_c atinge valores muito elevados, que são fortemente dependentes do valor de $E\lambda a$. Já foi observado na região de transição para velocidades de varredura menores que 50 mV s^{-1}, a ocorrência do fenômeno de reativação. A reativação pode ser explicada em termos de dissolução do filme de espécies oxo/hidroxo, de quebra do filme ou de dissolução ativa do substrato (como conseqüência da presença de filme gelatinoso ou poroso). A reativação tem uma extensão tal que o processo em A2 parece se repetir na varredura no sentido negativo (ver item Influência da velocidade de varredura no perfil potenciodinâmico do estanho). Por outro lado, o valor excessivamente elevado da razão Q_a/Q_c no domínio de baixas velocidades indica que outro processo além da reativação contribui na recuperação incompleta das espécies na redução. A diminuição da razão com o aumento de v nesse domínio sugere que a outra contribuição provém do transporte das espécies em solução. Ao aumentar v, o tempo disponível das espécies para se afastarem da superfície diminui, e uma maior percentagem é recuperada na redução.

Para $v \geq 200$ mV s^{-1}, o valor Q_a/Q_c se mantém praticamente constante. Neste domínio de velocidades de varredura não é evidenciado, no perfil

voltamétrico, o formato típico que identifica o fenômeno de reativação. No caso de ocorrer dissolução do filme, esta não seria tão significativa quanto a que ocorre no domínio de baixas velocidade, já que não deixa o metal exposto. Se ocorresse dissolução significativa do filme de espécies oxo/hidroxo nestes valores de velocidade de varredura, seria esperado que o valor da razão Q_a/Q_c tendesse à unidade com o aumento de v, já que as espécies dissolvidas não teriam tempo suficiente para difundir para o seio da solução.

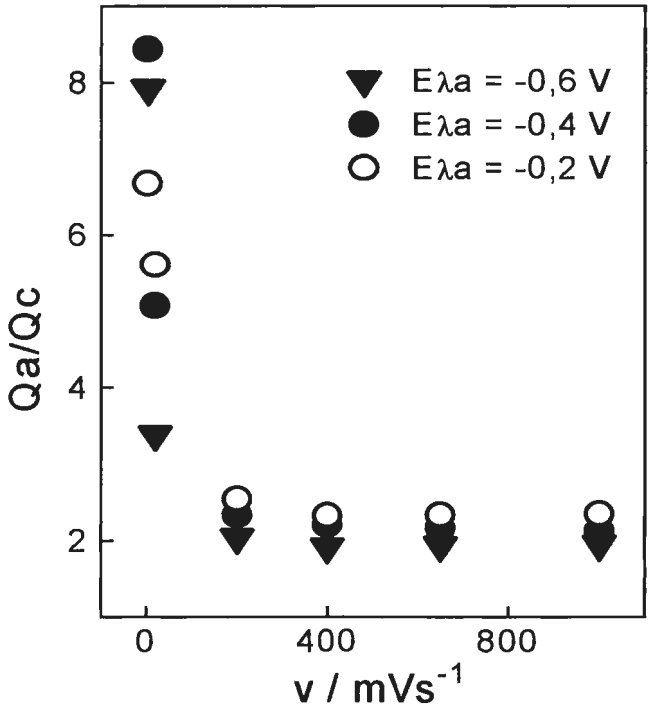

Fig. 44. Gráfico Q_a/Q_c em função de v, para três valores de Eλa, sendo Eλa = -0,6 V localizado no máximo do pico A2, e Eλa = -0,4 V e Eλa =-0,2 V na região de transição.

Com o aumento da velocidade de varredura o tempo entre a dissolução e a recuperação das espécies a serem reduzidas é menor. Mas, de acordo com os resultados observados, a razão é constante em todo o intervalo de velocidade. Praticamente não há influência do valor de Eλa no valor de Q_a/Q_c. O comportamento evidencia que há um outro efeito que contribui além dos mencionados. O fato da razão ser sempre maior que a unidade indica que a recuperação não é total. O comportamento pode ser interpretado em termos da

combinação de dois processos: um que ocorre em solução e outro em fase sólida.

A interpretação coincide com a sugerida no item Tratamento do pico C1, onde o controle misto do processo foi proposto.

Com o objetivo de melhorar a compreensão dos processos que ocorrem nos primeiros estágios da formação do filme, medidas empregando eletrodo de disco rotativo de estanho foram realizadas.

A série de voltamogramas obtidos para v = 0,2 V s^{-1}, com velocidade de rotação (r) entre 0 e 1000 rpm, não mostrou mudanças significativas nos perfis com o aumento de r, Fig. 45. Este resultado complementa aqueles mostrados na Fig. 44, no que se refere a que o controle não é difusional pelo menos para as velocidades mais elevadas de varredura.

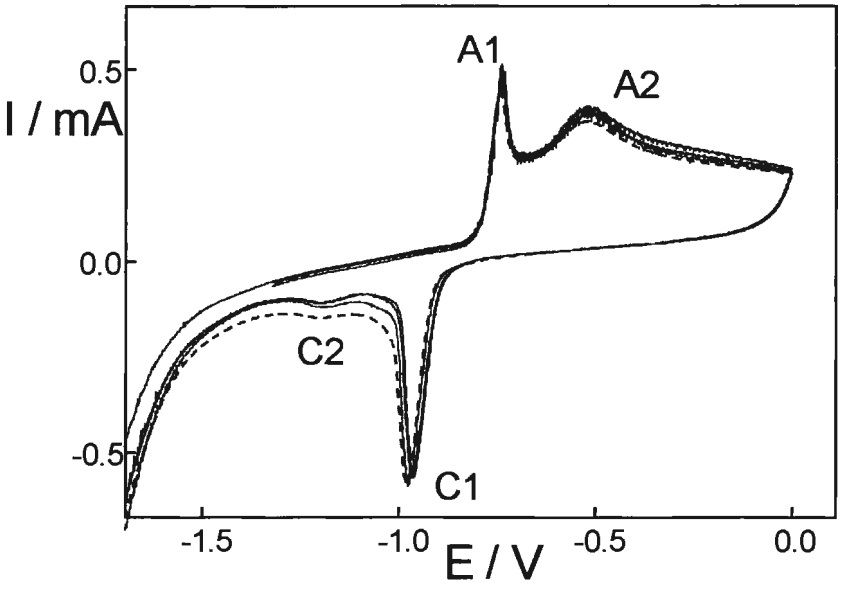

Fig. 45. Comparação dos voltamogramas para o eletrodo sem rotação (curva tracejada) e com rotação, para r entre 200 e 1000 rpm, Eλc = -1,8 V, Eλa = 0 V, v = 0,2 V s^{-1}. Eletrodo C.

Por outro lado, nos voltamogramas efetuados a v = 0,02 V s^{-1} são observadas mudanças na altura dos picos anódicos, como conseqüência do aumento do valor da velocidade de rotação, Fig. 46. O pico C1 mostrou-se independente da velocidade de rotação, enquanto o formato do perfil catódico após o pico C1 muda. Nota-se que o primeiro trecho da varredura positiva (até

o pico A1) sofre mudanças significativas com a rotação. A corrente nesse intervalo parece ter contribuição de uma corrente negativa, que é mais significativa ao aumentar o valor da velocidade de rotação. Para determinar os valores dos máximos de corrente dos picos, foi necessário realizar correções de linha de base.

É observada a partir de A1, uma ampla região de potencial onde A2 depende da rotação. Esse comportamento sugere que há uma corrente residual fluindo através do filme formado em A1, indicando que o filme é poroso ou menos coeso, ou até provavelmente em estado coloidal.

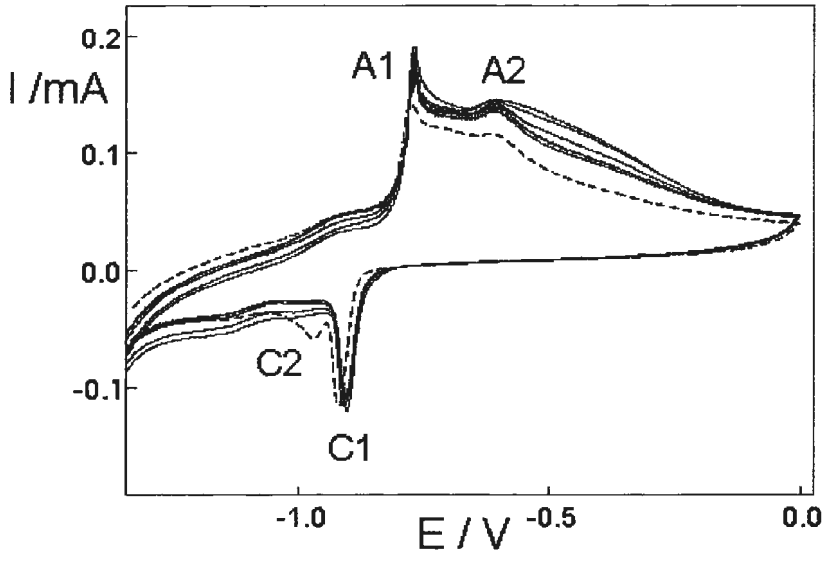

Fig. 46. Comparação dos voltamogramas do estanho sem rotação (curva tracejada) e com rotação para r entre 200 e 1000 rpm, Eλc = -1,8 V, Eλa = 0 V, v = 0,02 V s^{-1}. Eletrodo C.

Na fig. 47 é evidenciado que o efeito da rotação nos picos A1 e A2 é o mesmo. Isto indica que é a mesma espécie que exerce o controle difusional nos processos dos picos A1 e A2. Verificam-se relações lineares de I_p com $r^{1/2}$, porém é importante notar que as retas não interceptam a origem, como seria de esperar para controle difusional puro, segundo a equação de Levich [129]:

$$i = 0{,}62zF\upsilon^{-1/6}D_0^{2/3}C_0\omega^{1/2}$$

onde i é densidade de corrente, z carga das espécies que difundem, υ viscosidade cinemática em $cm^2 s^{-1}$, D_0 o coeficiente de difusão em $cm^2 s^{-1}$, C_0 a concentração de espécies que difundem em mol cm^{-3} e ω a velocidade angular em rad s^{-1}.

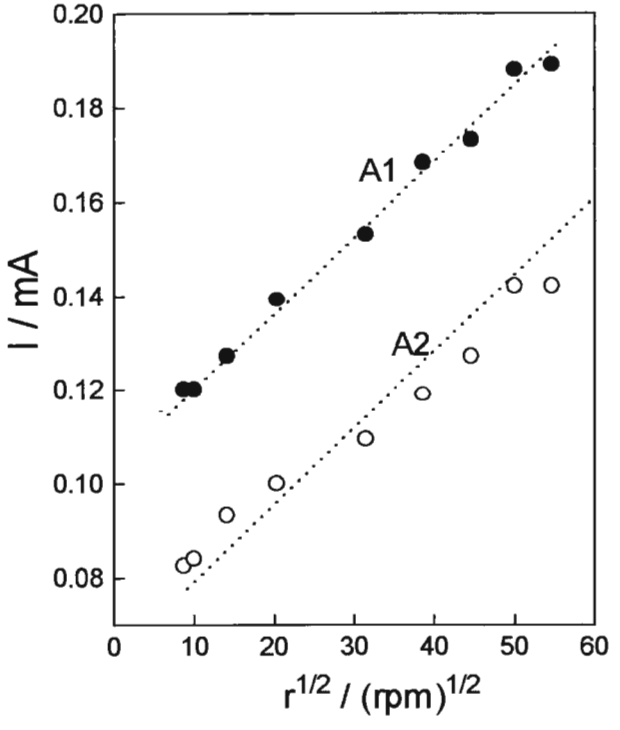

Fig. 47. Variação dos máximos de corrente dos picos A1 e A2 em função de $r^{1/2}$. Dados determinados a partir dos voltamogramas obtidos para v = 0,02 V s^{-1}.

O comportamento observado indica que o controle não é difusional puro. Outros mecanismos , provavelmente reações de formação de filme, contribuem no controle dos processos.

Com o intuito de estabelecer a natureza das espécies em solução que exercem o controle da contribuição difusional, as curvas teóricas foram calculadas a partir da equação de Levich para as espécies que já estavam presentes em solução: OH^- e HCO_3^- (Fig. 48). Na escala empregada, não é possível distinguir as curvas experimentais da calculada para as espécies OH^-.

Na Fig. 49 se observa mais claramente a comparação dos valores calculados para a espécie OH^- com os experimentais.

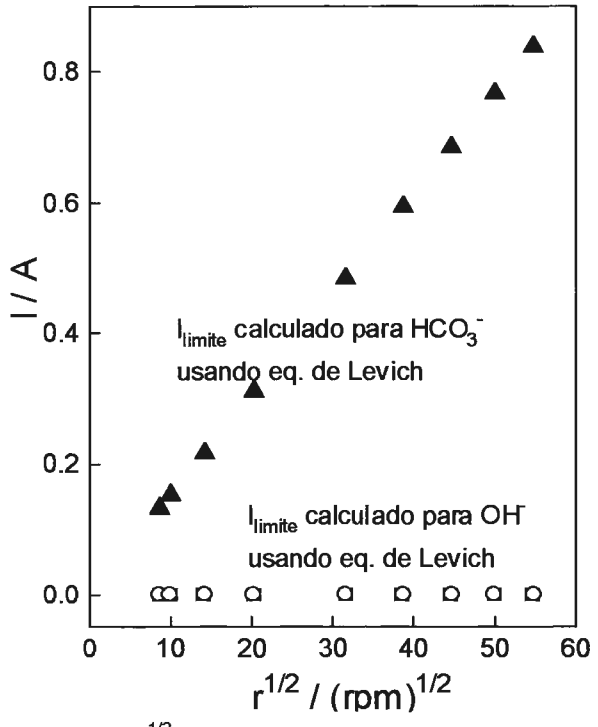

Fig. 48. Curvas I em função de $r^{1/2}$ a partir dos resultados experimentais para os máximos de A1 (●) e A2 (O) (superpostos nesta escala com os pontos calculados para a espécie OH^-) e dos calculados teoricamente para as espécies OH^- (▲) e $HCO3^-$ (■).

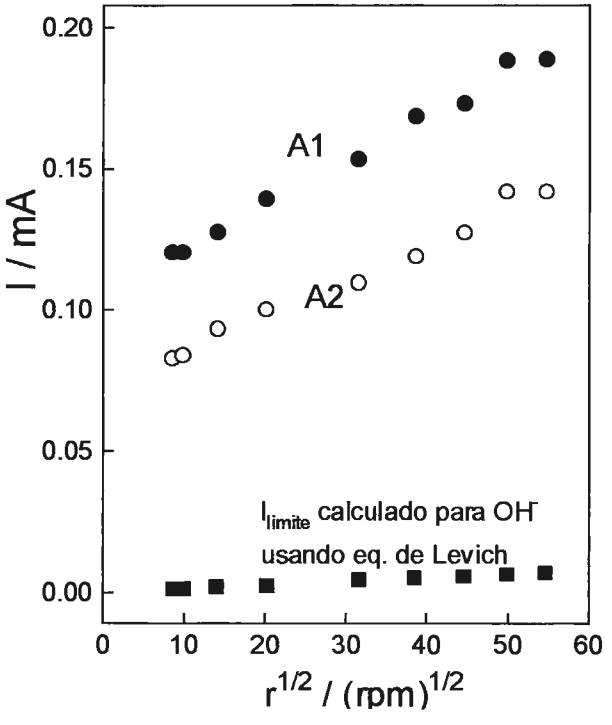

Fig. 49. Curvas I vs. $r^{1/2}$ comparando os resultados experimentais para os máximos de A1 e A2 e os calculados teoricamente para as espécies OH^-.

Para efetuar os cálculos foram considerados os seguintes valores: para υ considerou-se $0{,}96 \times 10^{-2}$ cm^2 s^{-1} , para D_0 assumiu-se um valor médio de 10^{-5} cm^2 s^{-1}, a concentração de OH^- aproximadamente 10^{-6} mol L^{-1} e a de HCO_3^-, 0,5 mol L^{-1}.

Da comparação dos resultados verifica-se que as espécies que difundem diferem de OH^- e HCO_3^-. Em soluções alcalinas, porem sem presença de bicarbonato, a dissolução direta de estanho metálico nas forma de estanito ou estanato é possível. Entretanto, estas reações são menos prováveis sob o ponto de vista termodinâmico e cinético nas condições de pH do presente trabalho [43].

Algumas conclusões foram estabelecidas no que se refere ao pico de redução C1. Os voltamogramas registrados na região de potencial que abrange o pico A1 e o correspondente catódico C1, empregando v = 0,02 V s^{-1} e r entre 0 e 1000 rpm, mostram efeitos diferentes para os dois picos, Fig. 50. O pico A1, aumenta com o valor de r enquanto o C1 diminui.

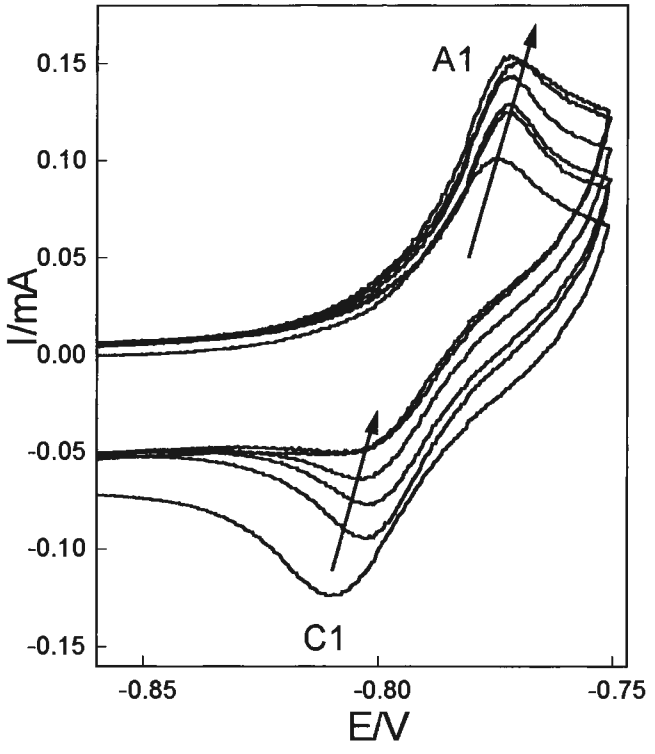

Fig. 50. Série de voltamogramas efetuados para v = 0,02 V s^{-1} e r entre 0 e 1000 rpm, Eλa = -0,76 V. Eletrodo C.

As espécies solúveis que controlam o processo, exercem o controle por meio de duas situações: ou se aproximando ou se distanciando do eletrodo. O comportamento do pico C1 reflete o que ocorre na oxidação. As espécies que se distanciam da superfície do eletrodo formadas na oxidação, não são recuperadas para sua posterior redução, assim a relação Q_a/Q_c aumenta com a rotação. Isto indica que o processo de oxidação está acompanhado de formação de espécies solúveis de Sn(II).

O pico C1 diminui significativamente com o aumento de r, atingindo um perfil constante, com corrente diferente de zero e pouco definido. Este fato pode indicar que o pico C1 apresenta duas contribuições: uma delas relativa à redução de espécies solúveis e a outra, provavelmente relacionada a processos em estado sólido. Em condições de baixas velocidade de rotação, prepondera a formação do filme, enquanto que em elevadas velocidades, as contribuições são comparáveis.

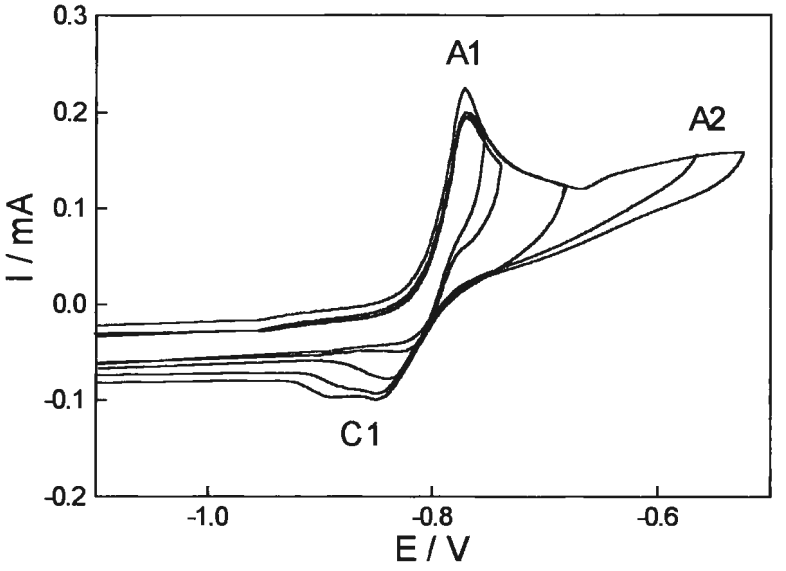

Fig. 51. Comparação dos voltamogramas registrados para rotação constante (r = 3000 rpm), v = 0,02 V s^{-1}, e Eλa variando entre –0,75 e -0,52 V. Eletrodo C.

A complexidade do processo envolvido no pico C1 já havia sido evidenciada no item Tratamento do pico C1. Nesse item, comentou-se a presença de duas inclinações na reta, resultante da variação logarítmica do máximo do pico C1 em função da velocidade de varredura. Comentou-se

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

também a possibilidade de um controle misto, comparando os resultados com os obtidos por Conway e Kannangara [124]. No trabalho mencionado, duas contribuições de corrente eram evidenciadas com a rotação do eletrodo, tanto no pico anódico quanto no catódico. A rotação também resulta, no presente trabalho, no desdobramento do pico de redução C1, quando o valor de $E\lambda a$ alcança a região do pico A2, Fig. 51.

Estudos empregando procedimentos eletroquímicos de envelhecimento

O conceito de envelhecimento

O deslocamento no sentido negativo de potencial do principal pico catódico em perfis potenciodinâmicos, como conseqüência do aumento do potencial de corte positivo e/ou do número de ciclos voltamétricos, é um efeito conhecido na literatura relativa ao estanho [17,77,83].

Tal deslocamento, promovido pelo aumento do potencial de corte positivo, foi atribuído à transformação do filme para uma configuração mais estável [17]. As mudanças promovidas pelo aumento do número de ciclos voltamétricos foram interpretadas pelos mesmos autores [17] como uma transformação, dependente do tempo, do filme inicialmente formado em um filme mais estável, menos fácil de reduzir. O aumento da irreversibilidade entre as reações de formação e redução do filme, tanto com a ciclagem contínua de potenciais quanto com o aumento do potencial de corte, foi avaliado em termos de transformações químicas ou eletroquímicas para configurações mais estáveis dependentes do tempo e do potencial.

A influência da variação do potencial de corte positivo no perfil de redução é também mencionada por Drogowska e outros [83]. Os autores consideram, no processo global de oxidação, a ocorrência da reações químicas lentas (provavelmente desidratação) relacionadas com transformações para configurações mais estáveis.

Metikoš-Huković e outros [77] atribuem o deslocamento do pico de redução ao aumento da espessura do filme formado potenciodinamicamente e se referem a uma transformação da camada externa de óxido não estequiométrica para a espécie SnO_2, altamente estável. Processos de envelhecimento combinados com desidratação e homogeneização foram descritos como os processos responsáveis pela transformação. O termo envelhecimento foi usado nesse caso, de forma geral, sem maiores esclarecimentos. Porém é de se salientar a relação entre processo de envelhecimento e transformação em espécies mais estáveis.

Foi indicado [18] que a presença de dois picos de redução presentes no perfil voltamétrico a partir de determinado valor de potencial de corte positivo sugere que o filme passivante contem espécies de Sn(IV) com estabilidades eletroquímicas e atividades diferentes. Os autores concluem que as espécies anodicamente formadas são transformadas em espécies mais estáveis. Diferentes graus de desidratação que dependem do tempo e do potencial aplicado, foi o processo sugerido.

Num trabalho relativamente recente, Vilche e colaboradores [84] notaram deslocamento no sentido negativo de potencial do principal pico de redução, quando uma anodização era realizada no extremo positivo da varredura de potencial. Considerou-se que o envelhecimento dos filmes passivantes na superfície do eletrodo de estanho envolveria desidratação dos hidróxidos. Este é o único trabalho explicitamente relativo ao estudo da influência no comportamento catódico do envelhecimento promovido em estanho.

Os artigos citados apresentam o seguinte ponto em comum: deslocamento do pico catódico e sua relação com transformações em espécies mais estáveis. Essas transformações podem ser eletroquímicas ou químicas e em alguns casos têm sido relacionadas a processos de envelhecimento, porém a amplitude do termo não aparece suficientemente clara.

Uma pesquisa detalhada que recolhe o que se conhece na literatura em relação ao termo envelhecimento permite mostrar a abrangência do mesmo. Assim, desde processos de degradação de polímeros por ação atmosférica até mudanças de fase produzidas por tratamentos térmicos estão englobados no termo. Como conseqüência da grande abrangência do termo, a busca foi restrita a trabalhos eletroquímicos, e também foi observado que não existe um consenso quanto ao significado e alcance do termo envelhecimento.

Os trabalhos encontrados foram agrupados segundo linhas de pensamento semelhantes. Esses grupos são apresentados seguindo uma ordem de maior a menor abrangência. Assim, nos primeiros trabalhos citados consideram-se englobados no conceito tanto processos mecânicos, quanto físicos, químicos e eletroquímicos. Por outro lado, nos últimos trabalhos

apresentados é salientada a condição dinâmica da superfície e se relacionam os aspectos cinéticos com algum tipo de mudança estrutural.

No Handbook "Techniques in Electrochemistry, Corrosion and Metal Finishing" [130], o autor refere-se ao envelhecimento em termos de tendência da área superficial de uma superfície rugosa a diminuir com o tempo. As causas dessa diminuição são variadas, e incluem perda mecânica, processos de difusão de estado sólido e processos de dissolução-deposição (entre eles os eletroquímicos). O autor faz referência ao trabalho de Waser e Weil [131] onde filmes de Au, com a rugosidade aumentada mediante ciclagem, evidenciam processos de envelhecimento. Nesse caso, os processos de envelhecimento, entendidos como diminuição da rugosidade da superfície, são interpretados em termos de difusão superficial de ad-átomos.

A ocorrência do fenômeno de "place-exchange" ou troca de posições e reconstrução superficial é a interpretação de Noel e Vasu [91] aos processos de envelhecimento. O modelo de "place-exchange" já conhecido para difusão de sólidos [95-97] foi desenvolvido para geração galvanostática de filmes por Sato e Cohen [98]. Noel e Vasu [91] explicam que em alguns metais a formação de filmes de espécies contendo oxigênio ocorre mediante o mecanismo de troca de posições. A natureza dinâmica do processo de envelhecimento é colocada em evidência, assim como o conceito de *evolução com o tempo* do mesmo. Assim, como o fenômeno requer um período de tempo para acontecer, um filme contendo espécies com oxigênio apresentará outras características se for sujeito na formação, a outras condições temporais. Essa relação causa-efeito (tempo-extensão do envelhecimento) vê-se refletida no trabalho de Gol'dstein e outros [132]. Filmes são formados por anodização da superfície de Au por tempos diferentes. Para tempos curtos dois picos catódicos são observados no perfil voltamétrico de redução, enquanto três picos aparecem para tempos maiores. Por sua vez, o artigo [132] faz referência a um trabalho de Conway e colaboradores [133] relativo ao sistema Pt/H_2SO_4, que estabelece a diferença entre irreversibilidade cinética e irreversibilidade produzida por uma transformação envolvendo o mecanismo de troca de posições. A influência do fator tempo é observada, já que as espécies

formadas após a permanência do potencial por um período maior no ramo anódico foram reduzidas só em potenciais mais catódicos. Os autores interpretam o comportamento observado em termos da geração de uma superfície re-arranjada, de menor energia livre que a gerada em ensaio convencional (onde não houve pausa de potencial).

Contudo, a terminologia mais esclarecedora é a encontrada no trabalho de Arvía [134] que engloba a discussão e interpretação de trabalhos realizados por seu grupo de pesquisa. No artigo, os processos de envelhecimento foram considerados como efeitos capazes de promover mudanças na reação eletroquímica relacionados com a passagem dos produtos para configurações de energia mais estáveis. Assim, tanto a corrosão quanto a passivação de metais, encontram-se sujeitas aos efeitos de envelhecimento. A existência de processos de envelhecimento de curta e longa extensão também são mencionados no trabalho e são evidenciados com a escolha adequada das condições experimentais. Como a velocidade dos processos de envelhecimento pode acompanhar ou não aquela da reação eletroquímica, a escala de tempo é de fundamental importância para realizar interpretações mecanísticas. A metodologia para estudar, promover e evidenciar os processos de envelhecimento também é descrita no artigo [134]. Esta metodologia descreve a aplicação de três procedimentos de envelhecimento: o procedimento de envelhecimento a circuito aberto, o procedimento de envelhecimento potenciostático e o procedimento de envelhecimento potenciodinâmico. A partir da aplicação de perturbações elétricas adequadas é possível confinar a resposta da interface eletroquímica principalmente a uma contribuição particular dentre as várias presentes na reação eletródica. A metodologia apresentada permite evidenciar os processos de envelhecimento mediante a aplicação dos procedimentos adequados. Mais ainda, permite uniformizar a formação do filme e padronizar o processo de envelhecimento, caracterizando o filme por redução. Uma vez mais, a importância do parâmetro tempo e sua influência no processo de envelhecimento obriga a efetuar tal padronização. Assim, como a configuração energética média da superfície depende diretamente da variável tempo do programa de perturbação

empregado, uma padronização se faz obrigatória para estabelecer comparações tanto qualitativas quanto quantitativas.

Com base na metodologia descrita anteriormente, foram realizados no presente trabalho estudos sistemáticos abrangendo diferentes intervalos de potencial. Foram aplicados tanto procedimentos potenciostáticos quanto potenciodinâmicos de envelhecimento.

Metodologia: Procedimento potenciostático de envelhecimento

Na varredura de potencial no sentido positivo, até o limite considerado de interesse, gera-se o filme de espécies contendo oxigênio. Detém-se a varredura no valor de potencial $E\tau$ (que pode coincidir ou não com o limite positivo) por um período de tempo τ, antes de iniciar a eletrorredução, segundo esquema mostrado na Fig 52. O perfil obtido dessa forma é comparado com o perfil padrão (varredura realizada normalmente, sem parada de potencial). Os parâmetros considerados neste procedimento são $E\tau$ e τ.

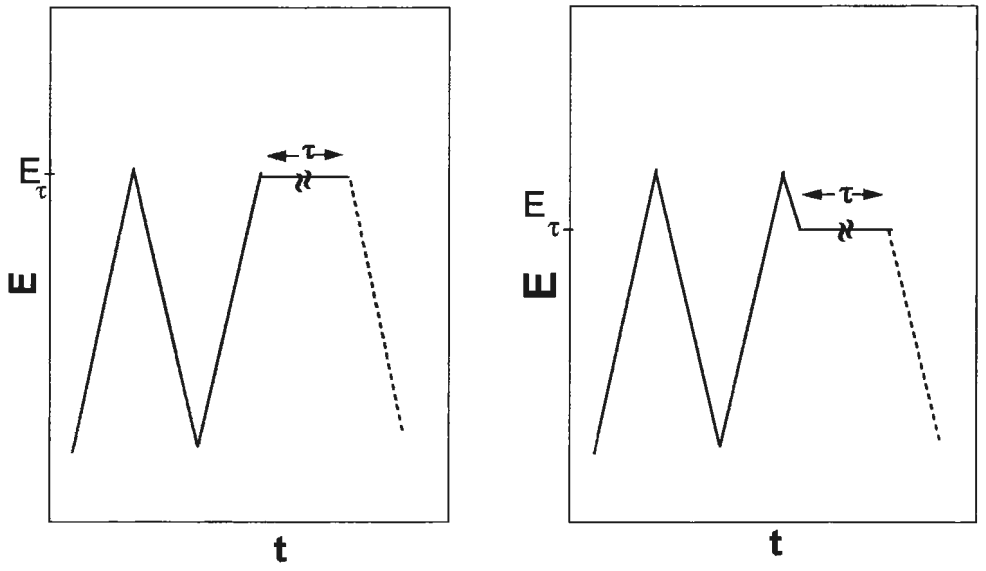

Fig 52. Perturbações de potencial aplicadas no procedimento potenciostático de envelhecimento. O ciclo inicial sem parada de potencial permite a obtenção do perfil padrão, com os quais são comparados os restantes perfis. A seguir, é formado o filme na incursão positiva e a parada de potencial é efetuada no valor $E\tau$ que pode coincidir ou não com o limite superior da varredura.

É importante salientar que a composição final do filme resultante, após ter sido sujeito ao mencionado procedimento, corresponde a uma mistura de espécies formadas em tempos diferentes.

Este tipo de procedimento é considerado especialmente útil [134] para estudar a formação de multicamadas envolvendo a participação de espécies diferentes com potenciais de eletroformação relativamente próximos, assim como para evidenciar processos de dissolução química.

Metodologia: Procedimento potenciodinâmico de envelhecimento

O filme de espécies contendo oxigênio gerado potenciodinamicamente é sujeito a uma perturbação triangular de potencial com limites confinados visando a remoção e formação de uma fração do filme formado inicialmente, Fig. 53. Posteriormente, o perfil de redução é comparado com o perfil padrão. Os parâmetros considerados neste procedimento são: E_i (limite inferior da perturbação), E_s (limite superior da perturbação), v_p (velocidade da perturbação) e τ (tempo de aplicação da perturbação).

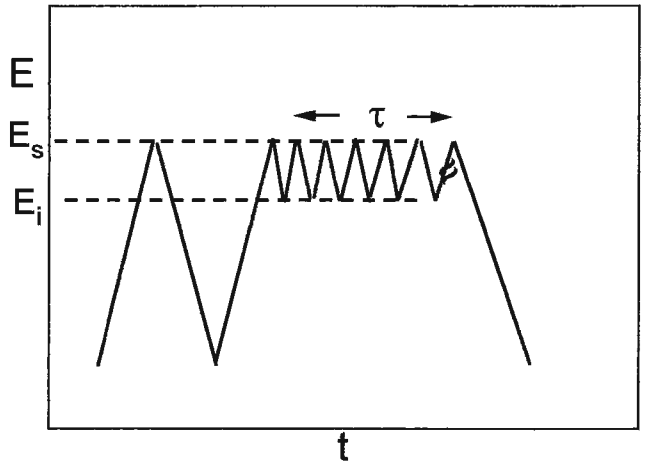

Fig 53. Perturbação de potencial aplicada no procedimento potenciodinâmico de envelhecimento. O ciclo inicial sem parada de potencial permite a obtenção do perfil padrão, com os quais são comparados os restantes perfis. A seguir, ao filme formado no ciclo no sentido positivo é aplicado, por um período de tempo τ, uma perturbação triangular de velocidade v_p entre os limites inferior e superior E_i e E_s.

Este procedimento, além de amplificar os efeitos resultantes dos outros procedimentos, permite gerar informações adicionais a respeito do comportamento das primeiras camadas da rede metálica, dos processos de reconstrução superficial e da penetração de átomos estranhos na rede metálica [134].

Intervalo de potencial que abrange até o máximo do pico A1 ($E\lambda c$ = -1,8 V, $E\lambda a$ = -0,776 V).

Quando o eletrodo é sujeito ao procedimento potenciostático de envelhecimento com parada no valor $E\tau$ = -0,776 V, o perfil catódico registrado posteriormente apresenta aumento da carga do pico de redução, assim como deslocamento no sentido negativo do mesmo, Fig. 54. Com o aumento do valor de τ os seguintes efeitos são observados: deslocamento contínuo do potencial de pico no sentido negativo, diminuição da carga de redução (porém não o suficiente para se igualar ao valor do padrão) e alargamento dos picos, que se mantêm simétricos.

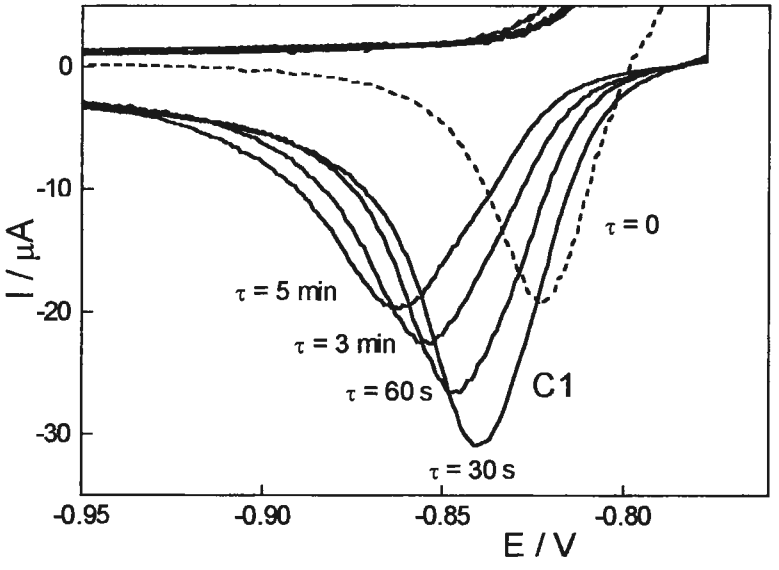

Fig. 54. Detalhe dos voltamogramas efetuados entre os limites $E\lambda c$ = -1,8 V e $E\lambda a$ = = -0,776 V, para v = 0,2 V s^{-1}. A curva tracejada corresponde ao perfil padrão. As curvas contínuas correspondem aos perfis dos eletrodos que foram sujeitos a paradas em $E\tau$ = -0,776 V por tempos τ crescentes entre 30 s e 5 min. Eletrodo B.

A corrente monitorada durante a pausa, inicialmente anódica, cai para praticamente zero (como conseqüência do esgotamento dos reagentes ou devido ao bloqueio da superfície) num valor fixo de tempo τ' de aproximadamente 20 s. Esta diminuição da corrente permite explicar os dois efeitos relativos à carga observados no perfil de redução da Fig. 54. Em primeiro lugar, o aumento da carga do pico de redução C1 como conseqüência da pausa é explicado pela formação potenciostática de uma quantidade maior de filme (durante o período de tempo τ' em que a corrente é anódica). Por outro lado, a diminuição da carga observada quando τ aumenta pode estar relacionada com a imersão, por um período de tempo maior na solução em condições de corrente nula (durante um período de tempo τ-τ'). Nessas condições, em que não há reação eletroquímica líquida, podem ocorrer reações químicas ou processos de corrosão. Assim, à medida que a diferença entre os valores de τ'e τ é maior, o filme permanece mais tempo imerso na solução em condições de corrente nula, o que permite a ocorrência de dissolução química. Entretanto, outras interpretações não podem ser descartadas.

Os picos de redução mostram um alargamento, o que indica um aumento do intervalo energético das espécies a serem reduzidas quando comparadas com as espécies superficiais não envelhecidas. A separação entre os potenciais de pico (comparando-se C1 do padrão e o obtido após uma pausa de 5 min) envolve uma diferença energética insuficiente para considerar ruptura de ligações químicas. Mas, por outro lado, o cálculo da variação de energia envolvida na transformação empregando os potenciais de pico somente seria válido para picos estreitos, envolvendo espécies com um intervalo energético restrito. O alargamento dos picos indica um maior espectro energético das espécies envolvidas na redução, o que indica que a distribuição de energia das espécies reativas deveria ser incluída no cálculo antes de descartar a possibilidade de ruptura de ligação química. O efeito de alargamento dos picos indica que não é razoável considerar a redução de um filme de composição definida e sim de um filme composto de várias espécies, com estabilidades diferentes. Assim, a presença de espécies oxidadas no filme

com diferentes graus de hidratação parece plausível. Não é de descartar, então, a possibilidade de uma desidratação preferencial das espécies formadas no decorrer da varredura no sentido positivo, durante a pausa. Esta interpretação permitiria explicar tanto o deslocamento do pico (com a conseqüente maior estabilidade das espécies) quanto o alargamento do mesmo.

Como resultado da aplicação de um procedimento potenciodinâmico com as seguintes características: E_i = -0,821 V, E_s = -0,776 V, v_p = 5 V s^{-1} e τ entre 1 e 5 min, foram obtidos os perfis mostrados na Fig. 55. Os perfis catódicos evidenciam mudanças significativas promovidas pelo envelhecimento: o desdobramento do pico C1 e o aumento da carga catódica seguida de sua posterior diminuição ao aumentar τ, até atingir um valor estável a partir de τ = 3 min. O desdobramento do pico resulta num pico localizado em potenciais menos negativos e outro em potenciais mais negativos que o inicial. Com o aumento do valor de τ, os dois picos separam-se ainda mais, e atingem um perfil relativamente estável.

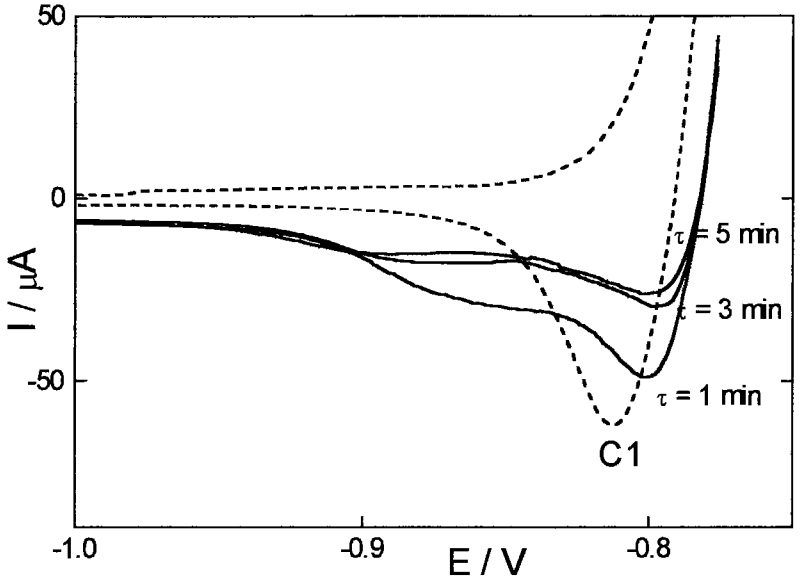

Fig. 55. Detalhe dos voltamogramas realizados entre os limites Eλc = -1,8 V e Eλa = -0,776 V, para v = 0,2 V s^{-1}. A curva tracejada corresponde ao perfil padrão. As outras curvas correspondem às varreduras negativas realizadas após 1, 3 e 5 min de aplicação de uma perturbação triangular com as seguintes características: E_i = -0,821 V, E_s = -0,776 V, v_p = 5 V s^{-1}. Eletrodo A.

Numa primeira aproximação, o comportamento observado pode ser tratado como a transformação das espécies inicialmente formadas no decorrer da varredura em dois grupos de espécies, um composto por espécies mais estáveis e outro formado por espécies menos estáveis que as formadas inicialmente na varredura positiva padrão. A separação entre os dois picos de redução, de quase 100 mV, envolve uma diferença energética suficiente para considerar ruptura de ligações químicas.

Os processos eletroquímicos envolvidos podem ser representados por um esquema relativamente complexo (Fig. 56) onde o filme composto pelas espécies mais reativas (aquelas que não sofreram envelhecimento) foi designado com um asterisco, e o subscritos "s" e "d" correspondem aos dois filmes contendo espécies envelhecidas, o primeiro predominantemente gerado em condições estáticas e o segundo em condições dinâmicas.

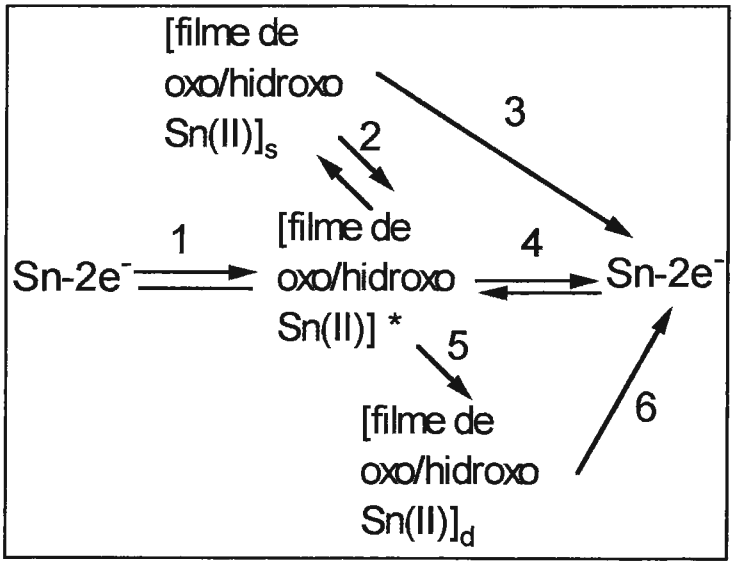

Fig. 56. Representação dos processos anódicos e catódicos envolvidos na varredura triangular de potencial no intervalo $E\lambda c$ = -1,8 V e $E\lambda a$ = -0,776 V, para v = 0,2 V s^{-1}, incluindo os processos de envelhecimento promovidos por aplicação de procedimentos potenciostáticos e potenciodinâmicos. As espécies mais reativas foram designadas com *. As designações "s" e "d" correspondem aos filmes contendo espécies envelhecidas predominantemente de forma estática e dinâmica, respectivamente.

À medida que a formação do filme procede como resultado da varredura anódica, o [filme de oxo/hidroxo Sn(II)]* é formado na reação eletroquímica (via reação 1). A velocidade dos processos de envelhecimento predominantemente estático, pode acompanhar a velocidade das reações eletroquímicas, e esse é o caso da reação 2. O envelhecimento predominantemente estático ocorre numa velocidade comparável à formação eletroquímica, então a extensão do deslocamento do equilíbrio que envolve as espécies contidas no [filme de oxo/hidroxo Sn(II)]* e no [filme de oxo/hidroxo Sn(II)]$_s$ (e como conseqüência a localização do pico catódico) depende das características da voltametria cíclica.

O [filme de oxo/hidroxo Sn(II)]* leva da ordem de 400 ms nas condições da voltametria cíclica padrão para atingir a configuração correspondente ao [filme de oxo/hidroxo Sn(II)]$_s$.

Numa varredura convencional no sentido positivo as vias 1 e 2 são ativadas, enquanto na varredura no sentido negativo são ativadas as vias 2, 3 e 4. No procedimento potenciostático de envelhecimento, a reação 2 é favorecida, transformando o que se formou via reação 1. O esquema estende-se também às condições de envelhecimento dinâmico, quando uma velocidade relativamente elevada de varredura prioriza a etapa 5 em detrimento da 2, por ser esta última mais lenta. As espécies contidas no [filme de oxo/hidroxo Sn(II)]* formam-se rapidamente em cada ciclo, transformando-se em parte, via reação 5, no [filme de oxo/hidroxo Sn(II)]$_d$. Nas condições do ensaio, os ciclos rápidos (5 V s^{-1}) permitiram evidenciar a redução das espécie não envelhecidas do [filme de oxo/hidroxo Sn(II)]* no perfil subsequente. Dois picos correspondentes às reações de redução 4 e 5 são evidenciados no perfil de redução.

Intervalo de potencial que abrange até o pico A1 completo ($E\lambda c$ = -1,8 V, $E\lambda a$ = -0,7 V).

Quando o eletrodo é sujeito ao procedimento potenciostático de envelhecimento com $E\tau$ = -0,7 V, o perfil catódico após a parada apresenta

características semelhantes às citadas no item anterior para o mesmo tipo de ensaio. Tanto o aumento da carga catódica quanto o deslocamento do pico de redução são evidenciados quando comparados com o padrão, Fig. 57. Com o aumento do valor de τ observam-se os seguintes efeitos: aumento do deslocamento do potencial de pico no sentido negativo, diminuição da carga de redução até atingir praticamente o mesmo valor que aquela do perfil padrão, e alargamento dos picos.

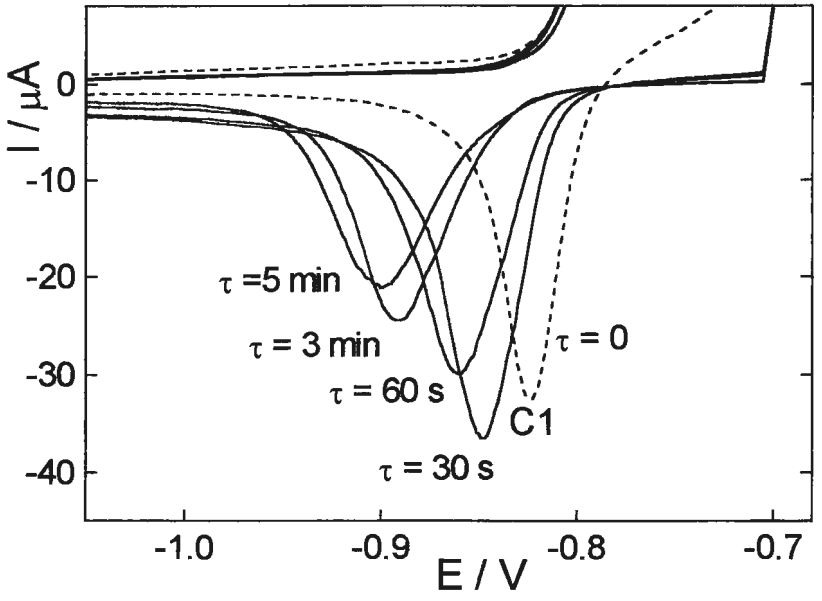

Fig. 57. Detalhe dos voltamogramas realizados entre os limites $E\lambda c$ = -1,8 V e $E\lambda a$ = -0,7 V, para v = 0,2 V s^{-1}. A curva tracejada corresponde ao perfil padrão, efetuado sem parada na varredura. As outras curvas foram registradas após paradas do potencial em $E\tau$ = -0,7 V por tempos τ crescentes entre 30 s e 5 min. Eletrodo B.

No período da pausa a oxidação continua, fato confirmado na curva corrente em função de tempo. Nessa curva (não mostrada no texto) a corrente só atingia valores próximos de zero para tempos da ordem de 3 min. Mas, é observado na Fig. 57 uma diminuição da carga com o aumento de τ em lugar de um leve aumento, pelo menos até τ = 3 min, como seria o esperado. Uma primeira interpretação sugere dissolução química do filme. A dissolução química parece ser mais significativa com o aumento do tempo de pausa. O fato de ser restabelecido o mesmo valor de carga catódica que o padrão após 5 min de pausa sugere dissolução preferencial do filme formado em condições

potenciostáticas, no decorrer da pausa. Esta interpretação indicaria as espécies formadas no decorrer da varredura positiva como as principais espécies que seriam sujeitas a envelhecimento, possivelmente sofrendo desidratação. A desidratação ocorreria de forma preferencial, em alguns sítios, ampliando assim o espectro de energia das espécies resultantes, o que se reflete no alargamento do pico de redução.

Por outro lado, a interpretação anterior deixa alguns pontos incertos. A dúvida mais evidente aparece relacionada com o fato de serem principalmente as espécies formadas no decorrer da varredura as sujeitas ao envelhecimento. Não haveria em primeira instância, nenhum impedimento para que as espécies formadas na pausa também sofram esse tipo de envelhecimento potenciostático. Uma possível explicação seria a formação de espécies solúveis no decorrer da pausa. Estas espécies afastam-se do eletrodo e não seriam recuperadas na varredura negativa seguinte. O afastamento da superfície do eletrodo é maior com o aumento da pausa e a recuperação das mesmas torna-se menos significativa. Para 5 min de pausa, não haveria praticamente recuperação das espécies solúveis formadas no período da pausa; o tempo teria sido suficiente para um afastamento significativo das mesmas. Esta interpretação confirma os resultados observados nos ensaios com eletrodo de disco rotativo. Nesse capítulo, a Fig. 50 que ilustra o efeito tanto do pico A1 quanto do pico C1 com a rotação, evidencia a presença de espécies solúveis de Sn(II).

A diferença energética envolvida na transformação das espécies como resultado de 5 min de pausa na varredura é maior que a determinada no intervalo de potenciais do item anterior para o mesmo tempo de parada e pode ser atribuída a ruptura de ligações químicas.

Como foi mencionado na apresentação das características relativas ao procedimento de envelhecimento potenciostático, o valor de $E\tau$ pode coincidir ou não com o valor do limite positivo da varredura. Nos ensaios mostrados até o momento, o valor de $E\tau$ e $E\lambda a$ coincidiram. Entretanto, procedimentos de envelhecimento potenciostático onde $E\tau$ e $E\lambda a$ não coincidem também foram

efetuados. Nestes ensaios o valor de $E\tau$ foi fixado no valor do potencial de corrente nula.

Na Fig. 58 são comparados o perfil padrão e os perfis do eletrodo sujeito a procedimentos de envelhecimento potenciostático com pausa na varredura em $E\tau$ (fixado no valor do potencial de corrente nula) entre 30 s e 10 min. Com o aumento do valor do tempo de pausa, são observados o deslocamento no sentido negativo e um leve alargamento do pico C1. Mudanças no valor das cargas de redução não foram evidenciadas como resultado da pausa. Isto é indicativo da ausência de dissolução do filme formado na varredura e envelhecido potenciostaticamente.

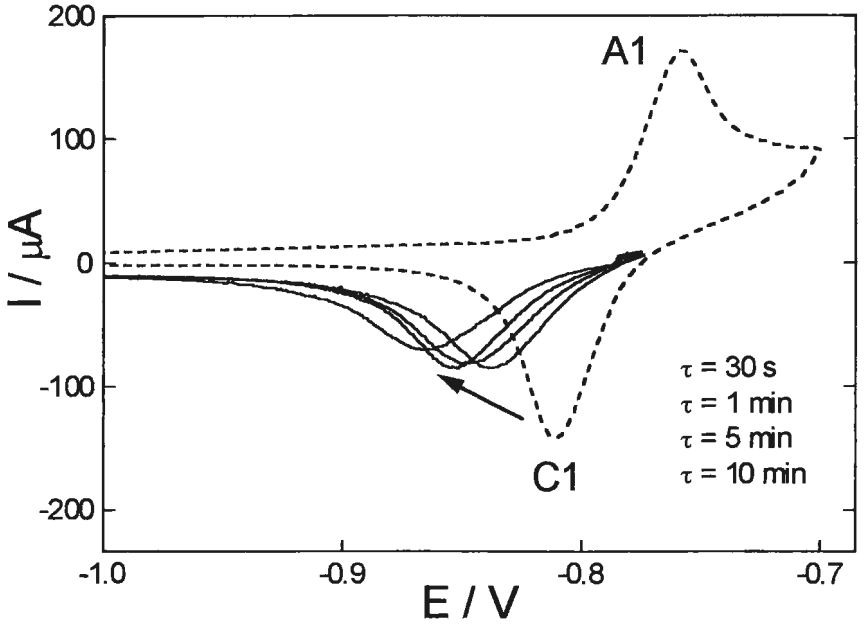

Fig. 58. Comparação dos voltamogramas realizados entre os limites $E\lambda c$ = -1,8 V e $E\lambda a$ = -0,7 V, para v = 0,2 V s^{-1}. A curva tracejada corresponde ao perfil padrão, efetuado sem pausa da varredura. As outras curvas correspondem aos ensaios com paradas no valor $E\tau$ = -0,781 V por tempos τ crescentes entre 30 s e 10 min. Eletrodo A.

Mediante a comparação dos resultados das figuras 57 e 58 é possível concluir que a extensão do envelhecimento depende das características do filme formado. Assim, na Fig. 57 o filme que principalmente sofre envelhecimento é aquele formado na varredura positiva até $E\lambda a$ = -0,7 V. Na Fig. 58 as condições de formação do filme são outras já que nas condições de corrente nula, os processos anódicos e catódicos ocorrem com a mesma

velocidade. Assim, se os únicos processos fossem os de eletroformação e eletrorredução do filme, ambos ocorreriam na mesma velocidade e só efeitos parciais de envelhecimento potenciostático seriam observados.

Os perfis da Fig. 59 obtidos a partir do eletrodo potenciostatizado por 30 s em diferentes valores de $E\tau$ confirmam que as espécies remanescentes na superfície após 30 s são aquelas que requerem o maior potencial de eletrorredução entre as envelhecidas, que é menor, porém, que o potencial das que não sofreram envelhecimento potenciostático. A curva 1, que orrespondente ao valor de $E\tau$ = -0,70 V, sofre o maior deslocamento como é de se esperar, pois apresenta o valor mais elevado de potencial. A partir do valor $E\tau$ = -0,74 V, o potencial do pico não sofre alterações significativas e só mudam as cargas de redução. As curvas 3 e 4 apresentam praticamente a mesma área e como era de se esperar, carga igual à padrão.

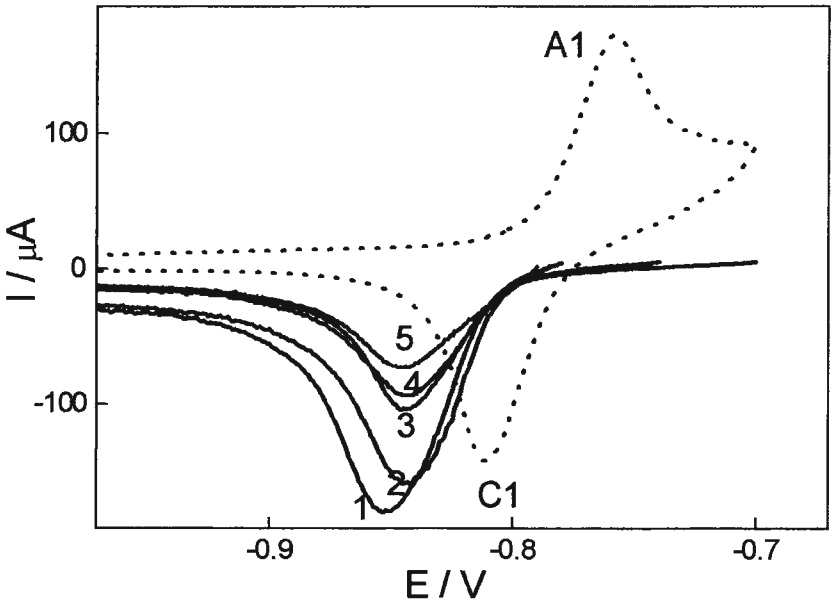

Fig. 59. Comparação dos perfis catódicos após varredura positiva entre os limites $E\lambda c$ = -1,8 V e $E\lambda a$ = -0,7 V, para v = 0,2 V s^{-1} e com pausa de 30 s em diferentes valores de $E\tau$. A curva tracejada corresponde ao perfil padrão. Curva 1, $E\tau$ = -0,7 V; curva 2, $E\tau$ = -0,74 V; curva 3, $E\tau$ = -0,78 V; curva 4, $E\tau$ = -0,785 V; curva 5, $E\tau$ = -0,79 V. Eletrodo A.

Um comportamento semelhante, embora com maior deslocamento dos picos foi observado para um valor de τ = 3 min, mantendo-se constante os valores dos restantes parâmetros. Assim, quatro grupos de picos evidenciaram-

se, o pico relativo a $E\tau$ = -0,70 V (localizado em valores mais negativos), o relativo a $E\tau$ = -0,74 V e o que corresponde ao intervalo -0,78 e -0,79 V (numa região de potenciais intermediaria, todos com o mesmo potencial de pico, embora com carga decrescente) e o padrão. As diferenças das cargas quando são comparados os perfis para τ de 30 s e 3 min, com $E\tau$ = -0,70 V fixo, parece ser conseqüência da maior recuperação das espécies solúveis para tempos menores. O mesmo efeito é observado quando são comparadas as curvas que correspondem a $E\tau$ = -0,74 V.

Nas condições de $E\tau$ = -0,78 V, não há mudanças nas cargas do pico de redução para 30 s e 3 min. Esse valor de $E\tau$ é muito próximo do valor de potencial de corrente nula, o que leva a pensar que praticamente não há formação potenciostática de filme. Destes resultados se deduz que pelo menos duas espécies estão envolvidas no processo de redução do filme formado no intervalo de potencial em estudo.

A presença de duas espécies envolvidas na redução é confirmada mediante os ensaios aplicando procedimentos potenciodinâmicos de envelhecimento, como será apresentado a seguir.

A aplicação de um procedimento de envelhecimento potenciodinâmico com as seguintes características: E_i = -0,82 V, E_s = -0,70 V, v_p = 5 V s^{-1} e τ entre 1 e 20 min, resulta na obtenção dos perfis da Fig. 60.

Os ensaios evidenciam, para valores de $\tau \leq 5$ min, perfis catódicos com duas contribuições de corrente. A contribuição localizada em potenciais menos negativos parece coincidir com a região do pico C1. Com o aumento do valor de τ, esta contribuição desaparece enquanto a localizada em potenciais mais negativos se desloca no sentido negativo.

O desdobramento de corrente fica mais evidente quando se diminui o valor de E_i. Os resultados relativos à aplicação de um procedimento de envelhecimento potenciodinâmico com E_i = -0,84 V, e mantendo os mesmos valores para os restantes parâmetros, são mostrados na Fig. 61. Foi possível resolver as curvas da Fig. 61 em dois picos de corrente, em termos de duas funções de distribuição gaussianas, Fig. 62.

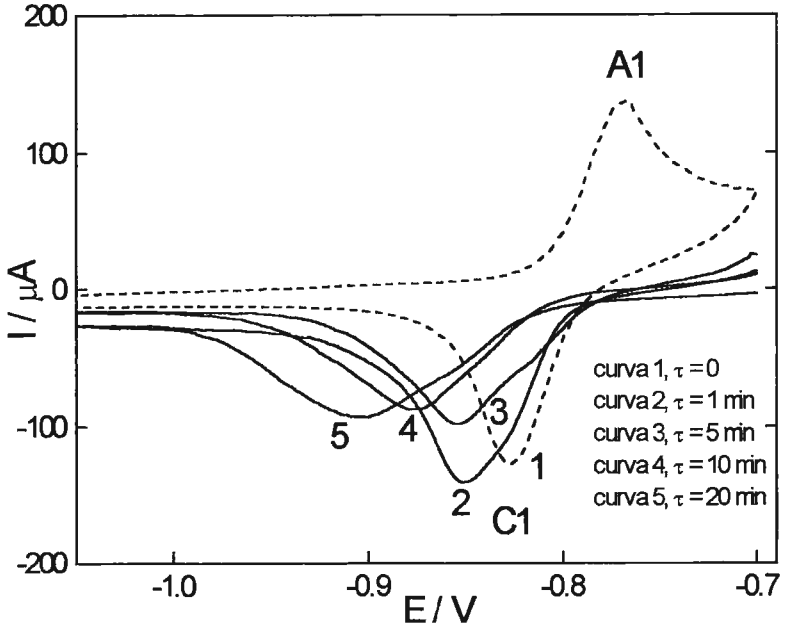

Fig. 60. Voltamogramas realizados entre os limites Eλc = -1,8 V e Eλa = -0,7 V, para v = 0,2 V s^{-1}. A curva tracejada corresponde ao perfil padrão. As outras curvas correspondem a ensaios após a aplicação de perturbação triangular com as seguintes características: E_i = -0,82 V, E_s = -0,7 V, v_p = 5 V s^{-1} para τ entre 1 e 20 min. Eletrodo A.

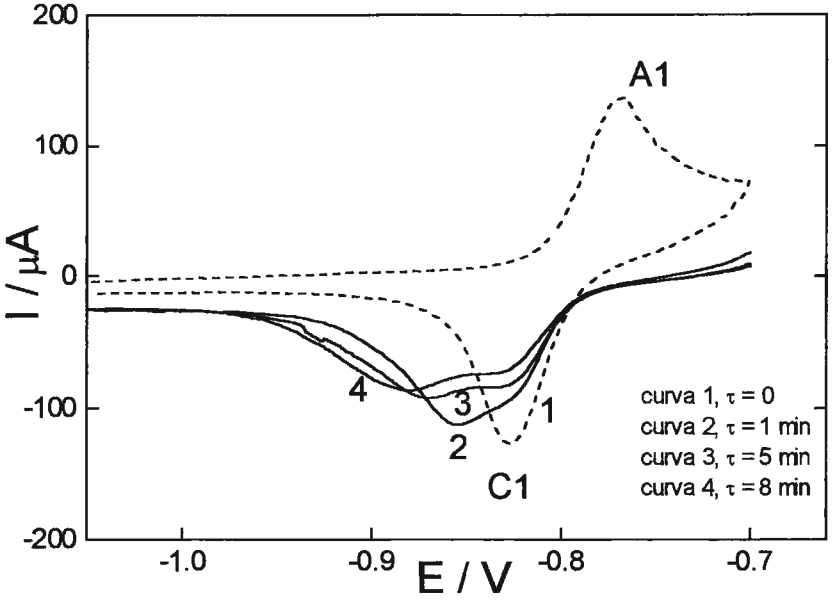

Fig. 61. Voltamogramas realizados entre os limites Eλc = -1,8 V e Eλa = -0,7 V, para v = 0,2 V s^{-1}. A curva tracejada corresponde ao perfil padrão. As outras curvas correspondem a ensaios após a aplicação de perturbação triangular com as seguintes características: E_i = -0,84 V, E_s = -0,7 V, v_p = 5 V s^{-1}para τ entre 1 e 8 min. Eletrodo A.

A contribuição localizada em potenciais mais negativos desloca-se com o aumento de τ, enquanto o outro pico permanece fixo. A carga total de redução mantém-se praticamente constante com o aumento de τ, sendo que a carga do pico localizado em potenciais mais negativos aumenta enquanto a carga do pico fixo diminui.

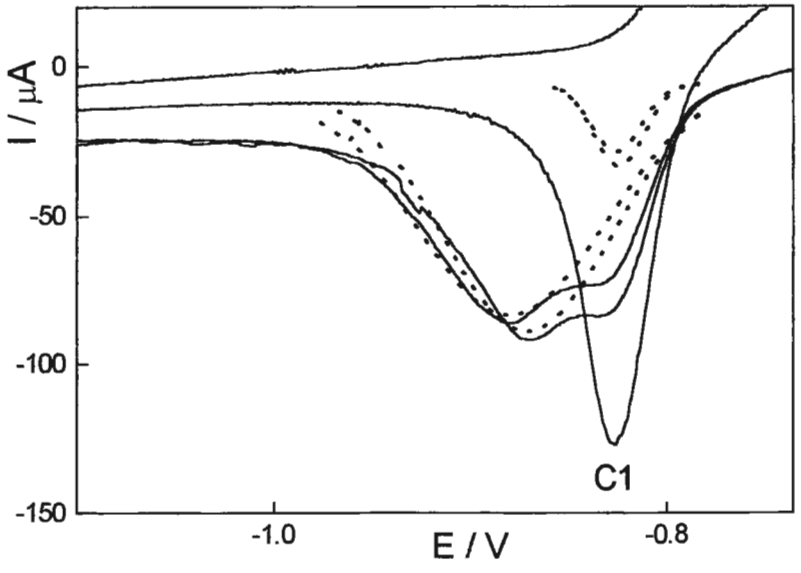

Fig. 62. Avaliação dos perfis catódicos correspondentes às curvas 3 e 4 da Fig. 61 em termos de duas distribuições gaussianas.

A Fig. 63 compara os perfis obtidos para três valores de E_i, quando τ = 5 min, sendo os restantes parâmetros fixos. A tendência da contribuição localizada na região de C1 é aumentar com o aumento do intervalo de potencial coberto pela perturbação. Por outro lado, a outra contribuição sofre deslocamento no sentido negativo maior à medida que E_i diminui.

Dois aspectos podem ser analisados com o intuito de conhecer os processos envolvidos. Um aspecto cobre o comportamento do sistema quando diferentes valores de τ são empregados em ensaios com E_i fixo. Os resultados evidenciam que a relação das cargas relativas às duas contribuições de corrente é muito sensível ao valor de τ. Com o aumento de τ, a relação da carga da contribuição mais negativa e da menos negativa aumenta. Esse efeito

pode chegar ao extremo do desaparecimento da contribuição coincidente com o pico C1, Fig. 60.

Na Fig. 61, onde a carga total mantém-se constante como resultado da aplicação da perturbação, o aumento da carga de uma contribuição em detrimento da outra pode ser interpretado em termos de uma interconversão de uma espécie na outra.

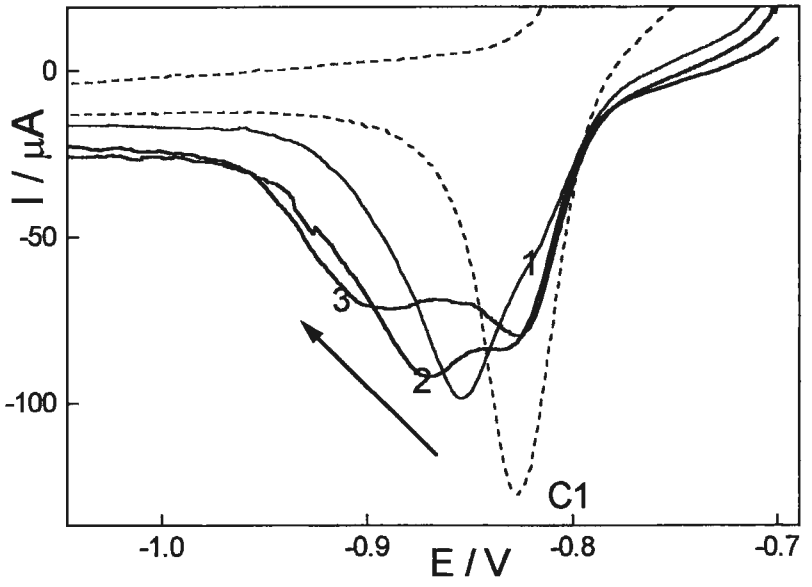

Fig. 63. Voltamogramas realizados entre os limites Eλc = -1,8 V e Eλa = -0,7 V, para v = 0,2 V s^{-1}. A curva tracejada corresponde ao perfil padrão. Os perfis obtidos após perturbação com v_p = 5 Vs^{-1}entre E_i variável e E_s = -0,7 V fixo para τ = 5 min, são indicadas pelos números: curva 1, E_i = -0,82 V; curva 2, E_i = -0,84 V e curva 3, E_i = -0,86 V. Eletrodo A.

Os resultados evidenciam que tanto reagentes quanto produtos sofrem transformações estruturais simultaneamente durante os processos eletroquímicos. Estes resultados indicam que é necessário incluir uma outra reação no já complexo esquema do processo.

O outro aspecto cobre a análise do comportamento do sistema quando o valor de τ é fixo e valores diferentes de E_i são empregados. O emprego de diferentes valores de E_i permite evidenciar o efeito do grau de remoção do filme formado, assim como a influência da freqüência da perturbação. Os resultados da Fig. 63 ilustram esses efeitos. Tanto a magnitude quanto a distribuição dos picos de corrente que constituem o perfil catódico são muito sensíveis ao valor

de E_i. Quando menos filme é retirado (E_i = -0,82 V) há mais filme intacto que não é removido. A relação entre os picos favorece aquele que corresponde às espécies mais envelhecidas. Pelo contrário, quando a remoção é significativa (E_i = -0,86 V), a relação entre os picos favorece as espécies que sofreram um grau menor de envelhecimento (e que aliás coincidem com o C1 do voltamograma padrão). Outro aspecto é salientado na Fig. 63: os picos que correspondem às espécies mais envelhecidas não estão localizados no mesmo valor de potencial para os distintos valores de E_i. Uma possível explicação está relacionada com as diferentes freqüências. Assim, quando o intervalo de potencial envolvido na perturbação é maior, a freqüência é menor tendo em conta que a velocidade da perturbação é sempre a mesma. Assim, as espécies que formam o filme apresentam um tempo maior para se rearranjar no decorrer da cada ciclo se comparadas com as condições de maior freqüência.

A seguir, é mostrado um esquema que ilustra os processos envolvidos na oxidação do estanho no intervalo de potencial entre -1,8 e -0,7 V, Fig. 64.

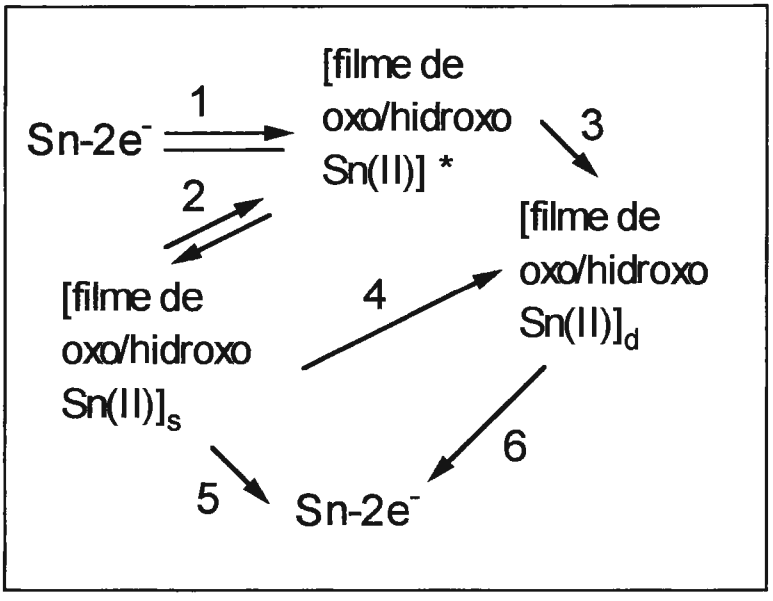

Fig. 64. Representação dos processos anódicos e catódicos envolvidos na varredura triangular de potencial no intervalo Eλc = -1,8 V e Eλa = -0,7 V, para v = 0,2 V s^{-1}, incluindo os processos de envelhecimento promovidos por aplicação de procedimentos potenciostáticos e potenciodinâmicos. As espécies mais reativas foram designadas com *. As designações "s" e "d" correspondem aos filmes contendo espécies envelhecidas predominantemente de forma estática e dinâmica, respectivamente.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

A terminologia empregada coincide com a usada no esquema anterior (Fig. 56) para o intervalo de potencial entre -1,8 e -0,776V. Uma etapa foi adicionada ao esquema, indicada pelo número 4, que representa a interconversão das espécies. Nas condições de envelhecimento potenciostático, as vias 1, 2 e 5 são ativadas. O esquema, estendido para condições potenciodinâmicas de envelhecimento inclui as vias 3, 4 e 6. Nestas condições são evidenciadas no perfil catódico duas contribuições de corrente, uma que corresponde à via 5 coincidente com o pico C1 e a outra em potenciais mais negativos, que corresponde à via 6.

Intervalo de potencial que abrange o pico A1 completo e o máximo do pico A2 ($E\lambda c$ = -1,8 V, $E\lambda a$ = -0,55 V)

No intervalo de potenciais considerado nesta série de ensaios, outro processo anódico, o A2, ocorre além do registrado no pico A1. Os perfis catódicos resultantes da varredura no sentido positivo até $E\lambda a$ = -0,55 V com parada no mesmo valor de potencial ($E\tau$ = -0,55 V) para τ compreendido entre 30 s e 5 min são mostrados na Fig. 65.

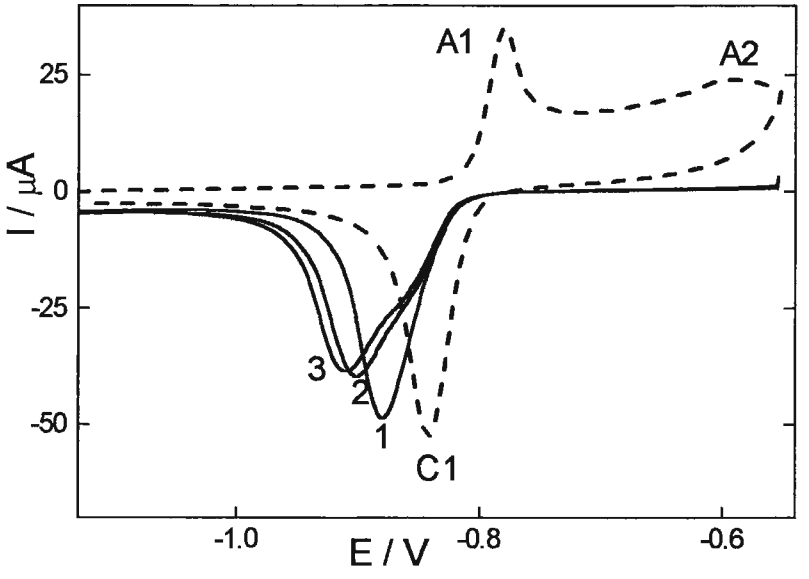

Fig. 65. Voltamogramas realizados entre os limites $E\lambda c$ = -1,8 V e $E\lambda a$ = -0,55 V, para v = 0,2 V s^{-1}. A curva tracejada corresponde ao perfil padrão. Os outros perfis correspondem às varreduras sujeitas a paradas no valor $E\tau$ = -0,55 V por tempos τ crescentes entre 30 s e 5 min: curva 1, τ = 30 s; curva 2, τ = 1 min; curva 3, τ = 5 min. Eletrodo B.

A transformação do único pico de redução C1, em duas contribuições de corrente foi evidenciada após a pausa de 3 min.

Contrariamente ao observado nos intervalos de potencial discutidos previamente, onde só uma contribuição de corrente (se deslocando) era evidenciada após aplicação do procedimento de envelhecimento potenciostático no extremo $E\tau = E\lambda a$, dois picos são observados nestas condições. A separação em duas contribuições, mostra que as espécies do filme formadas no decorrer da varredura positiva, sofrem transformação na parada de potencial.

Os perfis da Fig. 66 obtidos a partir do eletrodo potenciostatizado por 3 min em diferentes valores de $E\tau$ confirmam a complexidade dos processos que ocorrem.

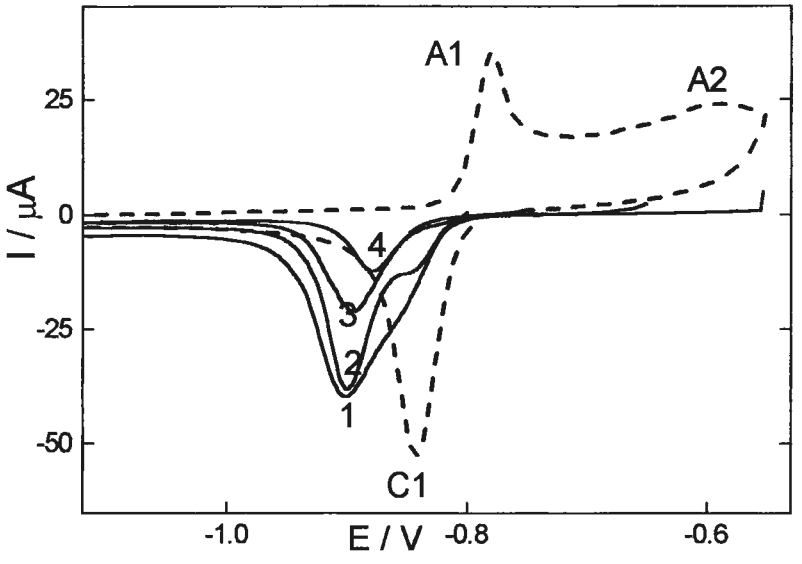

Fig. 66. Comparação dos perfis catódicos após ter feito a varredura positiva entre os limites $E\lambda c$ = -1,8 V e $E\lambda a$ = -0,55 V, para v = 0,2 V s^{-1} e aguardado por 3 min em diferentes valores de $E\tau$. A curva tracejada corresponde ao perfil padrão, curva 1, $E\tau$ = -0,55 V; curva 2, $E\tau$ = -0,65 V; curva 3, $E\tau$ = -0,75 V; curva 4, $E\tau$ = -0,80 V. Eletrodo B.

Após 3 min de pausa nos valores de $E\tau$ = -0,55 V e $E\tau$ = -0,65 V, duas espécies com distribuição de energia diferente permanecem na superfície. Uma das contribuições coincide com o pico C1 em termos de localização do potencial do máximo de corrente. A resolução das curvas 1 e 2 da Fig. 66

empregando distribuições gaussianas assim o indica. Esse comportamento da superfície após 3 min de pausa sugere que há um tipo de espécies que é menos sensível ao procedimento de envelhecimento empregado. A partir de $E\tau$ = -0,75 V só espécies envelhecidas permanecem na superfície após 3 min e apresentam estabilidade semelhante às que sofreram envelhecimento nos ensaios anteriores (ver curva 3 e compará-la com a contribuição de corrente mais negativa das curvas 1 e 2). Uma mudança drástica foi observada quando $E\tau$ atinge o valor de -0,80 V, só permanecem espécies de estabilidade intermediária em relação às encontradas nos outros casos mencionados (curva 4). Esse efeito é semelhante ao observado na Fig. 59 que corresponde ao intervalo de potenciais do pico A1. A diminuição das cargas envolvidas com o aumento do tempo de parada mostram presença de dissolução dos filmes formados.

O procedimento de envelhecimento potenciodinâmico promove o desdobramento do pico de redução, Fig. 67.

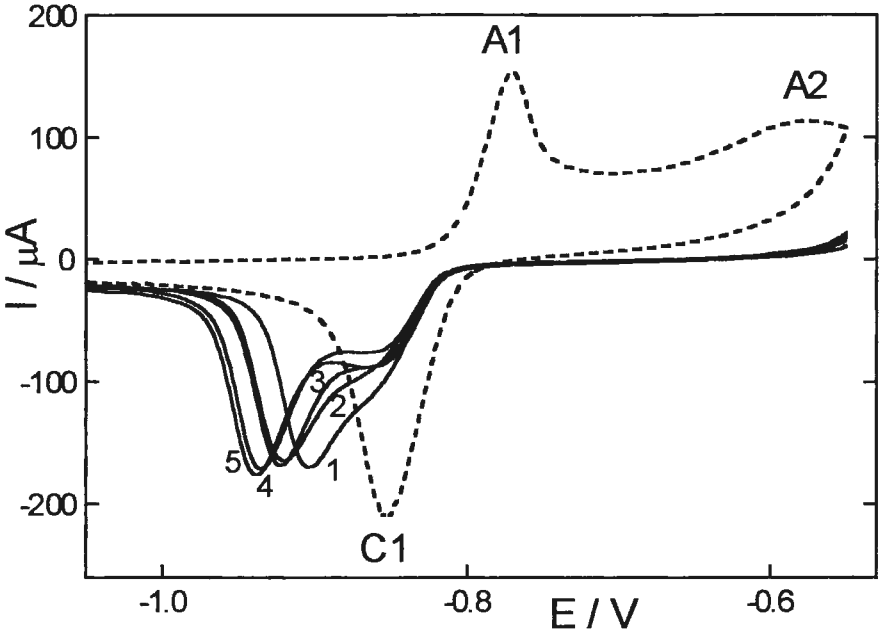

Fig. 67. Voltamogramas realizados entre os limites $E\lambda c$ = -1,8 V e $E\lambda a$ = -0,55 V, para v = 0,2 V s^{-1}. A curva tracejada corresponde ao perfil padrão. As outras curvas são posteriores à aplicação de perturbação triangular com as seguintes características: E_i = -0,85, E_s = -0,55 V, v_p = 5 V s^{-1} para valores de τ: 1 min (curva 1); 2 min (curva 2); 3 min (curva 3); 5 min (curva 4) e 6 min (curva 5). Eletrodo A.

A contribuição de corrente localizada em potenciais menos negativos parece ser a mesma que a observada na Fig. 65, e não sofre deslocamento. Por outro lado, a contribuição situada em potenciais mais negativos desloca-se no sentido negativo com o aumento de τ. Embora o comportamento apresente características semelhantes às resultantes da aplicação do procedimento potenciostático (Fig. 65), o efeito é amplificado.

Quando o eletrodo é sujeito a um procedimento de envelhecimento potenciodinâmico, com os mesmos valores que o anterior, excetuando o valor de Ei, algumas mudanças são observadas, Fig. 68.

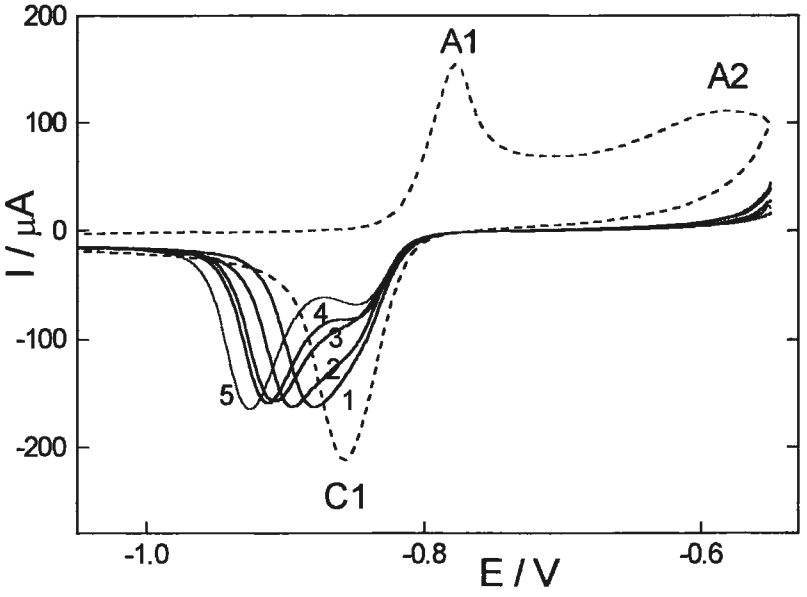

Fig. 68. Voltamogramas realizados entre os limites $E\lambda c$ = -1,8 V e $E\lambda a$ = -0,55 V, para v = 0,2 V s^{-1}. A curva tracejada corresponde ao perfil padrão. As outras curvas são posteriores à aplicação de perturbação triangular com as seguintes características: E_i = -0,84 V, E_s = -0,55 V, v_p = 5 V s^{-1} para valores de τ: 30 s (curva 1); 1 min (curva 2); 2 min (curva 3); 3 min (curva 4) e 5 min (curva 5). Eletrodo A.

Embora o desdobramento em dois picos catódicos permaneça, o pico de corrente fixo, localizado em potenciais menos negativos, aparece ligeiramente deslocado no sentido positivo e o outro apresenta menor deslocamento como resultado da perturbação. A escolha adequada dos parâmetros empregados na perturbação (E_i = -0,84 V, E_s = -0,55 V, v_p = 5 V s^{-1}) permitiu trabalhar com valores de carga catódica total constante e estabelecer a ocorrência de uma transformação entre as espécies formadas anodicamente.

O gráfico da razão (Q_{C1a}/Q_{C1b}) das cargas dos picos catódicos localizado em potenciais menos negativos (Q_{C1a}) sobre o localizado em potenciais mais negativos (Q_{C1b}) em função de τ, é mostrado na Fig. 69. No gráfico aparecem os valores das cargas estimadas empregando gaussianas a partir de curvas da Fig. 68. Só a relação de cargas correspondente a valores de $\tau \geq 2$ min foram empregados, já que a partir de esse valor a carga total catódica pode ser considerada fixa.

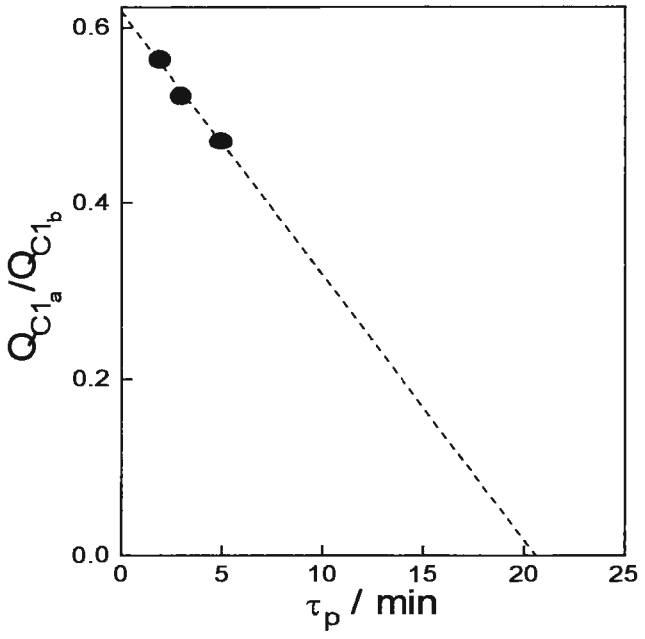

Fig. 69. Gráfico da relação (Q_{C1a}/Q_{C1b}) das cargas dos picos catódicos localizado em potenciais menos negativos (Q_{C1a}) sobre o localizado em potenciais mais negativos (Q_{C1b}) em função de τ.

Estima-se do gráfico que a relação entre as cargas pode ser zero, o que significaria que o pico localizado em potenciais menos negativos pode ser ignorado, quando τ = 20,5 min. Quando os logaritmos das cargas envolvidas em cada pico são colocados num gráfico em função de τ, linhas retas exibindo praticamente o mesmo coeficiente angular são obtidas, Fig. 70. A constante de velocidade obtida a partir do coeficiente angular é de 0,05 min^{-1}. Esta constante de primeira ordem aparente corresponde a um tempo de média vida da transformação de 13 min.

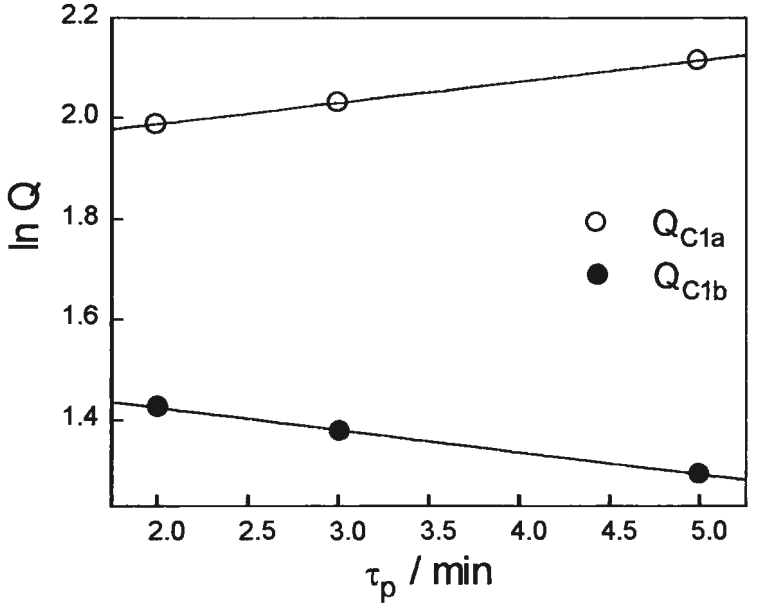

Fig. 70. Gráfico de primeira ordem para as cargas dos picos catódicos localizado em potenciais menos negativos (Q_{C1a}) e localizado em potenciais mais negativos (Q_{C1b}) em função de τ.

Intervalo de potencial que abrange os picos A1 e A2 completos e a região de transição ($E\lambda c$ = -1,8 V, $E\lambda a$ = -0,25 V)

A presença de filmes de composição mais estável parece ser alcançada com uma incursão da varredura na região de transição. Nem os procedimentos potenciostáticos nem os potenciodinâmicos evidenciaram o aparecimento de mais de um pico de redução quando empregados nesse intervalo. As diferenças energéticas indicam que um ordenamento estrutural do filme pode ocorrer nessa região.

As diferenças entre as curvas obtidas para $E\lambda a = E\tau$ = -0,25 V com τ entre 0 e 360 s são observadas na Fig. 71. Além de apresentar um ombro de corrente na região de evolução de hidrogênio para valores de $\tau \geq 120$ s, para o valor de τ = 30 s, o pico C1 se desloca para potenciais mais negativos e aparece uma pequena contribuição de corrente do lado esquerdo do pico C1. Tanto a presença da contribuição de corrente, quanto do ombro de corrente na região de evolução de hidrogênio e a localização do pico C1 em aproximadamente -1,0 V foram evidenciados no perfil catódico quando o eletrodo era sujeito a uma varredura de potencial convencional até $E\lambda a$ = 0 V.

Este comportamento sugere que a manutenção do potencial por um determinado intervalo de tempo adianta processos que só aconteceriam em potenciais mais positivos. É importante observar que, no intervalo de valores de τ empregados no experimento (valores até 120 s), não é evidenciado um aumento do deslocamento do pico C1 com o aumento de τ. O desaparecimento da contribuição de corrente localizada após o pico C1 para τ = 2 min pode estar relacionada com dissolução, como foi sugerido por Gervasi e outros [84] para um experimento com características semelhantes.

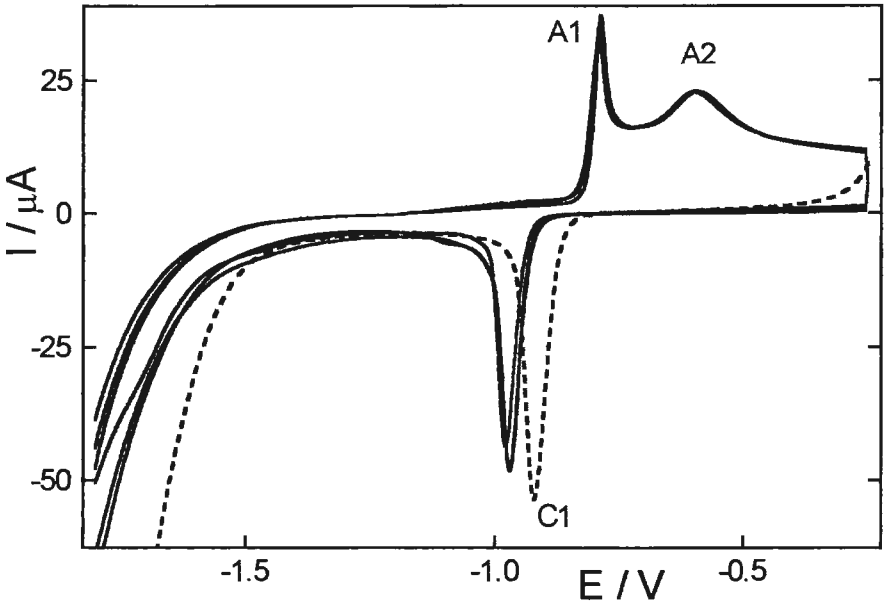

Fig. 71. Voltamogramas realizados entre os limites $E\lambda a$ = -1,8 V e $E\lambda c$ = -0,25 V, para v = 0,2 V s^{-1}. A curva tracejada corresponde ao perfil padrão. As outras curvas são posteriores à manutenção do potencial no valor $E\tau$ = -0,25 V para valores de τ compreendidos entre 30 s e 2 min. Eletrodo B.

O eletrodo sujeito a perturbações triangulares de potencial com as características seguintes: E_i = -0,92 V, E_s = -0,25 V e v_p = 5 V s^{-1}, Fig. 72, apresenta perfis semelhantes aos da Fig. 71, obtidos após aplicação de procedimento de envelhecimento potenciostático. O pico de redução C1 desloca-se no sentido negativo, sendo sua localização independente do valor de τ. Pequenas contribuições de corrente do lado mais negativo estabelecem-

se após a parada de potencial. Para um valor de τ = 5 min, um pequeno ombro se desenha nesta região.

O comportamento desta região de potencial mostra que uma certa estabilização é atingida no decorrer da varredura positiva de potencial. Os filmes formados no decorrer da varredura são mais estáveis que os formados em outras regiões de potencial já descritas, já que mudanças menos drásticas são promovidas pela aplicação dos procedimentos de envelhecimento nesta região.

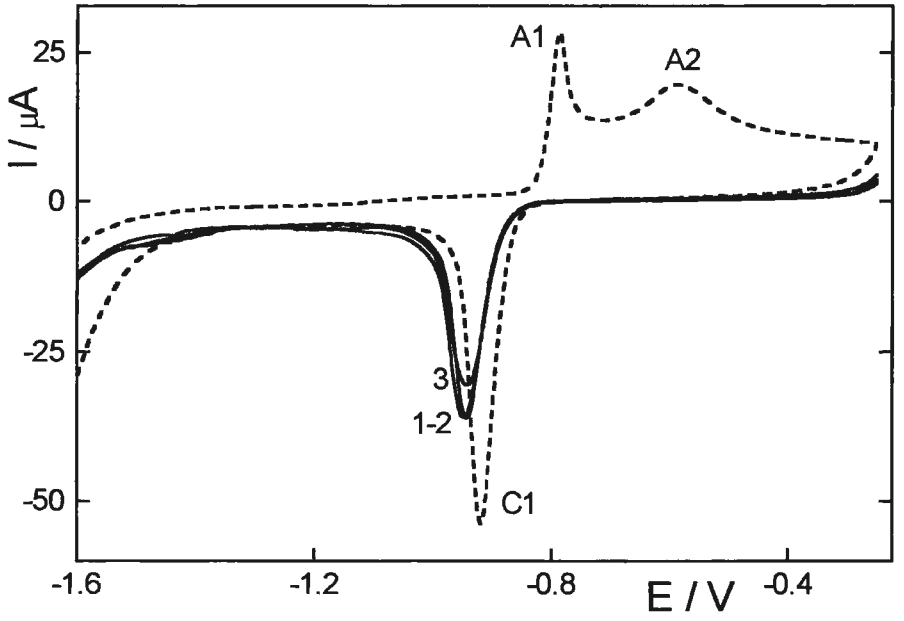

Fig. 72. Voltamogramas realizados entre os limites Eλc = -1,8 V e Eλa = = -0,25 V, para v = 0,2 V s^{-1}. A curva tracejada corresponde ao perfil padrão. As outras curvas são posteriores à aplicação de perturbação triangular com as seguintes características: E_i = -0,92 V, E_s = -0,55 V, v_p = 5 V s^{-1} para valores de τ: 1 min (curva 1); 3 min (curva 2) e 5 min (curva 3). Eletrodo B.

Deconvolução experimental

Diferentemente do que ocorre para $v \leq 0,05$ V s^{-1}, quando três picos de corrente anódica são observados na varredura positiva (A1, A2 e A3, ver capítulo Influência da velocidade de varredura no perfil potenciodinâmico do estanho), para velocidades de varredura superiores só dois picos (A1 e A2) são registrados. As possíveis explicações para o desaparecimento do pico A3 são as seguintes: a velocidade do processo torna-se desprezível com o aumento do valor da velocidade ou o processo fica mascarado pelos outros dois processos para essas condições de velocidade de varredura. Com o objetivo de enumerar e isolar os processos envolvidos na oxidação nessa região de potencial, foi empregada a técnica de deconvolução experimental.

Na técnica de deconvolução experimental o eletrodo foi sujeito a uma varredura de potencial no sentido positivo a partir de $E\lambda c$ = -1,8 V, até o potencial de deconvolução, E_d = -0,81 V (localizado no valor de potencial pouco mais negativo que o máximo do pico A1), onde a varredura era interrompida até que a corrente atingisse um valor igual a zero. Nesse momento a varredura era reiniciada, conforme a Fig. 73, curva a, até ser completada.

A seguir, uma nova varredura positiva era efetuada, com duas interrupções, a primeira no mesmo valor de potencial que a anterior, e a segunda num valor de potencial de -0,75 V, pouco mais negativo que o máximo de A2. A varredura era interrompida até que a corrente atingisse um valor igual a zero, e reiniciada após a à interrupção conforme curva b da Fig. 73.

A partir dos registros das curvas a, b e do voltamograma sem interrupções, os picos eram isolados graficamente, Fig. 74. Como resultado da aplicação do procedimento, foi verificada a presença de três picos anódicos e que cada pico sofre contribuições de corrente dos outros. Este fato foi levado em consideração no item Tratamento do pico A2, onde tanto as medidas do potencial quanto da corrente do pico para os diferentes valores de velocidade de varredura, foram determinadas a partir dos resultados da deconvolução experimental.

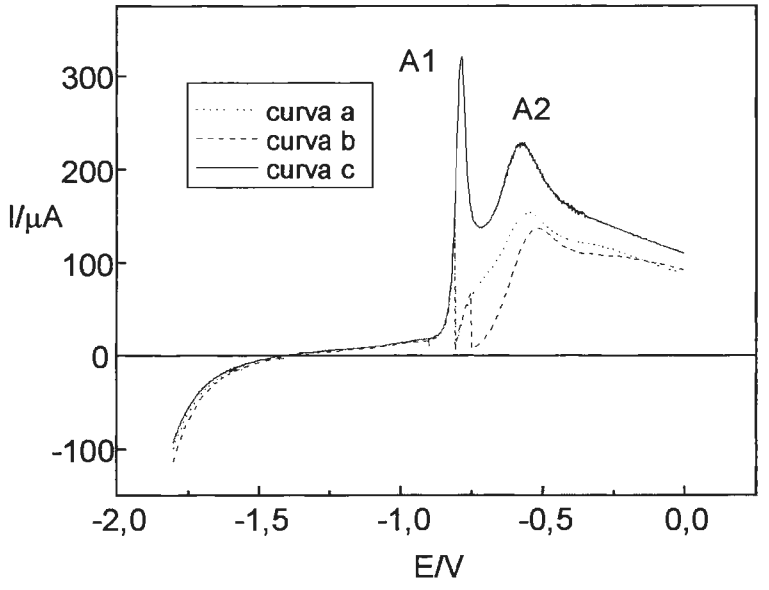

Fig. 73. Esquema da seqüência relativa à deconvolução experimental. Curva a: registrada na varredura com interrupção em E_d = -0,81 V. Curva b: registrada no decorrer da varredura com interrupções em -0,81 e -0,75 V. Curva c: voltamograma registrado sem interrupções na varredura (v = 0,5 V s^{-1}). Eletrodo A.

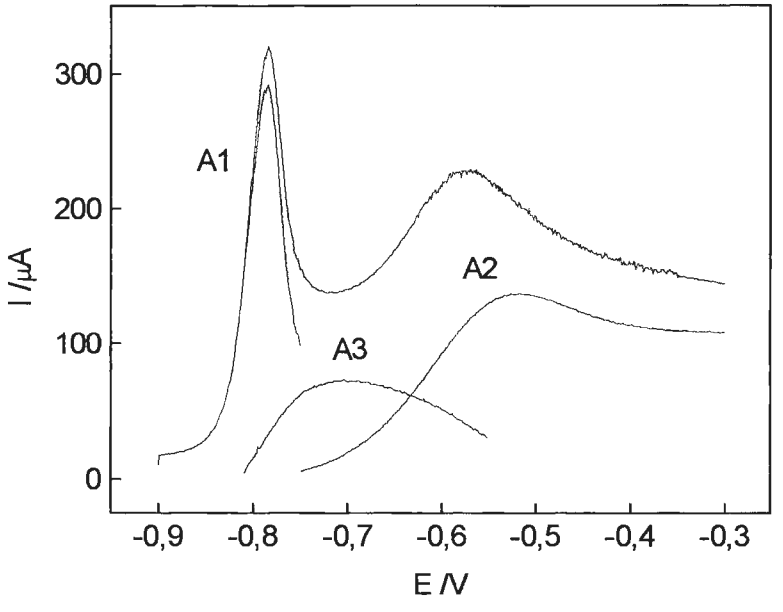

Fig. 74. Voltamograma padrão e os três picos obtidos a partir da aplicação de deconvolução experimental para v = 0,5 V s^{-1}.

O modelo desenvolvido por Srinivasan e Gileadi [118] para um processo simples de transferência de carga onde uma espécie é adsorvida na superfície

do eletrodo, obedece em condições de irreversibilidade, as seguintes equações [139]:

$$I_p = 14.32(\alpha n)Aq_m v$$

$$E_p = RT/\alpha nF \ln(q_m \alpha nF / k_a^\circ RT) + RT/(\alpha n)F \ln v$$

$$\Delta E_{1/2} = 0{,}06285/\alpha n$$

onde I_p, E_p, $\Delta E_{1/2}$ são a corrente de pico, o potencial de pico e a largura de meio pico, respetivamente. α é o fator de simetria, enquanto n é o número de elétrons envolvidos. *A* é a área do eletrodo, q_m a carga envolvida na monocamada da espécie adsorvida, k_a° a constante de velocidade específica, e v a velocidade de varredura de potencial (já definida no decorrer do trabalho). R, T e F têm os significados usuais.

Assim, para os picos que sofreram deconvolução experimental verifica-se o seguinte comportamento: I_p varia linearmente com v, E_p varia linearmente com lnv e $\Delta E_{1/2}$ mantém-se constante para o intervalo de velocidades considerado, Fig. 75 e 76.

A partir do valor de $\Delta E_{1/2}$ = 0,14 V, determinado a partir das curvas voltamétricas que sofreram deconvolução, foi encontrado o valor de αn = 0,44.

Substituindo o valor de (αn) no coeficiente angular da reta obtida a partir do gráfico da Fig. 75, o valor q_m = 0,34 mC cm^{-2} foi determinado. O valor é o esperado para uma monocamada de óxido de Sn(II) ou Sn(IV) [77].

O valor da área empregado nos cálculos foi o que corresponde à área geométrica. Tanto o pré-tratamento mecânico empregado quanto a ocorrência de processos de formação de filme prévios ao processo em A3 contribuem ao aumento da rugosidade. Por outro lado, é evidenciado nos picos que sofreram deconvolução que o processo em A1 não finalizou antes de começar o A3. Isto leva a pensar que a área que fica livre para que ocorra o processo do pico A3, é menor que a real do eletrodo, já que quando este processo começa o

processo anterior não está ainda finalizado. Considera-se então que há um balanço entre os dois efeitos, de alguma forma justificando o emprego do valor da área geométrica.

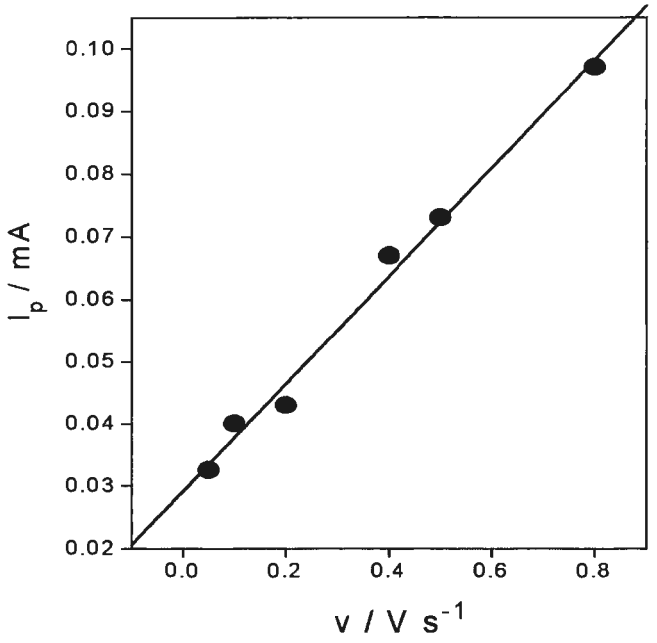

Fig. 75. Variação de Ip em função de v. Valores obtidos a partir das curvas sujeitas a deconvolução experimental.

Foi estimado novamente o valor de αn a partir do coeficiente angular da curva E_p em função de lnv. O valor αn = 0,55 foi obtido. Tendo em conta as várias etapas do procedimento usado para a obtenção dos valores de interesse, a diferença entre os dois valores de αn estimados não parece elevada. Justifica-se então o uso de αn = 0,5. Assim, considerando α = 0,5, aproximação cotidianamente feita nos estudos eletroquímicos [142], a etapa de adsorção envolve o intercâmbio de um elétron.

Não é de descartar a possibilidade de que ocorra a adsorção na superfície que está sendo formada no decorrer do pico A1. A reação proposta, supondo SnO como a espécie principalmente formada em A1, pode ser da forma:

$$SnO + OH^- \rightarrow SnO.OH_{ads} + e^-$$

Um mecanismo que inclui uma etapa semelhante à proposta em termos de adsorção na superfície do filme de SnO foi proposta por Bojinov e outros [40], em meio ácido. Essa etapa porém não envolve adsorção de espécies OH^- e sim de ânions do eletrólito.

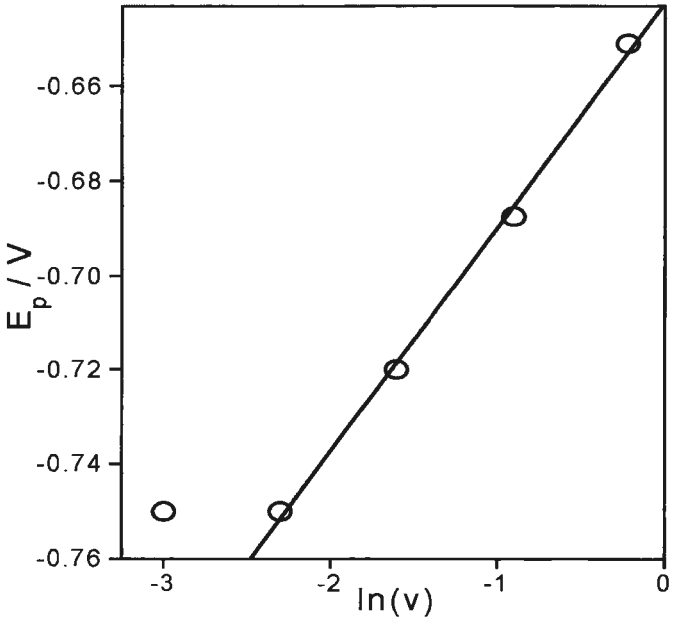

Fig. 76. Variação de Ep em função de lnv. Valores obtidos a partir das curvas sujeitas a deconvolução experimental.

Eletromodificação de superfícies de estanho mediante emprego de programas de perturbação triangular de potencial

O comportamento eletroquímico de superfícies metálicas é susceptível a modificações quando são aplicadas perturbações periódicas de potencial. Essas perturbações de potencial têm sido aplicadas com o objetivo de estudar diversos aspectos do comportamento eletroquímico de eletrodos metálicos. Assim, por exemplo, a aplicação de perturbações de potencial promove o crescimento de camadas espessas de óxidos, que apresentam características interessantes: propriedades eletrocatalíticas [9-11], comportamento eletrocrômico [13], mudança na capacidade de incluir hidrogênio na rede cristalina [12], possibilidade de obter filmes de cores diferentes segundo a escolha dos limites da perturbação [12], entre outras.

As perturbações de potencial aplicadas com o objetivo de obter óxidos espessos apresentam várias características, e abrangem desde perturbações triangulares com velocidades relativamente baixas [10,135], até ondas quadradas com freqüências da ordem de kHz [136-138]. Foi observado que o crescimento de óxidos espessos em alguns metais, mediante a aplicação de perturbações rápidas, podia ser utilizado para obter um aumento significativo da área ativa do eletrodo após redução [8 e referências incluídas nesse artigo].

Os estudos relativos à aplicação de perturbações encontrados na literatura referem-se, na maioria, a eletrodos de metais nobres, seguidos de metais como ferro, cobalto, níquel, titânio e algumas ligas. Não foi encontrada referência relativa ao estanho.

Ensaios realizados aplicando perturbações triangulares de potencial com velocidade de 0,2 V s^{-1}.

A aplicação da perturbação triangular de potencial com velocidade de perturbação, v_p = 0,2 V s^{-1}, leva a mudanças do perfil potenciodinâmico no decorrer do procedimento. Para valores de limite superior de potencial da perturbação (E_s) compreendidos na região de passivação, a evolução do perfil

com o número de ciclos é marcada por um decréscimo na carga total. O efeito indica que a superfície eletródica efetiva para os processos de formação e redução de óxidos diminui.

Na Fig. 77 são comparados o perfil padrão e o perfil estabilizado (depois de aproximadamente 30 ciclos) registrado posteriormente à aplicação da perturbação com limites inferior e superior E_i = -1,8 V e E_s = 1,0 V, respectivamente.

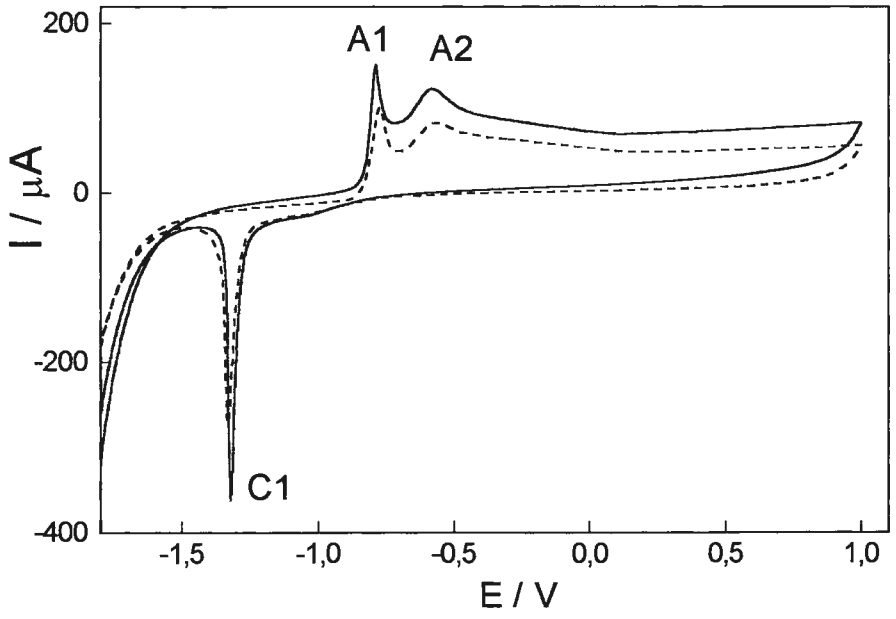

Fig. 77. Comparação do perfil potenciodinâmico estabilizado (linha tracejada) após a aplicação da perturbação triangular (v_p = 0,2 V s^{-1}, E_i = -1,8 V e E_s = 1,0 V) com o perfil do eletrodo nas condições padrão (linha contínua). Voltamogramas registrados para v = 0,2 V s^{-1}, Eλc = -1,8 V e Eλa = 1,0 V. Eletrodo A.

As mudanças promovidas pela aplicação do programa de perturbação são as seguintes: diminuição significativa da carga envolvida e um pequeno deslocamento no sentido positivo dos picos A1 e A2, mais evidente para o pico A1. É observado que o início da varredura no sentido negativo apresenta correntes anódicas, porém menores que aquelas registradas no perfil padrão. A continuação do processo de oxidação do início da varredura no sentido negativo, ocorre em menor extensão para a superfície que foi sujeita à perturbação. No perfil catódico, não há mudanças importantes de carga envolvida. O pico de corrente C1 aparece levemente diminuído e pouco

deslocado no sentido negativo. A região de evolução de hidrogênio desloca-se no sentido negativo.

Quando E_s estende-se até 1,8 V, região que abrange o começo da evolução de oxigênio, as mudanças do perfil estabilizado registrado após aproximadamente 30 ciclos da perturbação são mais significativas, ver Fig. 78.

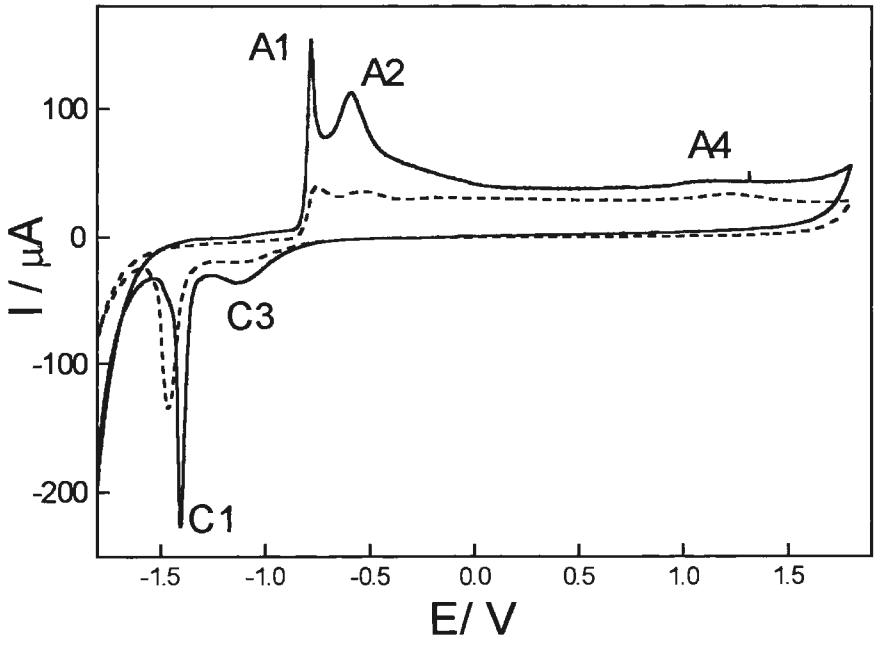

Fig. 78. Comparação do perfil potenciodinâmico estabilizado (linha tracejada) após a aplicação da perturbação triangular (v_p = 0,2 V s^{-1}, E_i = -1,8 V e E_s = 1,8 V) com o perfil do eletrodo nas condições padrão (linha contínua). Voltamogramas registrados para v = 0,2 V s^{-1}, Eλc = -1,8 V e Eλa = 1,8 V. Eletrodo A.

Os picos de corrente A1 e A2 diminuem drasticamente e se deslocam no sentido positivo. O formato da região de transição muda. A região de passivação estende-se num intervalo maior, mas continua-se observando o pico A4. O aumento de corrente relativo ao início do processo de desprendimento de oxigênio não é evidenciado neste intervalo, o que indica mudanças no processo promovidas pela aplicação da perturbação. O pico C1 sofre uma diminuição importante, assim como um deslocamento no sentido negativo de potencial. As espécies reduzidas no pico C1 tornam-se mais estáveis se comparadas com as formadas na varredura padrão, assim o pico atinge valores negativos de potencial que não eram alcançados no perfil padrão. Foi observado (ver capítulo Influência do valor de Eλa no perfil

potenciodinâmico) que o pico C1 atingia um valor de potencial extremo e não era deslocado a partir de valores de Eλa superiores a 1,8 V. O potencial do máximo do pico C1 localizava-se em -1,41 V nessas condições experimentais. Entretanto, após a aplicação da perturbação o máximo de C1 se localiza em -1,46 V. O pequeno ombro de corrente localizado em -1,5 V relacionado presumivelmente com redução de espécies em solução (ver capítulo Influência do valor de Eλa no perfil potenciodinâmico) não é observado após a aplicação da perturbação.

Os eletrodos sujeitos ao programa de perturbação apresentam decréscimo da área eletródica efetiva que se manifesta com a diminuição da corrente de desprendimento de hidrogênio. Contudo, não se pode adjudicar à diminuição da área a responsabilidade por todas as mudanças observadas. É evidente que a carga anódica é mais influenciada pela aplicação da perturbação que a catódica, o que leva a pensar na combinação com outros efeitos: formação de outro tipo de filme ou mudanças na morfologia do filme.

O acréscimo de uma etapa de catodização após à aplicação da perturbação, evidencia um aumento da carga total envolvida no voltamograma posteriormente registrado. A Fig. 79 ilustra esse efeito quando o eletrodo é catodizado em -1,8 V por 60 s.

O procedimento de catodização, ao reduzir o filme ou parte dele, age reconstruindo a superfície do metal subjacente e aumentando por conseguinte, a rugosidade da superfície [91]. Essa superfície metálica, com fator de rugosidade mais elevada que a original, deixa expostas novas camadas de metal, que será oxidado na varredura de potencial seguinte. Entretanto, não se pode atribuir as mudanças do perfil do eletrodo sujeito à perturbação e catodização unicamente ao aumento da área. Outras interpretações, como mudanças na estrutura e composição do óxido resultantes do tratamento, podem ser também responsáveis pelas mudanças de comportamento eletroquímico observadas.

Assim, os perfis obtidos após a aplicação do programa anteriormente citado (que consiste em perturbação de potencial e catodização) apresentam um aumento da inclinação na primeira porção da varredura positiva. A região

anódica é pouco definida, sendo reconhecidos os picos A1 e A2, embora com uma relação de alturas diferente da padrão. Um processo na região pouco mais negativa que A1, começa a desenhar-se e aumenta com o número de etapas de catodização efetuadas. A região de transição não aparece definida e se confunde com a região de passivação, que não se apresenta como um patamar, mas sim com um leve declive de corrente. O ombro A4 apresenta-se também pobremente definido. Não se observa o início da reação de desprendimento de oxigênio após aplicação do programa.

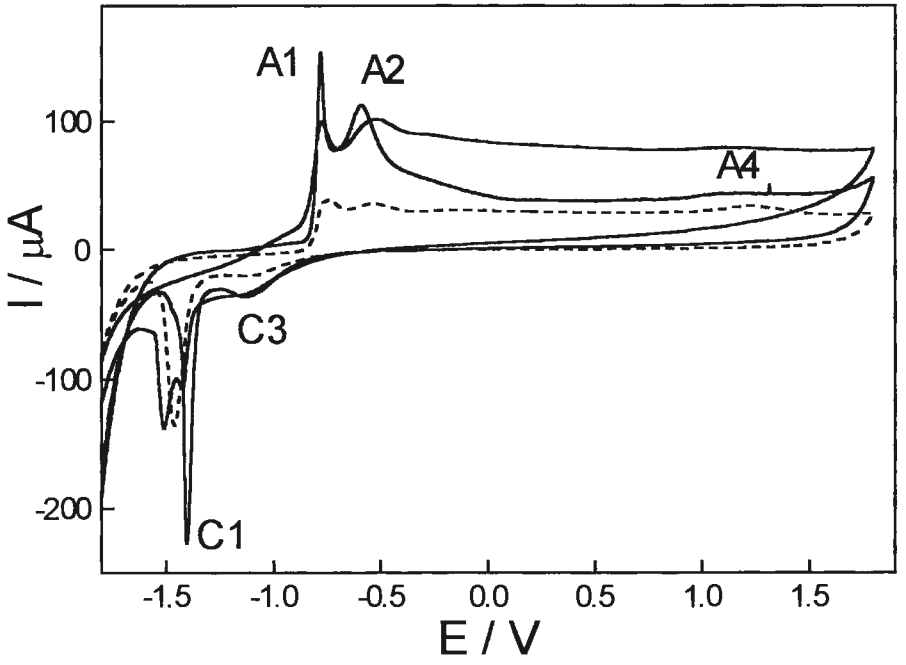

Fig. 79. Curvas voltamétricas mostradas na Fig. 78: o padrão (linha continua) e a registrada após a aplicação da perturbação triangular (linha tracejada), comparadas com a curva (também em linha contínua) registrada após catodização em -1,8 v por 60 s do eletrodo anteriormente sujeito ao programa de perturbação. Voltamogramas registrados para v = 0,2 V s^{-1}, Eλc = -1,8 V e Eλa = 1,8 V. Eletrodo A.

Por outro lado, a região catódica apresenta mudanças interessantes. No intervalo correspondente ao pico C1, observa-se a bifurcação do mesmo, com contribuições em -1,43 V e -1,51 V e alturas relativas que mudam a cada nova etapa de catodização acrescentada posteriormente, Fig. 80.

Após cada etapa de catodização, a carga anódica aumenta, e a catódica apresenta um leve decréscimo. Sendo definido R_t como o quociente entre a carga total após a aplicação do programa e a carga total do voltamograma

padrão, os valores de R_t para sucessivas etapas de catodização são: R_t = 1,7 para a primeira, R_t = 2,0 para a segunda e R_t = 2,2 para a terceira. Já foi comentado que a carga catódica sofre um leve decréscimo, portanto, o aumento de R_t tem como contribuição fundamental o crescimento da carga anódica. Definindo R_a da mesma forma que R_t, mas considerando somente as cargas anódicas, nas sucessivas etapas de catodização obteve-se os valores: R_a = 1,8; R_a = 2,1 e R_a = 2,7, respectivamente.

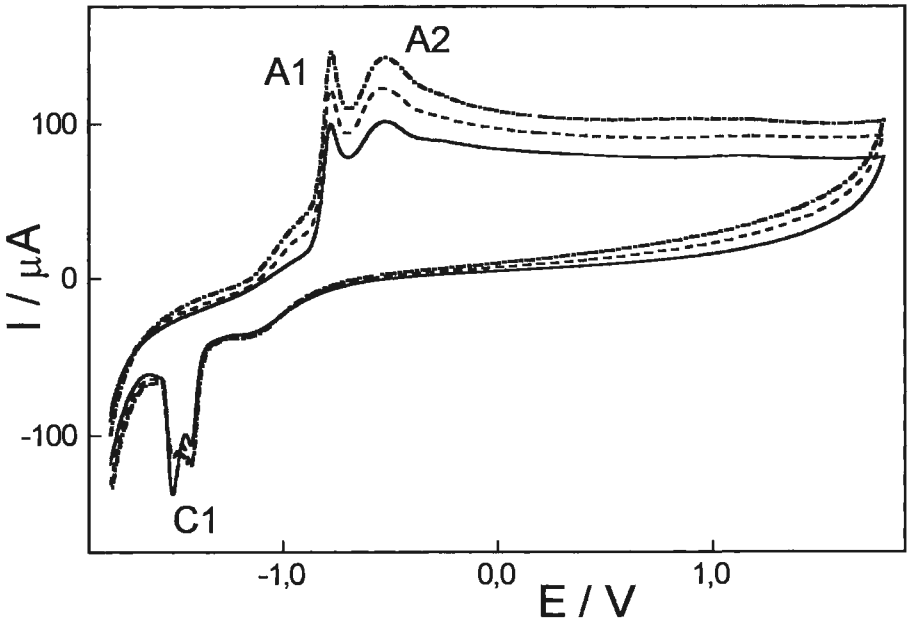

Fig. 80. Comparação dos voltamogramas registrados após as 3 etapas de catodização em -1,8 V por 60 s no eletrodo sujeito previamente à perturbação de potencial: uma etapa (____),duas etapas (------) e três etapas (-.-.-.). Eletrodo A.

A presença de dois picos de corrente, no perfil obtido após a aplicação do programa, sugere a coexistência de dois estados superficiais com diferente energia. A diferença do valor de potencial de pico entre ambos, leva a valores da diferença de energia para a redução da ordem de 8 kJ mol^{-1}. Este valor é pequeno para corresponder à ruptura de ligações químicas e portanto, não seria correto se referir à presença de duas espécies químicas.

O processo que ocorre em potenciais pouco mais negativos que A1 pode estar relacionado com oxidação em sítios que ficam acessíveis após a perturbação.

Ensaios realizados aplicando perturbações triangulares de potencial com velocidade de 200 V s^{-1}

Ensaios empregando valores de velocidade de perturbação mil vezes maior que o usado na série de ensaios anterior foram realizados, com a finalidade de promover mudanças de interesse nos perfis voltamétricos.

Dois aspectos foram focalizados no estudo: a análise da influência no perfil voltamétrico do valor de E_s em condições de E_i e tempo de aplicação, τ_p, fixos e a análise da influência do tempo de aplicação em condições de E_i e E_s fixos.

Para avaliar as mudanças promovidas pelas perturbações, um voltamograma com limites $E\lambda c$ = -1,8 V e $E\lambda a$ = 1,8 V, e v = 0,2 V s^{-1} era registrado após finalizada cada perturbação e comparado com o padrão. Séries de ensaios com emprego de vários intervalos de potencial foram analisados, sendo que os resultados positivos segundo o critério empregado, correspondem aos aqui expostos. Os valores de E_s empregados foram 0, 0,2 e 0,4 V, localizados no início da região de passivação. A escolha destes valores deve-se à observação de mudanças significativas nos perfis voltamétricos.

Os voltamogramas registrados após a aplicação da perturbação (denominados curvas pós-perturbação) por 6 min exibem as mudanças mostradas no perfil da Fig. 81. O aumento da carga total varia com os valores escolhidos de E_s. Para valores de E_s de 0,2 e 0,4 V observa-se aumento da carga, enquanto para E_s = 0 V existe um valor mínimo de tempo de aplicação, maior que 6 min, relacionado com o aumento. Esse valor mínimo foi determinado e é de aproximadamente 9 min. A maior eficiência para o aumento de carga nessas condições experimentais é observada quando se emprega o valor mais positivo de E_s dentre os ensaiados.

A região anódica apresenta, de forma geral, o formato típico, embora com algumas mudanças devidas às características da perturbação. Observa-se uma mudança em relação ao padrão da altura relativa dos picos de corrente A1 e A2. O deslocamento no sentido negativo dos mesmos é também observado para E_s = 0,4 V, os potenciais dos máximos de corrente apresentam-se

levemente deslocados para potenciais mais negativos. Não é observado, nos voltamogramas resultantes da aplicação das perturbações com E_s = 0,2 V e E_s = 0 V, o início do processo de desprendimento de oxigênio. Correntes que correspondem ao início desse processo são observadas no voltamograma padrão nas condições do ensaio.

É significativo o deslocamento da corrente na primeira porção da varredura positiva no sentido negativo. O deslocamento é mais pronunciado para E_s = 0,4 V. Este comportamento sugere que ocorre redução de quantidades mais elevadas de óxidos, formadas no decorrer da perturbação e dependentes do valor de E_s.

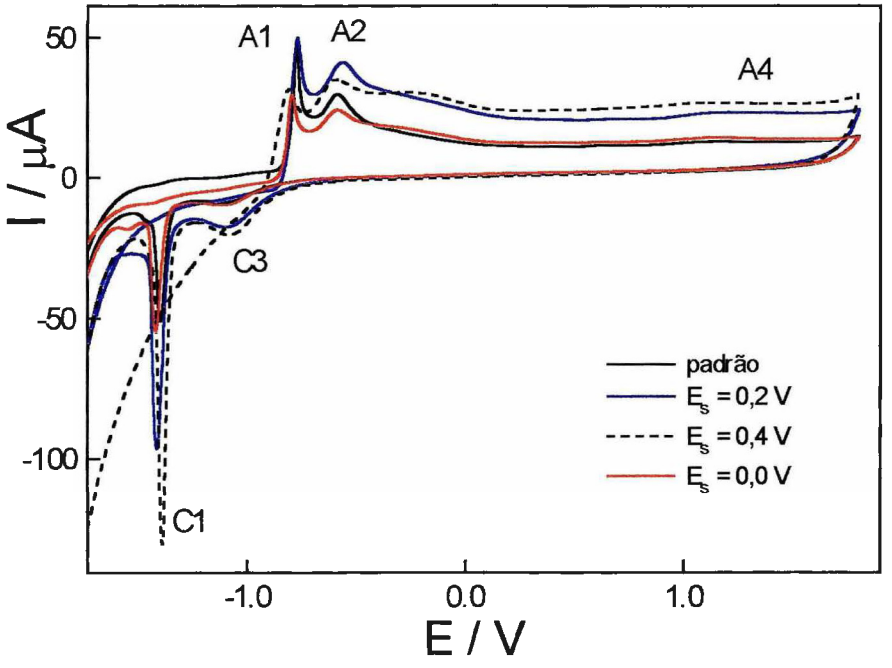

Fig. 81. Comparação dos voltamogramas registrados após a aplicação do programa de perturbação: E_i = -1,8, v_p = 200 V s^{-1} e E_s variável (0, 0,2 e 0,4 V). Os voltamogramas foram registrados para v = 0,2 V s^{-1}, com Eλc = -1,8 V e Eλa = 1,8 V. Eletrodo B.

A posterior catodização em -1,8 V, por 60 segundos, leva a um maior aumento da carga anódica (Fig. 82). O aumento localiza-se especificamente na região que corresponde aos picos A1 e A2. O restante da curva se mantém inalterado, embora o primeiro trecho da varredura positiva recupere o formato habitual do voltamograma padrão, apresentando correntes próximas de zero.

Perfis mais definidos, estáveis e reprodutíveis são obtidos quando é efetuada a catodização após a aplicação da perturbação de potencial.

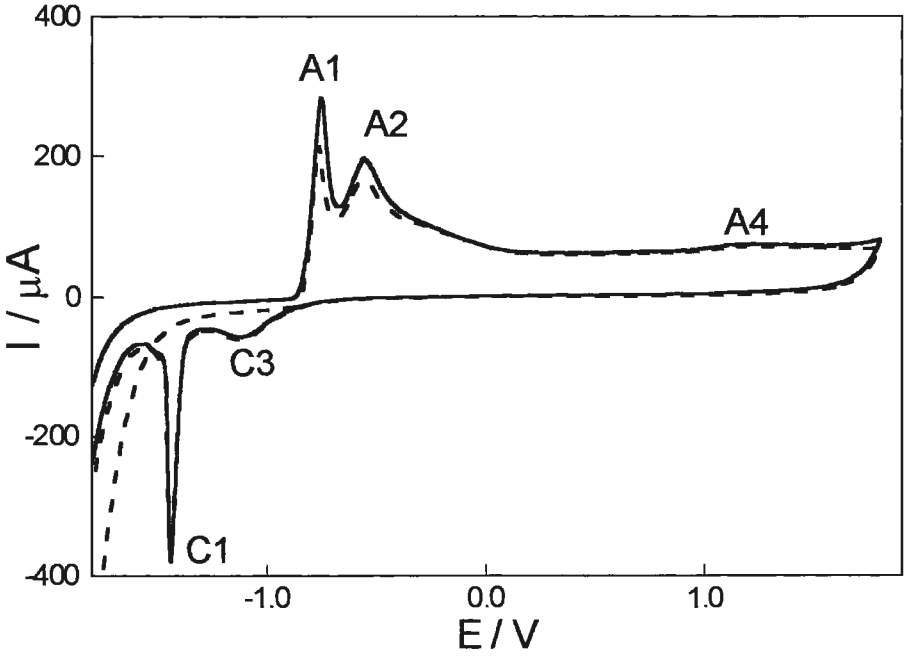

Fig. 82. Comparação do voltamograma pós-perturbação (linha tracejada) (registrado após a aplicação de uma perturbação com v_p = 200 V s^{-1} entre E_i = -1,8 V e E_s = 0,2 V, τ_p = 6 min) e o registrado após catodizar (por 60 s em -1,8 V) posteriormente à aplicação da perturbação (linha contínua). Voltamogramas registrados para v = 0,2 V s^{-1}, Eλc = -1,8 V e Eλa = 1,8 V. Eletrodo A.

O número de etapas de catodização efetuadas após a aplicação da perturbação influencia o aspecto do perfil, especialmente nas regiões de potencial do pico A2 e do início do desprendimento de oxigênio. A Fig. 83 mostra uma série de voltamogramas para um número crescente de etapas de catodização, comparada com o padrão. A curva azul foi obtida após uma etapa de catodização. O aumento do número de etapas promove aumento significativo da corrente de desprendimento de oxigênio. Por outro lado, um decréscimo do pico A2 é observado com o aumento do número de etapas. A partir de dez repetições, se atinge um perfil estável onde não são evidenciadas modificações significativas no perfil voltamétrico.

A comparação dos três voltamogramas: o padrão, aquele que resulta da aplicação da perturbação de potencial (curva pós-perturbação) e o estabilizado após catodização, reúne numa figura só, as observações mencionadas até o

momento, Fig. 84. O caso apresentado corresponde à perturbação com E_s = 0,4 V e τ_p = 6 min, parâmetros que garantem maior eficiência no aumento da carga total (segundo o observado na Fig. 79).

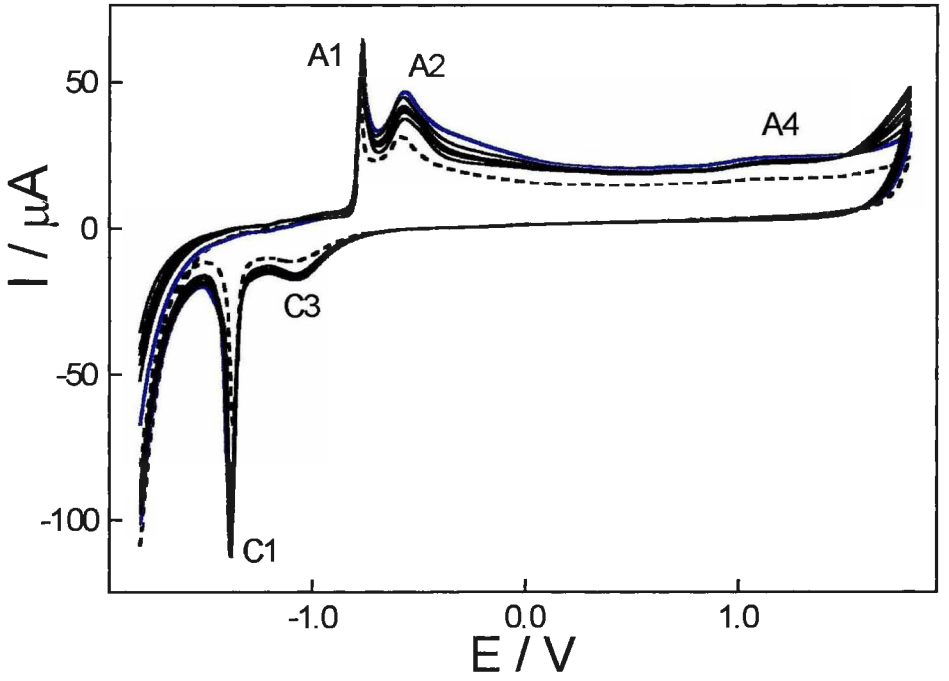

Fig. 83. Comparação do perfil padrão (linha tracejada) com os registrados após a aplicação de uma perturbação com v_p = 200 V s^{-1} entre E_i = -1,8 V e E_s = 0,2 V, τ_p = 6 min para um número crescente de etapas de catodização. Curva azul: primeira catodização. Curvas restantes: segunda, terceira, quarta, quinta e décima catodização. Voltamogramas registrados para v = 0,2 V s^{-1}, Eλc = -1,8 V e Eλa = 1,8 V. Eletrodo B.

É importante salientar que as características macroscópicas do eletrodo mudam após a aplicação da perturbação. Observa-se na superfície uma mudança de cor do cinza metálico para o branco. O filme formado apresenta boa aderência. Para atingir as condições iniciais da superfície após cada ensaio de aplicação de perturbação o pré-tratamento habitual apresentou-se insuficiente. Foi necessário mudar a etapa mecânica do pré-tratamento, aumentando o tempo de lixamento para alguns minutos para retirar totalmente a camada de filme crescido durante a perturbação.

coeficientes aparentes de Tafel para o padrão, superfície resultante da perturbação e aquela que sofreu catodização posterior são 122, 107 e 144 mV dec^{-1}, respectivamente. Uma característica interessante é a curvatura observada entre 1,9 e 2,05 V para a curva pós-perturbação e entre 1,9 e 1,98 para a curva estabilizada. Este comportamento, semelhante àquele que ocorre em Pt quando óxidos espessos são formados potenciostaticamente, foi atribuído [140] ao desenvolvimento de um estado determinado do óxido, que é evidenciado em determinadas condições de valor de potencial de potenciostatização. Uma vez que esse estado de óxido completa sua formação, desaparece a curvatura.

O efeito do tempo τ_p de pertubação nas curvas de Tafel é mostrado na Fig. 94.

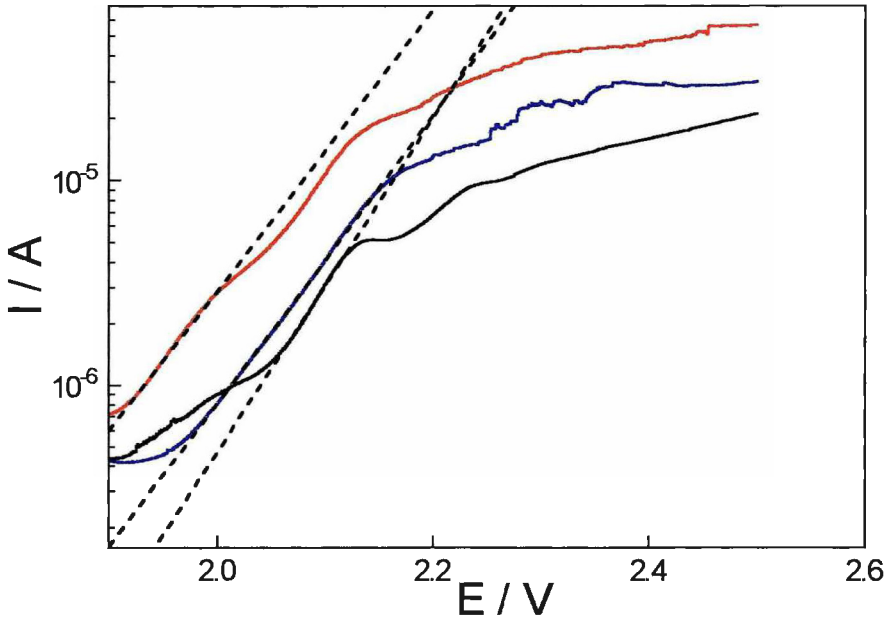

Fig. 94. Curvas aparentes de Tafel derivadas de varreduras a 0,1 mV s^{-1} para os eletrodos sujeitos a: (curva preta) uma varredura padrão, (curva azul) catodização em -1,8 V por 60 s após a perturbação com as seguintes características E_i = -1,8 V, E_s = 0,2 V e τ_p = 6 min e (curva vermelha) catodização em -1,8 V por 60 s após a perturbação com as mesmas características da anterior mas com τ_p = 12 min. Eletrodo A.

É observado que os valores de corrente para o eletrodo que foi sujeito à perturbação por tempo maior, são superiores em todo o intervalo de potencial. A primeira porção dessa curva apresenta o mesmo coeficiente angular (144 mV dec^{-1}) que o correspondente à curva para τ_p = 6 min. Após essa primeira

porção, há uma queda de corrente embora o coeficiente angular continue praticamente igual ao inicial. A mudança de coeficiente angular relativa ao início da região com controle difusional ocorre no mesmo valor de potencial para ambas as curvas estabilizadas, independente do valor de τ_p. Se é negligenciada a queda de corrente da curva vermelha, pode afirmar-se que a curva que corresponde a um tempo menor de perturbação (curva azul) transforma-se na curva vermelha, mediante um deslocamento na direção de correntes maiores. Este comportamento é atribuído a um aumento da área real do eletrodo devido ao desenvolvimento de maior quantidade de óxido se comparado com o formado no decorrer de menor tempo de perturbação.

Mudanças no valor de E_s influenciam as características da superfície resultante da perturbação, como já foi mencionado. As curvas de Tafel refletem também diferenças no comportamento eletroquímico frente ao desprendimento de oxigênio. A Fig. 95 compara as curvas resultantes da pertubação com E_s de 0,2 e 0,4 V após terem sido estabilizadas mediante catodização.

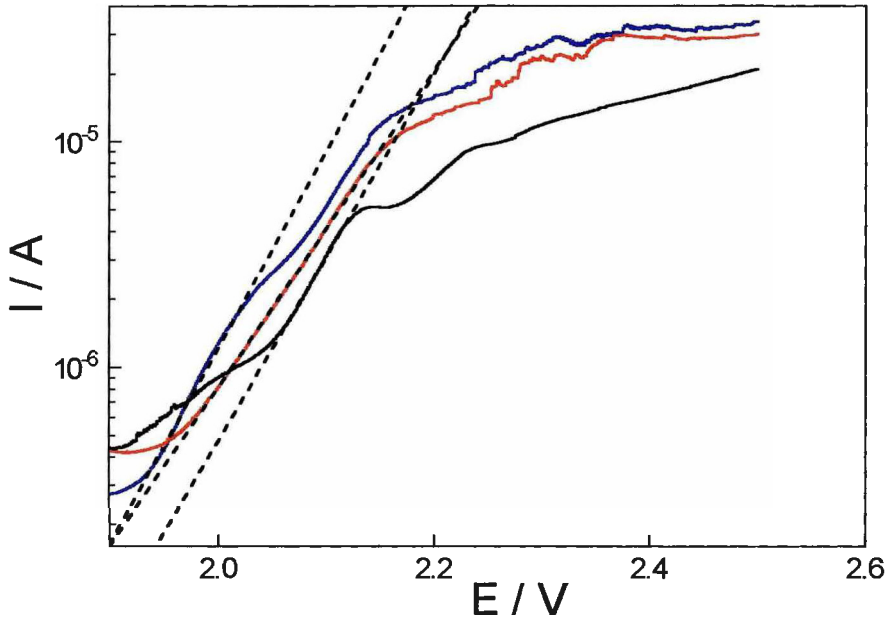

Fig. 95. Curvas aparentes de Tafel derivadas de varreduras a 0,1 mV s^{-1} para os eletrodos sujeitos a: (curva preta) uma varredura padrão, (curva vermelha) catodização em -1,8 V por 60 s após a perturbação com as seguintes características E_i = -1,8 V, E_s = 0,2 V e τ_p = 6 min e (curva azul) catodização em -1,8 V por 60 s após a perturbação com as mesmas características da anterior mas com E_s = 0,4 V. Eletrodo A.

Observa-se na Fig. 95 que a curva que corresponde a E_s= 0,4 V apresenta valores de corrente maiores a partir de 1,98 V. A superfície apresenta atividade catalítica mais elevada (115 mV dec^{-1}) comparada com o padrão (122 mV dec^{-1}) e com aquela que sofreu perturbação com valor menor de E_s (144 mV dec^{-1}).

O emprego de técnicas de superfície apresenta-se de grande utilidade para melhorar a interpretação dos processos responsáveis pelas mudanças observadas. O uso de microscopia eletrônica de varredura permitiria auxiliar nos aspectos morfológicos dos filmes formados, presença de poros, possível mudança de área, etc, o que contribuiria na compreensão dos resultados.

Conclusões

Conclusões

Tendo como objetivo uma maior organização, as conclusões são apresentadas no capítulo correspondente.

A natureza complexa dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface estanho/bicarbonato de sódio foi colocada em evidência no presente trabalho.

Influência da velocidade de varredura no perfil potenciodinâmico do estanho.

Dois aspectos podem ser salientados a partir de esse tipo de estudo: ocorrência de reativação e presença de um novo pico anódico no perfil voltamétrico unicamente para $v < 0{,}005\ V\ s^{-1}$.

A presença de reativação para baixas velocidades de varredura sugere dissolução do filme formado. Tal interpretação foi completada com os "Estudos empregando procedimentos eletroquímicos de envelhecimento" no item "Intervalo de potencial que abrange o pico A1 completo e o máximo do pico A2 ($E\lambda c$ = -1,8 V, $E\lambda a$ = -0,55 V)". Na região de potencial em estudo é evidente a dissolução do filme formado na varredura positiva. A extensão da dissolução nos estudos de envelhecimento depende do valor do potencial atingido.

O pico anódico A3, observado nos perfis voltamétricos só para baixas velocidades de varredura corresponde a um processo que está presente em condições de maiores v, porém mascarado por A1 e A2, como foi corroborado no capítulo "Deconvolução experimental".

Influência do potencial de corte anódico ($E\lambda a$) no perfil potenciodinâmico do estanho.

Foi estabelecida a correlação dos picos anódicos com seus correspondentes catódicos. O deslocamento do principal pico catódico com o aumento de $E\lambda a$ sugeriu existência de fenômenos de envelhecimento, como foi corroborado no capítulo "Estudos empregando procedimentos eletroquímicos de envelhecimento".

Influência do potencial de corte catódico (Eλc) no perfil potenciodinâmico do estanho.

A gênese dos picos de corrente anódica correspondente a diferentes regiões da curva potenciodinâmica foi analisada. Os resultados mostram que os processos anódicos que ocorrem em A1 e A2 não são consecutivos. A presença de histerese de corrente no intervalo de potenciais do pico C1, observada no começo da varredura positiva sugere a ocorrência de um processo de nucleação. Dois tipos de filmes com propriedades elétricas diferentes, formados na superfície do metal no decorrer da varredura positiva, foram evidenciados nestes ensaios mudando Eλc.

A partir dos resultados preliminares obtidos vários aspectos foram abordados com os seguintes resultados:

Modelos de formação e crescimento de filmes.

Os resultados experimentais que foram atribuídos à presença de dois tipos de filmes, dependendo do intervalo de potenciais atingido no decorrer da varredura positiva, encaminhou a pesquisa para uma abordagem modelística. Assim, os processos de formação e crescimento dos filmes foi interpretada usando modelos já desenvolvidos teoricamente. A formação dos filmes na superfície do eletrodo na janela de potencial que cobre os dois picos anódicos, foi interpretada em termos de controle pela resistência da solução nos poros do filme. Assim, filmes porosos e de espessura constante são formados nesse intervalo. A região do patamar de corrente, própria de formação de filmes passivantes foi interpretada segundo o modelo de "place exchange". Os processos de redução, mais complexos, foram discutidos em termos qualitativos. Referente à redução de óxidos formados na varredura positiva até Eλa = -0,75 V, ou seja no intervalo de formação do pico A1, o resultado foi interpretado em termos de redução do filme por controle da resistência nos poros. Quando o intervalo de Eλa abrange -0,6 e -0,1 V sugeriu-se que os processos de redução apresentavam controle misto, com duas contribuições, uma difusional e a outra em fase sólida. Ensaios empregando eletrodo rotativo permitiram melhorar a interpretação dos resultados obtidos nas condições

mencionadas. Para valores de $E\lambda a$ maiores que -0,1 V, foi sugerida a presença de processos de nucleação na redução. Esta hipótese foi corroborada com medidas de cronoamperometria.

Estudos empregando cronoamperometria.

Os resultados das medidas cronoamperométricas confirmaram o que indicavam os resultados preliminares e a analise modelística, a presença de nucleação na redução. A ocorrência de processos de nucleação na redução foi observada para uma ampla janela de potencial de formação de filmes. Os resultados foram tratados segundo modelos de nucleação. Foi observado que os filmes gerados potenciostaticamente em valores elevados de potencial apresentam características típicas de nucleação tridimensional, com superposição de núcleos adjacentes.

Experimentos com eletrodo de disco rotativo de estanho.

Assim, a evidência de reativação nas curvas voltamétricas e a razão entre cargas anódicas e catódicas sempre maior que a unidade indicou ocorrência de processos de dissolução. A análise desse aspecto mediante o emprego de disco rotativo resultou na observação da dependência do perfil voltamétrico com a rotação, para determinadas condições experimentais. Relações lineares de I_p em função de $r^{1/2}$, verificadas para os picos A1 e A2, foram observadas, indicando a presença de uma contribuição difusional no processo global. As espécies que exercem esse controle diferem de OH^- e HCO_3^-. Os resultados indicaram que o principal pico catódico apresenta duas contribuições de corrente, uma delas relativa à redução de espécies solúveis e a outra, relacionada a processos de superfície.

Estudos empregando procedimentos eletroquímicos de envelhecimento.

O deslocamento no sentido negativo do principal pico catódico sugeriu presença de processos de envelhecimento eletroquímicos, o que levou à aplicação de procedimentos de envelhecimento tanto potenciostáticos quanto potenciodinâmicos . A escolha dos parâmetros adequados indicou a presença

de diferentes espécies que compõem os filmes, com potenciais de eletroformação semelhantes, mas apresentando diferentes graus de envelhecimento. O desdobramento do principal pico catódico e a diferença energética entre os novos picos permitiu considerar ruptura de ligações químicas, que envolvem provavelmente desidratação. Foi observado que há interconversão entre as espécies envelhecidas, para filmes formados em determinadas condições. As conclusões anteriores levam a considerar os filmes formados em forma potenciodinâmica em termos de filmes dinâmicos, que sofrem estabilização já no decorrer da varredura positiva.

Deconvolução experimental.

O aparecimento do pico anódico A3, somente em condições de $v \leq 50$ mVs^{-1}, resultou no emprego do procedimento de deconvolução experimental. O objetivo foi discernir se o processo era mascarado pelos processos em A1 e A2, ou se a velocidade do mesmo tornava-se desprezível ao aumentar a velocidade. A primeira alternativa foi a correta, e foram enumerarados e isolados os processos envolvidos. O processo envolvido em A3 foi interpretado em termos de adsorção irreversível com intercâmbio de um elétron.

Eletromodificação de superfícies de estanho mediante emprego de programas de perturbação triangular de potencial.

Resultados inéditos referentes à aplicação de programas de perturbação de potencial são apresentados para o estanho. A modificação das propriedades eletroquímicas foram evidenciadas por comparação com curvas voltamétricas padrão. Mudanças no perfil voltamétrico que incluem desdobramento do pico catódico, aumento de várias vezes a carga total e diferenças no potencial do início da reação de desprendimento de oxigênio foram observadas dependendo das variáveis selecionadas. As mudanças na atividade eletrocatalítica das superfícies geradas após a aplicação dos programas de perturbação foram avaliadas mediante a reação de desprendimento de oxigênio. Foram observadas mudanças nas curvas aparentes de Tafel realizadas para várias condições de perturbação. É possível que a combinação de aumento de área

efetiva com outros efeitos tais como: formação de óxidos com diferente composição, morfologia diferente, etc, seja a responsável das mudanças observadas nos perfis. O emprego de técnicas de superfície seria de grande utilidade para melhorar a interpretação dos processos.

Sugestões para trabalhos futuros

Sugestões para trabalhos posteriores

Duas abordagens serão exploradas visando a continuação do trabalho.

A primeira está relacionada com o aprofundamento na compreensão de alguns aspectos empregando as técnicas eletroquímicas que já foram empregadas no decorrer do trabalho.

Assim, considera-se que tanto a interpretação dos processos de envelhecimento quanto das mudanças dos perfis como conseqüência das perturbações de potencial, pode ser melhorada.

Para o caso da presença de fenômenos de envelhecimento no decorrer da formação de filmes de espécies de oxo/hidroxo, alguns dos processos envolvidos foram estabelecidos. Um estudo futuro objetivando a influência dos processos anódicos e catódicos com a temperatura, permitiria determinar constantes cinéticas das reações químicas envolvidas e compreender melhor o fenômeno.

As mudanças relativas à cinética de desprendimento de oxigênio, assim como dos perfis voltamétricos como resultado da eletromodificação da superfície eletródica mediante o emprego de programas de perturbações de potencial, merecem um estudo aprofundado empregando outras técnicas (será estabelecida mais adiante), mas também o emprego de eletrodo de disco rotativo permitiria um estudo mais detalhado da cinética da reação. A proposta do estudo de outras reações que venham ocorrer na superfície é considerado de interesse. É sabido que o perclorato se reduz na superfície de estanho [5] e também é conhecido o aumento do despejo desse íon nas águas [143] em níveis superiores aos tóxicos para o organismo humano. O estudo do efeito eletrocatalitico das superfícies modificadas relativo a essa reação seria de interesse.

A segunda abordagem cobre os estudos que podem ser realizados mediante o emprego de outras técnicas além das empregadas no decorrer do trabalho. Esse fato implicaria, em algum dos casos, a interação com outras instituições ou grupos de pesquisa.

Assim, o acompanhamento mediante medidas fotoeletroquímicas dos filmes formados tanto no decorrer de uma varredura de potencial convencional com aumento do valor de Eλa, quanto após a aplicação das perturbaçõs permite estudar a variação das propriedades semicondutoras do SnO_2 formado.

O emprego de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica pode contribuir no estabelecimento do mecanismo dos processos anódicos e aportar resultados úteis relativos às propriedades elétricas dos filmes e interpretações modelísticas.

A técnica de elipsometria *in situ* permite determinar espessura, índice de refração e natureza dos filmes formados em diferentes condições experimentais.

A observação da superfície eletródica mediante microscopia eletrônica de varredura, permite estabelecer mudanças morfológicas quando aplicados os programas de perturbações de potencial. O fato da técnica ser *ex situ* acarreta alguns problemas: a remoção da célula possibilita o contato com o ar e a reestruturação da superfície.

A técnica de espectroscopia fotoeletrônica de varredura aporta dados referentes à composição e número de oxidação das espécies.

Resumo

Resumo

Medidas eletroquímicas, incluindo voltametria cíclica com e sem rotação do eletrodo, cronoamperometria, deconvolução experimental, aplicação de procedimentos eletroquímicos de envelhecimento e programas de perturbação de potencial foram empregadas no estudo eletroquímico da interface estanho/solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol L^{-1}.

Os estudos preliminares evidenciaram a natureza complexa dos processos que ocorrem no sistema e várias séries de ensaios foram propostos a partir desses resultados.

Observou-se o deslocamento do principal pico catódico, devido à mudanças das configurações de energia do filme, que foram analisadas mediante a aplicação de procedimentos de envelhecimento potenciostático e potenciodinâmico.

A ocorrência de reativação em condições de baixa velocidade de varredura e a razão entre as cargas anódica e catódica sempre superior à unidade foram atribuídas à dissolução. O emprego de eletrodo de disco rotativo permitiu acompanhar a presença de espécies solúveis de Sn(II) envolvidas nos primeiros estágios de formação de filme. Foi observado que há contribuição difusional no controle da cinética dos dois primeiros processos anódicos. A variação da corrente com a rotação deve-se à difusão de uma mesma espécie nos dois processos anódicos.

A presença de óxidos formados em diferentes condições experimentais com características e propriedades elétricas diferentes, evidenciada nos ensaios preliminares, foi analisada sob uma abordagem modelística.

A ocorrência de processos de nucleação na redução, sugerida pela presença de histerese de corrente e pela dependência da corrente do pico de redução com a velocidade de varredura, foi confirmada com o emprego de medidas cronoamperométricas.

Programas de perturbação de potencial, com o objetivo de eletromodificar a superfície do estanho, foram aplicados. A influência das variáveis de interesse (velocidade da perturbação, tempo de duração, limites

de potencial, catodização e número de catodizações) no aparecimento de mudanças no perfil padrão foi estudada. A cinética de desprendimento de oxigênio foi analisada mediante curvas de Tafel, para avaliar as mudanças das propriedades eletrocatalíticas das superfícies resultantes da aplicação dos programas de perturbação.

Abstract

Abstract

Electrochemical measurements including cyclic voltammetry with and without electrode rotation, chronoamperometry, experimental deconvolution, electrochemical ageing procedures, and perturbing potential programmes, were carried out in order to study the tin/0,5 mol L^{-1} sodium bicarbonate solution interface.

Preliminary studies evidence the complex nature of the processes and enable the proposal of various series of experiments.

The potential shift of the main cathodic current peak was assigned to changes in the energetic configuration of the species formed during the positive scan. That effect was studied by means of potenciostatic and potentiodynamic ageing procedures.

Reactivation occurrence at low sweep rates and the anodic to cathodic charges ratio always higher than one, were attributed to dissolution. Rotating disc measurements evidence the presence of soluble species, probably Sn(II) species, involved in the first steps of film formation. It was observed that a diffusional contribution has to be taken into account into the global control that involves the first two anodic processes. The same current-rotation dependence observed suggests the diffusion of the same species for both the anodic processes.

The films formed under different experimental conditions, which exhibit differences in nature and electric properties, were studied under a modelistic approach.

Current hysteresis presence as well as the dependence of peak current with sweep rate observed at the preliminary studies, suggest cathodic nucleation processes. Nucleation was confirmed by means of chronoamperometric measurements.

In order to electromodify tin surface, the electrode was subjected to perturbing potential programmes. The influence of experimental variables (as perturbation sweep rate, perturbation time, potential limits, cathodic polarization and number of cathodic polarization applied) on the cathodic profile was

studied. Oxygen evolution reaction, in terms of Tafel plots, was used in order to evaluate changes in the electrocatalytic properties of the modified surfaces.

Referências bibliográficas

Referências Bibliográficas

[1] B. F. Giannetti, P. T. A. Sumodjo e T. Rabockai, J. Appl. Electrochem., **20** (1990) 672.

[2] B. F. Giannetti, P. T. A. Sumodjo, T. Rabockai, A. M. Souza e J. Barbosa, Electrochim. Acta, **37** (1992) 143.

[3] B. F. Giannetti e T. Rabockai, Anais Assoc. Brasil. Quím., **43** (1994) 1.

[4] C. M. V. B. Almeida, B. F. Giannetti e T. Rabóczkay, J. Electroanal. Chem., **422** (1997) 186.

[5] C. M. V. B. Almeida, B. F. Giannetti e T. Rabóczkay, J. Appl. Electrochem., **29** (1999) 123.

[6] C. M. V. B. Almeida, B. F. Giannetti e T. Rabóczkay, Anais Assoc. Bras. Quím., **48** (1999) 102.

[7] M. Drogowska, H. Ménard e L. Brossard, J. Appl. Electrochem., **21** (1991) 84.

[8] W. E. Triaca e A. J. Arvia, J. Appl. Electrochem., **20** (1990) 347.

[9] M. R. Gennero de Chialvo e A. C. Chialvo, Electrochim. Acta, **33** (1988) 825.

[10] M. R. Gennero de Chialvo e A. C. Chialvo, Electrochim. Acta, **35** (1990) 437.

[11] K. K. Lian e V. I. Birss, J. Electrochem. Soc., **138** (1991) 2885.

[12] S. H. Bonilla e C. F. Zinola, Electrochim. Acta, **43** (1998) 423.

[13] L. D. Burke e O. J. Murphy, J. Electroanal. Chem., **109** (1980) 373, 385.

[14] S. Albagli, "Elementos estratégicos e geopolíticos da evolução recente dos materiais", pag. 14, Série Estudos e Documentos N° 30, MCT/CETEM/CNPq, Rio de Janeiro (1996).

[15] M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Nova Iorque (1996).

[16] M. Šeruga e M. Metikoš-Huković, J. Electroanal. Chem., **334** (1992) 223.

[17] S. D. Kapusta e N. Hackerman, Electrochim. Acta, **25** (1980) 1625.

[18] M. Šeruga, M. Metikoš-Huković, T. Valla, M. Milun, H. Hoffschultz e K. Wandelt, J. Electroanal. Chem., **407** (1996) 83.

[19] D. L. Tsalev e Z. K. Zaprianov, "Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice, Vol 1, Analytical Aspects and Health Significance", pag. 202, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida (1986).

[20] T. P. Hoar, Trans. Faraday Soc., **30** (1934) 472.

[21] J. J. Lingane, J. Amer. Chem. Soc., **65** (1946) 866.

[22] G. G. Kamm e A. R. Willey, Corrosion, **17** (1961) 99.

[23] W. R. Buck III e H. Leidheiser Jr., J. Electrochem. Soc., **108** (1961) 203.

[24] R. P. G. Elbourne e G. S. Buchanan, J. Inorg. Nucl. Chem., **32** (1970) 493.

[25] R. P. G. Elbourne e G. S. Buchanan, J. Inorg. Nucl. Chem., **32** (1970) 3559.

[26] J. C. Sherlock e S. C. Britton, Br. Corros. J., **7** (1972) 180.

[27] J. C. Sherlock e S. C. Britton, Br. Corros. J., **7** (1972) 222.

[28]V. K. Gouda, E. N. Rizkalla, S. Abd-El-Wahab e E. M. Ibrahim, Corros. Sci., **21** (1981) 1.
[29] Y. M. Chen, T. J. O´Keefe e W. J. James., Thin Solid Films, **129** (1985) 205.
[30] J. M. Bastidas, J. J. Damborenea, J. A. Gonzalez, E. Otero, M. E. Chacon, W. I. Archer, J. D. Scantlebury e K. Alston, Corros. Sci., **30** (1990) 171.
[31] C. M. V. B. Almeida e B. F. Giannetti, Mat. Chem. Phys., **69** (2001) 261.
[32] M. Metikoš-Huković., S. Omanović. e A. Jukić, Electrochim. Acta, **45** (1999) 977.
[33] S. C. Britton e J. C. Sherlock, Br. Corrosion J., **9:2** (1974) 96.
[34] J. W. Johnson e E. C. Liu, J. Less Common Metals, **34** (1974) 113.
[35] B. N. Stirrup e N. A. Hampson, J. Electroanal. Chem., **73** (1976) 189.
[36] B. N. Stirrup e N. A. Hampson, J. Appl. Electrochem., **6** (1976) 353.
[37] M. Drogowska, L. Brossard e H. Ménard, J. Appl. Electrochem., **19** (1989) 231.
[38] A. A. Al-Suhybani, Br. Corros. J., **24** (1989) 204.
[39] T. Laitinen, K. Salmi, G. Sundholm, P. Viinikka e A. Yli-Pentti, Electrochim. acta, **37** (1992) 1797.
[40] M. Bojinov, K. Salmi e G. Sundholm, J. Electroanal. Chem., **347** (1993) 207.
[41] M. Bojinov, K. Salmi e G. Sundholm, J. Electroanal. Chem., **358** (1993) 177.
[42] S. N. Shah e D. Eurof Davies, Electrochim. Acta, **8** (1963) 663.
[43] A. M. Shams El Din e Abd El Wahab, Electrochim. Acta, **9** (1964) 883.
[44] M. Pugh, L. M. Warner e D. R. Gabe, Corros. Sci., **7** (1967) 807.
[45] J. C. Jongkind, Plating, **55** (1968) 722
[46] N. A. Hampson. e N. E. Spencer, Br. Corros. J., **3** (1968) 1.
[47] S. A. Awad e A. Kassab, J. Electroanal. Chem., **26** (1970) 127.
[48] B. N. Stirrup e N. A. Hampson, J. Electroanal. Chem., **67** (1976) 45.
[49] B. N. Stirrup e N. A. Hampson, J. Electroanal. Chem., **67** (1976) 57.
[50] R. O. Ansell., T. Dickinson, A .F. Povey e P.M.A. Sherwood., J. Electrochem. Soc., **124** (1977) 1360.
[51] T. Dickinson e S. Lofti., Electrochim. Acta, **23** (1978) 513.
[52] T. Dickinson e S. Lofti., Electrochim. Acta, **23** (1978) 995.
[53] H. Do Duc e P. Tissot, J. Electroanal. Chem., **102** (1979) 59.
[54] Abdel Aal M.S. e A .H. Osman, Corrosion, **36** (1980) 591.
[55] V. S. Muralidharan, K. Thangavel e K. S. Rajagopalan, Electrochim. Acta, **28** (1983) 1611.
[56] T. D. Burleigh e H. Gerischer, J. Electrochem. Soc., **135** (1988) 2938.
[57] S. S. Abd El-Rehim, F. Taha, M. B. Saleh e S. A. . Mohamed, Collect. Czech. Chem. Commun. **58** (1993) 2013.
[58] T. Hurlen, Electrochim. Acta, **39** (1994) 1364.
[59] S. A. M. Refaey e S. S. Abd El Rehim, Electrochim. Acta, **42** (1996) 667.
[60] T. P. Hoar, Faraday Soc., **33** (1937) 1153.
[61] S.C. Britton e D.G. Michael, J. Appl. Chem., **7** (1957) 349.
[62] H. Do Duc e P. Tissot, Corrosion science, **19** (1979) 179.
[63] H. Do Duc e P. Tissot, Corrosion Science, **19** (1979) 191.

[64] C. I. House e G. H. Kelsall, Electrochim. Acta, **29** (1984) 1459.
[65] N. D. Kim e A. M. Sukhotin, Zhur. Prikl. Khim., **63** (1990) 1737.
[66] N. D. Kim e A. M. Sukhotin, Zhur. Prikl. Khim., **63** (1990) 1818.
[67] I. A. Ammar, S. Darwish, M. W. Khalil e S. El-Taher, Science **46** (1990) 197.
[68] S. S. Abd El-Rehim, F. Taha, M. B. Saleh e S. A. Mohamed, Corrosion Science, **33** (1992) 1789.
[69] V. V. Kondrat'ev, V. I. Kravtsov e R. V. Mustafin R. V., Russ. J. Electrochem., **30** (1994) 1.
[70] C. A. Moina e G. O. Ybarra, J. Electroanal. Chem., **504** (2001) 175.
[71] A. Vértes, H. Leidheiser, M. L. Varsányi, G. W. Simmons, L. Kiss, J. Electrochem. Soc., **125** (1978) 1946.
[72] W. J. Mueller, Trans. Faraday Soc., **27** (1931) 737.
[73] S. Kapusta e N. Hackerman, Electrochim. Acta, **25** (1980) 949.
[74] S. Kapusta e N. Hackerman, Electrochim. Acta, **25** (1980) 1001.
[75] S. Kapusta e N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., **128** (1981) 327.
[76] M. L Varsányi, J. Jaén, A. Vértes e L. Kiss, Electrochem. Acta, **30** (1985) 529.
[77] M. Metikoš-Huković, M. Šeruga e S. Ferina, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **96** (1992) 799.
[78] M. Metikoš-Huković e S. Omanović, Mat. Chem. Phys., **38** (1994) 55.
[79] S. A. M. Refaey, , Electrochim. Acta, **41** (1996) 2545.
[80] S. R. Biaggio e C. V. D´Alkaine, Anais do IV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, pag. 523, São Carlos (1984).
[81] S. R. Biaggio, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos (1986).
[82] C. V. D´Alkaine, Anais do III Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, pag. 349, São Carlos (1982).
[83] M. Drogowska, L. Brossard e H. Menard, J. Electrochem. Soc., **138** (1991) 1243.
[84] C. A. Gervasi, F. E. Varela, J. R. Vilche e P. E. Alvarez, Electrochim. Acta, **42** (1997) 537.
[85] D.T. Sawyer e J. L. Roberts Jr., "Experimental Electrochemistry for Chemists", pag. 39, John Wiley, Nova Iorque (1974).
[86] G. L. Kehl, "Fundamentos da la Práctica Metalográfica", pag 27, Aguilar, Madri (1963).
[87] R. D. Armstrong e J. D. Milewski, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., **21** (1969) 527.
[88] D. E. Williams e G. A. Wright, Electrochim. Acta, **21** (1976) 1009.
[89] D. A. Vermilyea, J. Electrochem. Soc., **110** (1963) 345.
[90] Z. Szklarska-Smialowska, "Pitting Corrosion of Metals", cap. 19, National Association of Corrosion Engineers, Houston (1986),.
[91] M. Noel e K. I. Vasu, "Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry", cap. 8, Aspect Publications Ltd., London (1990).
[92] J. W. Verwey, Physica, **2** (1935) 1059.
[93] N Cabrera e N. F. Mott, Reports on Progress in Physics, **12** (1948) 163.
[94] J. F. Dewald, J. Electrochem. Soc., **102** (1955) 1.
[95] A. H. Lanyon e B. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc., **227A** (1955) 387.

[96] M. Green, Progress in Semiconductors, **4** (1960) 37.
[97] J. T. Law, J. Phys. Chem. Solids, **4** (1958) 91.
[98] N. Sato e M. Cohen, J. Electrochem. Soc., **111** (1964) 1059.
[99] C. V. D`Alkaine e J. M. Cordeiro, "Advances in Lead Batteries", pag 190, Editores Pavlov D. e Bullock, The Electrochemical Society (1984).
[100] N. Bocchi, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos (1986).
[101] F. C. Nart, Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos (1986).
[102] C. Y. Chao, L.F. Lin e D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc., **128** (1981) 1187.
[103] D. D. Macdonald, S. R. Biaggio e H. Song, J. Electrochem. Soc., **139** (1992) 170.
[104] M. Fleischmann e H. R. Thirsk, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engeneering", cap. 3, P. Delahay e C. W. Tobias (Eds.), Interscience, Nova Iorque (1963).
[105] M. Fleischmann e H. R. Thirsk, Electrochim. Acta, **1** (1959) 146.
[106] M. Fleischmann e H. R. Thirsk, Electrochim. Acta, **2** (1960) 22.
[107] A. Bewick, M. Fleischmann e H. R. Thirsk, Trans. Faraday Soc., **58** (1962) 2200.
[108] M. Avrami, J. Chem. Phys., **9** (1941) 177.
[109] S. K. Rangarajan, Faraday Symp. Chem. Soc., **12** (1977) 101.
[110] H. Angerstein Kozlowska, B. E. Conway e J. Klinger, J. Electroanal. Chem., **87** (1978) 301, 321.
[111] E. Bosco e S. K. Rangarajan, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, **77** (1981) 483.
[112] E. Bosco e S. K. Rangarajan, J. Electroanal. Chem., **129** (1981) 25.
[113] M. Noel, S. Chandrasekaran e C. Ahmed Basha, J. Electroanal. Chem., **225** (1987) 93.
[114] K. Ogura, Electrochim. Acta, **25** (1980) 335.
[115] U. Ebersbach, K. Shwabe e K. Ritter, Electrochim. Acta, **12** (1967) 927.
[116] A. J. Calandra, N. R. Tacconi, R. Pereiro e A. J. Arvía, Electrochim. Acta, **19** (1974) 901.
[117] D. Devilliers, F. Lantelme e M. Chemla, Electrochim. Acta, **31** (1986) 1235.
[118] S. Srinivasan e E. Gileadi, Electrochim. Acta, **11** (1966) 321.
[119] S. A. Aruiraj e M. Noel, Electrochim. Acta, **33** (1988) 979.
[120] D. D. Macdonald, "Transients Techniques in Electrochemistry", cap 8, Plenum Press, Nova Iorque (1977).
[121] A. Wieckowski e E. Ghali, Electrochim. Acta, **30** (1985) 1423 .
[122] S. Glastone, K. J. Laidler e H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", pág. 540, McGraw-Hill Book Company, New York (1941).
[123] A. T. Kuhn, "Techniques in Electrochemistry Corrosion and Metal Finishing-A Hanbook", pág. 95, John Wiley & sons, Chichester (1987).
[124] B. E. Conway e D. C. W. Kannangara, J. Electrochem. Soc., **134** (1987) 906.
[125] M. Noel e K. I. Vasu, Cyclic Voltametry and the Frontiers of Electrochemistry, pag. 385, Aspect Publications Ltd., Londres (1990).

[126] R. D. Armostrong, M. Fleischmann e H. R. Thirsk, J. Electroanal. Chem., **11** (1966) 208.
[127] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro e B. Scharifker, J. Electroanal. Chem., **138** (1982) 225.
[128] C. A. Gervasi, J. R. Vilche e P. E. Alvarez, Electrochim. Acta, **41** (1996) 455.
[129] V. C. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, Nova Iorque (1966).
[130] A . T. Kuhn, "Tecniques in Electrochemistry Corrosion and Metal Finishing-A Handbook", pag. 95, John Wiley e Sons, Chichester (1987).
[131] R. Waser e K. G. Weil, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88** (1984) 714.
[132] M. D. Gol'dstein, Ts.I. Zalkind e V. I. Veselovskii, Élektrokhimiya. **9** (1973) 699.
[133] H. Angerstein-Kozlowska, B. E. Conway. e W.B.A. Sharp, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, **43** (1973) 9.
[134] A. J. Arvía, Israel J. Chem., **18** (1979) 89.
[135] L. D. Burke, M. E. Lyons e O. J. Murphy, J. Electroanal. Chem., **132** (1982) 247.
[136] A. Visintin, A. C. Chialvo, W. E. Triaca e A. J. Arvia, J. Electroanal. Chem., **225** (1987) 227.
[137] T. Kessler, A. Visintin, M. R. de Chialvo, W. E. Triaca e A. J. Arvia, J. Electroanal. Chem., **261** (1989) 315.
[138] M. R. Gennero de Chialvo e A. C. Chialvo, Electrochim. Acta, **36** (1991) 1963.
[139] M. Noel e K. I. Vasu, "Cyclic Voltametry and the Frontiers of Electrochemistry", pag. 333, Aspect Publications Ltd., Londres (1990).
[140] G. Tremiliosi filho, Tese de Livre Docência, Universidade de São Paulo, São Carlos (1993).
[141] M. O. Finot, G. D. Braybrook e M. T. Mc Dermott, J. Electroanan. Chem., **466** (1999) 234.
[142] E. A. Ticianelli e E. R. Gonzalez, "Eletroquímica: Princípios e Aplicações", pag. 90, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo (1998).
[143] T. L. Theis, A. K. Zander, e M. A. Anderson, "Two Technologies for the Destruction of Perchlorate in Aqueous Solution", Relatório quadrimestral submetido para a American Water Works Association Research Foundation, pelas Universidade de Clarkson, Nova Iorque, e a Universidade de Wisconsin, Wisconsin (1999).