

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Oxidação e redução de filmes de passivação. Um caso quase sem dirupção

Carlos Ventura D'Alkaine^a, Heverson Renan de Freitas^b

Abstract

The discovery of the phenomenon of passivation film disruption (partial rupture of the film into small particles that can recrystallize) is a modern development of the theory of passivation. The disruption appears linked to the phenomenon that after the film growth, when the electric field that allowed its formation is reduced or eliminated, the film partially loses the ability to be reduced in solutions where there is no dissolution that can explain this impossibility. This aspect of passive films is new and should be studied further. In this work, as a continuation of the line of studies that demonstrated experimentally the existence of the phenomenon for the first time, it is study the case of a film that, when the electrical field is removed or reduced, the film does not suffer the problem of disruption. This is the case of the PbSO₄ film formed on Pb in a Na₂SO₄ solution. It differs from the case of the equivalent film, but formed in a sulfuric acid solution, which comes to present a disruption of about 60% of the formed film. The paper discusses the causes of disruption, the possibility of loss of stability of the film formed when the electric field is removed, and shows that this disappearance does not necessarily generate disruption.

Keywords: passivatio films, disruption, PbSO₄ film, Pb.

Resumo

O descobrimento do fenômeno de dirupção de filmes de passivação (ruptura parcial do filme em pequenas partículas que podem recristalizar) é um desenvolvimento moderno da teoria da passivação. A dirupção aparece ligada ao fenômeno de que, após o crescimento do filme, quando o campo elétrico que permitiu formá-lo é reduzido ou eliminado, este perde parcialmente a possibilidade de ser reduzido em soluções onde não existe dissolução que possa explicar essa impossibilidade. Este aspecto dos filmes de passivação é novo e deve ser mais estudado. No presente trabalho, como continuação da linha de estudos que demonstrou experimentalmente a existência do fenômeno pela primeira vez, se estuda o caso de um filme que quando se diminui ou retira o campo elétrico que o formou, não sofre o problema de dirupção. Este é o caso do filme de PbSO₄ formado sobre Pb em solução de Na₂SO₄. Ele se diferencia do caso do filme equivalente, mas formado em solução de ácido sulfúrico, que chega a apresentar uma dirupção da ordem de 60% do filme formado. O trabalho então discute as causas da dirupção, da possibilidade da perda da estabilidade do filme formado ao desaparecer o campo elétrico, e mostra que esta desapareição não necessariamente gera dirupção.

Palavras-chave: filmes de passivação, dirupção, filme PbSO₄, Pb.

^a Doutor, Professor Titular Emérito, UFSCar

^b Bacharel, Pesquisador, UFSCar

Introdução

Nos últimos anos se tem chamado a atenção (1, 2) ao fato de que em filmes de passivação, quando após seu crescimento se reduz o campo elétrico que a eles deu lugar, eles podem sofrer um fenômeno de dirupção parcial (sua ruptura parcial em pequenas partículas que logo podem sofrer recristalização). Este fenômeno estaria na base de muitos dos processos de corrosão atmosférica onde ocorreria crescimento do filme, diminuição do campo elétrico através dele, desestabilização do mesmo e, conseqüentemente, dirupção parcial até reestabelecer o campo elétrico inicial. No entanto, no fenômeno de passivação deve-se assinalar que nem sempre ocorre dirupção após o crescimento dos filmes, por exemplo, quando os filmes são reduzidos a taxas menores que as de sua formação e em especial em condições galvanostáticas (2). Se bem os campos elétricos através dos filmes, em geral, os estabilizam, não necessariamente eles devem ser os responsáveis únicos da estabilidade dos filmes. A estabilidade de um filme é um fenômeno complexo que depende também das características morfológicas do mesmo, das forças compressivas atuantes e de sua composição, em particular seu nível de hidratação. São todos estes fatores que deverão ser estudados para a compreensão do fenômeno.

Nestes sentidos, no presente trabalho, se mostra um caso em que a dirupção não ocorre nas condições voltamétricas: o filme formado parece ser naturalmente estável. Este sistema é o caso do Pb em Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ onde cresce um filme de passivação de PbSO_4 que não sofre dirupção, e assim se diferencia grandemente da situação deste filme quando ele é crescido em ácido sulfúrico, onde a dirupção pode chegar a ser da ordem de 60%, afetando o funcionamento, por exemplo, das baterias de chumbo ácido. No trabalho, neste contexto, se discute o fenômeno da dirupção em filmes de passivação analisando-se quantitativamente as voltametrias do sistema em estudo, mostrando com isso que não só não ocorre dirupção quando o campo é eliminado, mas que se geram filmes contínuos, mesmo após a dirupção, dado que se podem aplicar com êxito os modelos de crescimento e redução em condições transientes desenvolvidos para este tipo de filmes (3).

Metodologia

Os eletrodos foram de Pb 99,9%, embutidos em resina epóxi DER 331. A solução foi de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O eletrodo de referência foi $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os outros eletrodos foram de Pt. Inicialmente, ao começo dos trabalhos de cada dia, se fazia um polimento mecânico até lixa 1200. Este era seguido por um polimento químico em H_2O_2 (30%)/ác. acético glacial 1/5 por 5 min. Finalmente, o eletrodo, foi pré-tratado por sucessivas varreduras anódico-catódicas (50 mV.s^{-1}) para estabilização, na solução de trabalho com um potencial de imersão (E_{im}) de $-1,9 \text{ V}$; um potencial mínimo ($E_{\lambda-}$) de $-2,1 \text{ V}$; máximo ($E_{\lambda+}$) de $0,0 \text{ V}$ e um potencial inicial (E_i) de $-1,5 \text{ V}$. Intermediavam-se os ciclos por um potencial de pré-tratamento (E_{pret}) de $-1,9 \text{ V}$ por 5 min. para recuperar o eletrodo. Os ciclos se repetiram até obter-se reprodutibilidade das voltametrias quando se considerava que o eletrodo estava estabilizado. O pré-tratamento foi feito para ambos os estudos, anódicos e catódicos. Os resultados para o caso anódico podem ver-se na Figura 1 e para o caso catódico, na Figura 2, dando uma reprodutibilidade de $\pm 2\%$ para ambos casos.

Note-se que para ambas figuras as densidades de carga anódicas e catódicas de eletrodos estabilizados dão praticamente iguais, mesmo que estejamos observando uma velocidade de

50 mV s^{-1} , coisa que em geral não ocorre para outros sistemas onde a essa velocidade de varredura os filmes já apresentam dirupção considerável. No caso do Pb em Na_2SO_4 o fenômeno de dirupção não aparece, como se demonstrará na frente.

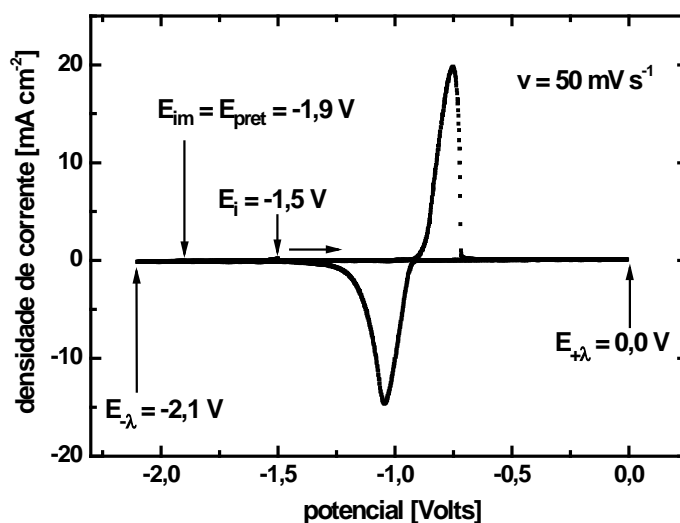


Figura 1 - 13^o e 14^o ciclos de estabilização do eletrodo de trabalho após polimento mecânico até lixa 1200 e polimento químico por 5 minutos em uma solução de Ác. Acético Glacial: H_2O_2 30% 5:1. Reprodutibilidade obtida do pico anódico de $\pm 2\%$ (carga de pico). $t_{\text{pret}} = 5 \text{ min}$. Solução Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. REF $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Para os estudos dos picos anódicos, após o pré-tratamento, entre as voltametrias, para recuperar o eletrodo, se aplicava um potencial de tratamento (E_{trat}) de $-1,9 \text{ V}$ por 5 min . Os parâmetros $E_{\lambda-}$, $E_{\lambda+}$ e E_i foram os mesmos utilizados no pré-tratamento. Em velocidades de varredura maiores ou iguais a 200 mV s^{-1} , o $E_{\lambda-}$ utilizado foi $-2,5 \text{ V}$. As velocidades de varredura anódicas foram de $1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 600, 800$ e 1000 mV s^{-1} .

Para os estudos dos picos catódicos de redução, após o pré-tratamento, o filme de PbSO_4 foi sempre crescido por varredura anódicas (v) de 50 mV s^{-1} desde E_i até um potencial de crescimento (E_c) de $0,0 \text{ V}$, onde se esperava, para cada medida, até atingir-se 70 mC cm^{-2} . Entre as medidas voltamétricas, para recuperar o eletrodo, se aplicava um potencial E_{trat} de $-1,9 \text{ V}$ por 5 min . Os parâmetros $E_{\lambda-}$, $E_{\lambda+}$ e E_i foram os mesmos utilizados no pré-tratamento. No entanto, em velocidades de varredura de redução do filme maiores ou iguais a 200 mV s^{-1} , o $E_{\lambda-}$ utilizado foi $-2,5 \text{ V}$. As velocidades de varredura catódicas foram de $1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 600, 800$ e 1000 mV s^{-1} .

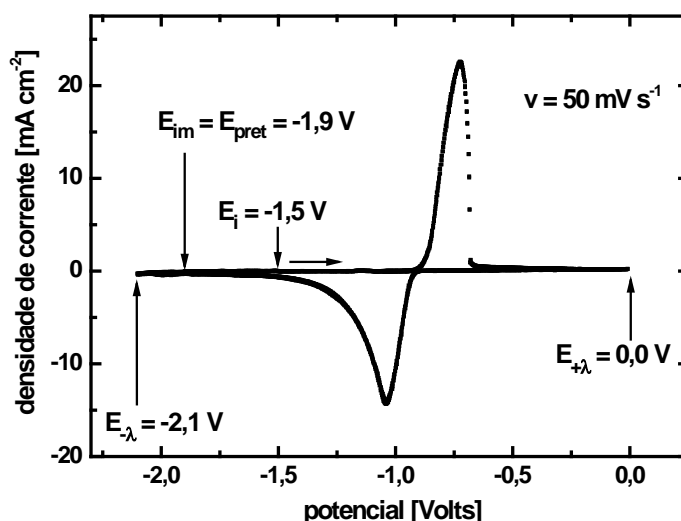


Figura 2 - 10^o e 11^o ciclos de estabilização do eletrodo de trabalho após polimento mecânico até lixa 1200 e polimento químico por 5 minutos em uma solução de Ác. Acético Glacial:H₂O₂ 30% 5:1. Reprodutibilidade obtida do pico anódico de $\pm 2\%$ (carga de pico). $t_{\text{pret}} = 5$ min. Solução Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹. REF Hg/Hg₂SO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

Resultados e discussão

Foi usada como forma de estudo a técnica voltamétrica, pois se queriam mostrar os filmes em suas condições transientes. Na literatura de corrosão nem sempre se tem em conta este aspecto, ao mesmo tempo em que o uso da voltametria permite obter-se um “espectro eletroquímico” do comportamento de qualquer tipo de interface metal/solução. Os filmes de corrosão são em geral produto de processos transientes quando estes atingem um certo estado estacionário. Deve, neste sentido, ter-se em conta que enquanto para um dado sistemas os estados de equilíbrio são únicos, os estados transientes podem ser múltiplos, e dependem das condições de seu desenvolvimento. Mesmo tendo em conta estas complicações, consideramos que o mostrar resultados para os estados voltamétricos transientes poderia contribuir a chamar a atenção sobre este problema da relação entre estados transientes e estacionários, ao mesmo tempo em que nos estados transiente (voltamétricos, galvanostáticos ou potenciostáticos), se volta fácil observar o fenômeno de dirupção, quando se trabalha em soluções onde os filmes são altamente insolúveis.

A seção, por claridade, vai ser dividida em três subseções, a saber, a referida a uma visão geral das voltametrias, a referida a formação do filme anódico e a referida a redução do filme catódico, previamente crescido anodicamente sempre para as mesmas condições e a mesma quantidade de carga.

Visão geral das voltametrias.

Na Figura 3, podem ver-se resultados das voltametrias anódicas e catódicas (primeira voltametria cíclica) quando elas não estão intermediadas por um crescimento potencioestático do filme.

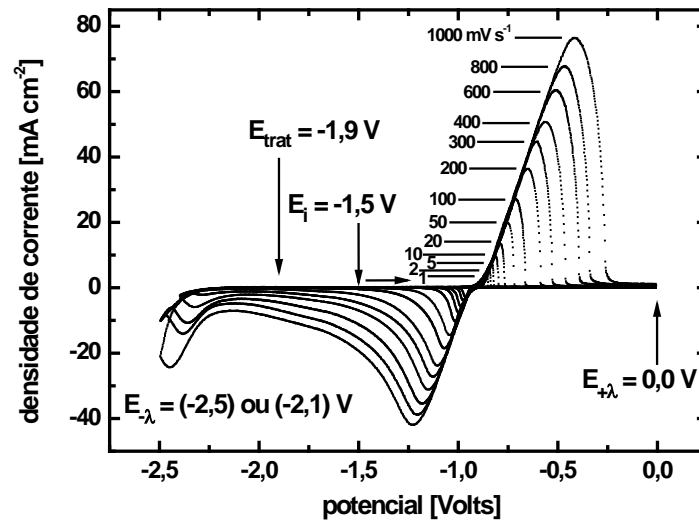


Figura 3 - Primeira voltametria cíclica em várias velocidades destacadas na figura. t_{trat} (recuperação eletrodo) = 5 min. Solução Na_2SO_4 1,0 mol L^{-1} . REF $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1,0 mol L^{-1} .

Na Figura 4, observa-se que as densidades de carga anódicas e catódicas da Figura 3 são praticamente iguais, mesmo que nas medida da densidade de carga a altas velocidades (v) as coisas se complicam, pela aparição de um segundo pico catódico a potenciais bem negativos. Este comportamento não foi o observado voltametricamente para nenhum dos outros sistemas (2) nos quais, voltametricamente, o fenômeno de dirupção se faz presente a velocidades de varreduras bem menores. Por outro lado vê-se, na Figura 4, que a espessura do filme que é crescido depende grandemente da v , isto é, da velocidade de crescimento do filme. Este dados relacionado possivelmente com as maiores densidades de corrente a maiores v , correspondem a um fenômeno que já temos analisado em outros trabalhos (2, 3). Analisemos sobre esta base os dados anódicos e catódicos separadamente.

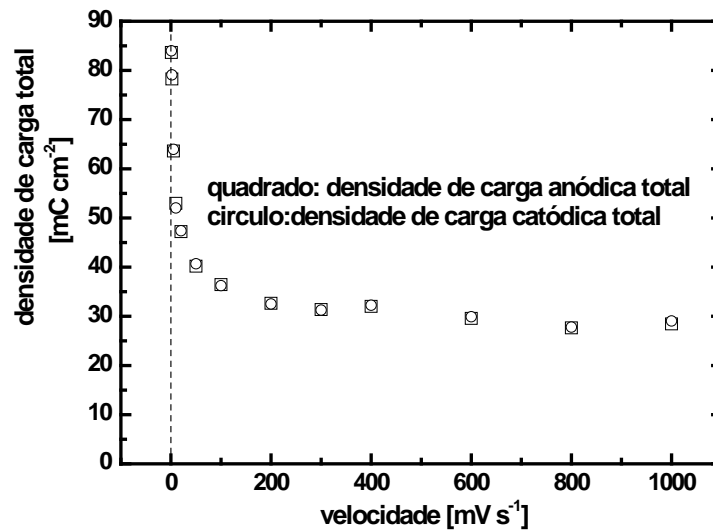


Figura 4 - Cargas voltamétricas totais anódicas e catódicas obtidas da Figura 3 versus a velocidade de varredura anódica ou catódica, respectivamente.

Crescimento voltamétrico anódico.

Na Figura 5, observam-se os crescimentos voltamétricos anódicos para distintas velocidades. No caso em que não exista dirupção (nestes casos, antes do processo de redução) deveria de se esperar, dadas as densidades de carga observadas (como máximo 60 mC cm^{-2} , sem considerar o fator rugosidade, ver na frente, Figura 7), que o filme deveria comportar-se como um filme contínuo. Se fosse assim, deveria, por exemplo, seguir as equações do modelo Ôhmico, mesmo com resistência iônica variável (3).

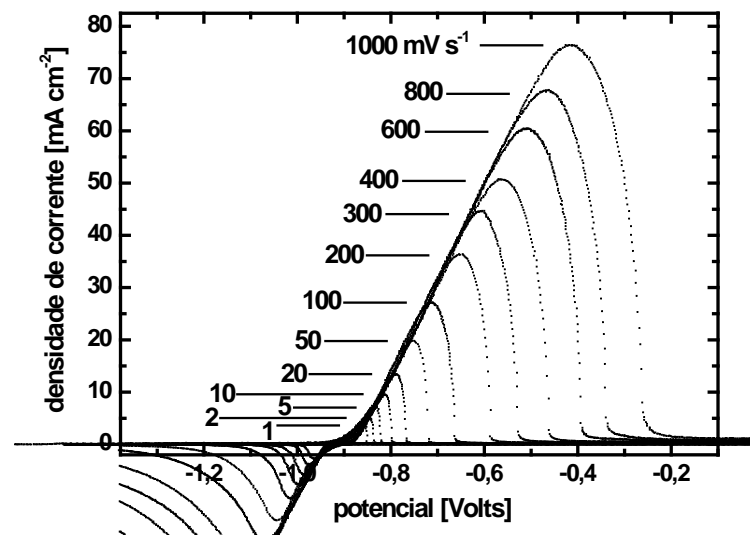


Figura 5 - Picos anódicos da Figura 2. $E_{\text{trat}} = -1,9 \text{ V}$, $E_i = -1,5 \text{ V}$, $E_{+\lambda} = 0,0 \text{ V}$, $E_{-\lambda} = (-2,5 \text{ V})$ ou $(-2,1 \text{ V})$, $t_{\text{trat}}(\text{recuperação eletrodo}) = 5 \text{ min}$. Solução Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. REF $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

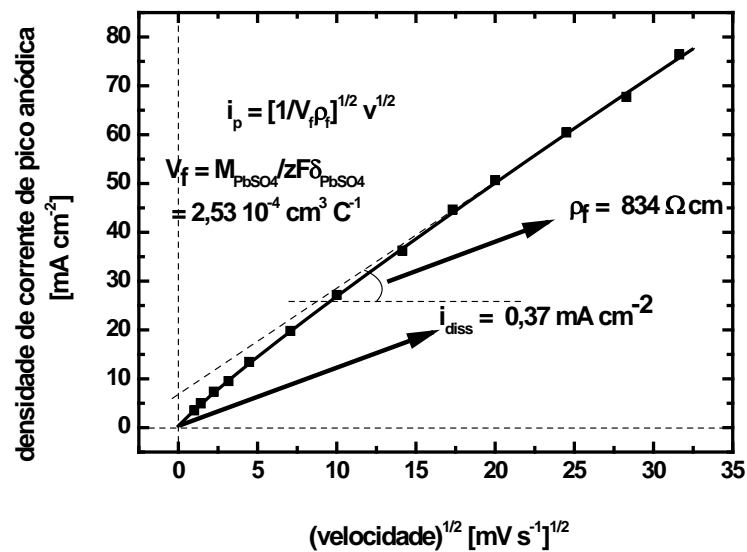


Figura 6 - Densidade de corrente de pico anódica versus raiz quadrada da velocidade de varredura segundo a equação colocada na figura. i_p : densidade de corrente de pico; v : velocidade de varredura; V_f : volume por unidade de carga no filme e ρ_f : resistividade iônica no filme. Sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

Na Figura 6, comprova-se que o modelo Ôhmico é seguido para altas velocidades de varredura dando uma resistividade iônica de 834 Ω cm, mesmo que para as baixas v existe um afastamento da linearidade que poderia ser explicado pela presença de algum fenômeno de envelhecimento. No entanto, no caso do sistema aqui analisado, a diferença dos vários sistemas até agora estudados, a curvatura da representação a baixas velocidades indicaria, segundo o modelo Ôhmico, uma diminuição da resistividade iônica, ρ_f . Para facilitar a compreensão das afirmações acima na Figura 6 se tem colocado as equações correspondentes do modelo Ôhmico.

Por outro lado, da extrapolação das densidades de corrente a zero de velocidade de varredura na Figura 6, da para estimar a velocidade de dissolução (i_{diss}) do sistema nas condições transientes em 0,37 mA cm⁻².

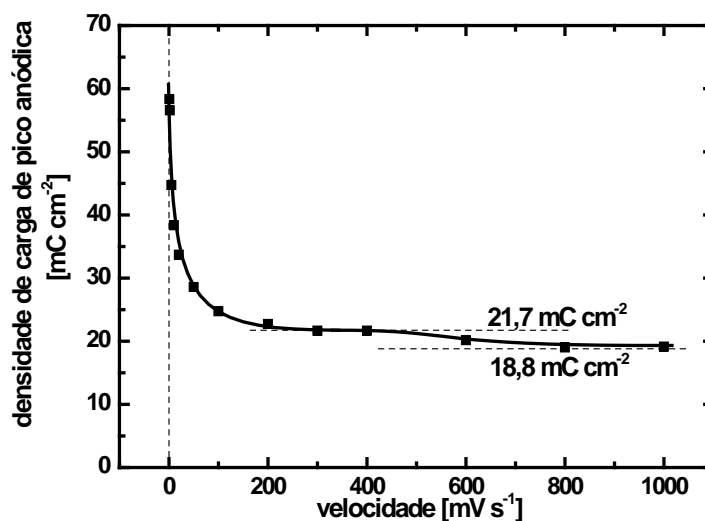


Figura 7 - Densidade de carga de pico anódica versus velocidade de varredura. Sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

Na Figura 7, tem-se representado a densidade de carga de pico anódico versus v com o objetivo de assinalar-se a existência de dois estados estacionários a altas v . Um para uma densidade de carga anódica (q_a) da ordem de $21,7 \text{ mC cm}^{-2}$ (área geométrica nesta e em outras medidas) e outro para uma q_a de $18,8 \text{ mC cm}^{-2}$. Estes dados, ao mesmo tempo em que mostram a complexidade do problema, parecem dever ter algum significado pois outros trabalhos sobre o filme de PbSO₄ crescido em H₂SO₄ também a altas v , apresenta dados equivalentes (2).

Finalmente, na Figura 8, considerando que os dados anteriores seriam compatíveis com um filme contínuo apresentando um comportamento ôhmico com resistividade variável se calcula, seguindo as equações deste modelo (3), a equação de Tafel anódica para a interface Pb/PbSO₄. Para isso, como se faria em solução, no caso do filme se corrigiu o potencial de pico anódico $E_{p,a}$ pela queda ôhmica através do filme. Esta queda ôhmica, $\eta_{f,p}$, foi calculada através das equações do modelo usando a equação especial do mesmo para o caso (3). Para calcular a densidade de carga inicial q_0 gerada durante o estágio em E_i se procedeu em forma iterativa dando distintos valores tentativos a q_0 e buscando qual era a representação de Tafel ($\ln i_p$ vs ($E_{p,a} - \eta_{f,p}$) que a linearizava a altas v (i_p , densidade de corrente de pico).

Todos esses cálculos têm sido representados, na Figura 8, onde se vê que para baixos valores de v da uma curva com curvatura para baixo; para altos valores de v a curva volta a começar a mostrar linearidade para poucos valores de v ou aumenta grandemente o erro da medida e, finalmente, para um valor de q_0 de $4,0 \pm 1,0 \text{ mC cm}^{-2}$ é para o qual a curva apresenta sua maior região de linearidade e pouco erro a altas v .

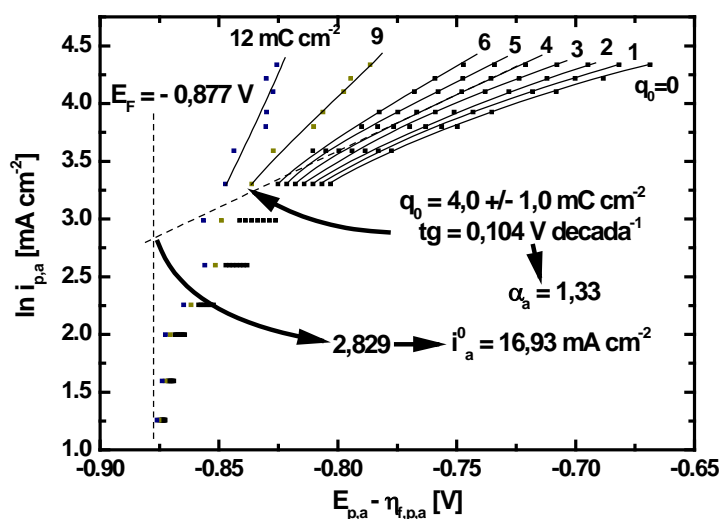


Figura 8 - Relações de Tafel para crescimento do filme de PbSO_4 com diferentes valores supostos de q_0 . Sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Utilizando o valor de q_0 de $4,0 \text{ mC cm}^{-2}$ foi possível então estabelecer uma curva de Tafel anódica dos dados da Figura 8 que dão um potencial de Flade para o sistema de $-0,877 \text{ V}$, uma corrente anódica de troca i_a^0 de $16,9 \text{ mA cm}^{-2}$ e um coeficiente de transferência para a reação de oxidação do Pb na interface Pb/PbSO_4 de $1,33$ (para uma barreira simétrica esse valor seria de $1,0$). Estes valores parecem mostrar que a descrição do sistema no estado transiente como um filme contínuo nanométrico parece ser compatível com os dados.

Como nos cálculos se usou toda a densidade de carga anódica, sem considerar que até o pico o sistema tivesse sofrido nenhuma interrupção, mesmo que sua espessura varia com a velocidade de varredura (ver Figura 7), pode-se afirmar que o fenômeno de interrupção não parece ocorrer durante o crescimento do filme. A variação de espessura com a velocidade estaria ligada ao próprio mecanismo de crescimento do filme (2, 3).

Redução voltamétrica sempre de um mesmo filme.

Na Figura 9 se podem observar as voltametrias de redução sempre de um mesmo filme previamente crescido voltamétrica e potenciostaticamente até uma espessura de 70 mC cm^{-2} .

A partir dos dados da Figura 9, na Figura 10 se verificou a possibilidade de que o filme siga o modelo Ôhmico, fazendo-se a mesma representação que para o caso anódico (densidade de corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura). A linearidade nesta figura encontrada para as altas v autoriza a conceber um comportamento Ôhmico do sistema, neste caso, apresentando uma resistividade iônica ($315 \text{ } \Omega \text{ cm}$) menor que a apresentada pelo sistema durante sua formação anódica ($834 \text{ } \Omega \text{ cm}$). estes dados ao mesmo tempo que mostram uma característica já observada nos filmes de PbSO_4 crescidos em ácido sulfúrico: seu baixo valor de resistividade iônica, mostram um novo tipo de comportamento dos filmes no sentido de que os em redução, previamente envelhecidos durante seu crescimento, se apresentam como de menor resistividade iônica que os em crescimento. Novamente aqui se vê quanto ainda fica por ser estudado.

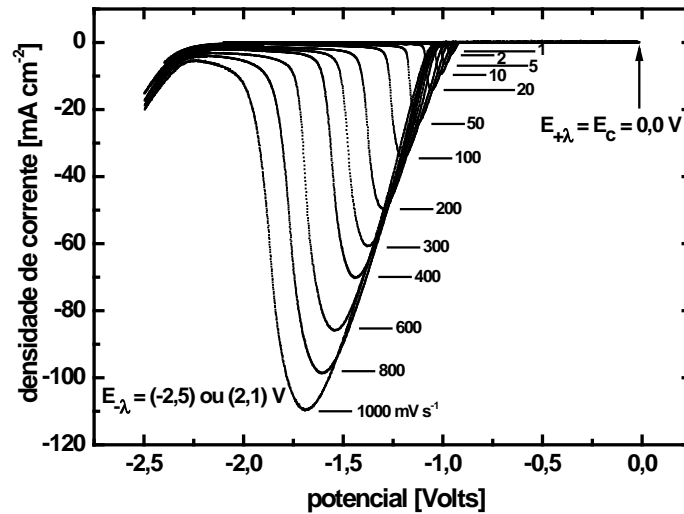


Figura 9: Picos catódicos em diferentes velocidades. $E_{\text{trat}} = -1,9 \text{ V}$, $E_i = -1,5 \text{ V}$, $E_{+\lambda} = E_c = 0,0 \text{ V}$, $E_{-\lambda} = (-2,5 \text{ V})$ ou $(-2,1 \text{ V})$, $t_{\text{trat}}(\text{recuperação eletrodo}) = 5 \text{ min}$. Sempre crescido um mesmo filme voltametrica + potenciostaticamente de 70 mC cm^{-2} , prévio a cada voltametria de redução. Solução de Na_2SO_4 $1,0 \text{ M}$. REF $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,0 \text{ M}$. Sistema $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Como no caso anódico, da extrapolação das correntes a zero v na Figura 10, se pode estimar uma outra densidade de corrente de dissolução em condições transientes que resulta ser não muito diferente da determinada nas experiências anódicas (aqui foi de $0,19 \text{ mA cm}^{-2}$).

No entanto, que as cargas de pico anódicas diminuía bastante com o aumento de v , isto não ocorre com as cargas de pico catódicas total ($q_{p,T}$) ou com as remanescentes ($q_{c,\text{rem},p}$). Isto é uma clara evidência de que neste caso, mesmo no caso de filmes envelhecidos durante crescimento, não ocorre um grande processo de dirupção com o aumento da velocidade de varredura. Este dado parece ser compatível com o fato encontrado na Figura 4, em ambos caso, para a $q_{c,T}$ e para a $q_{c,\text{rema},p}$ as altas v aparece um comportamento totalmente equivalente de tipo estado estacionário.

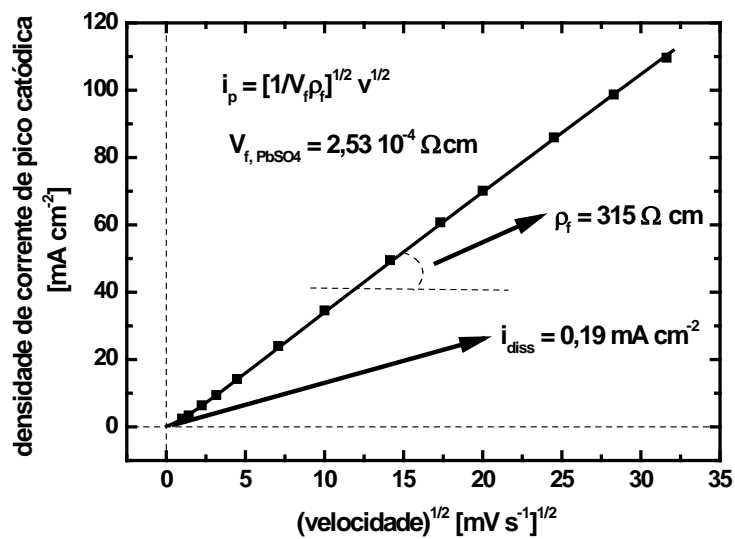


Figura 10: Densidade de corrente de pico catódica versus raiz quadrada da velocidade de varredura após crescendo um mesmo filme voltamétrica + potenciostaticamente de 70 mC cm^{-2} , prévio a cada voltametria de redução. Sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

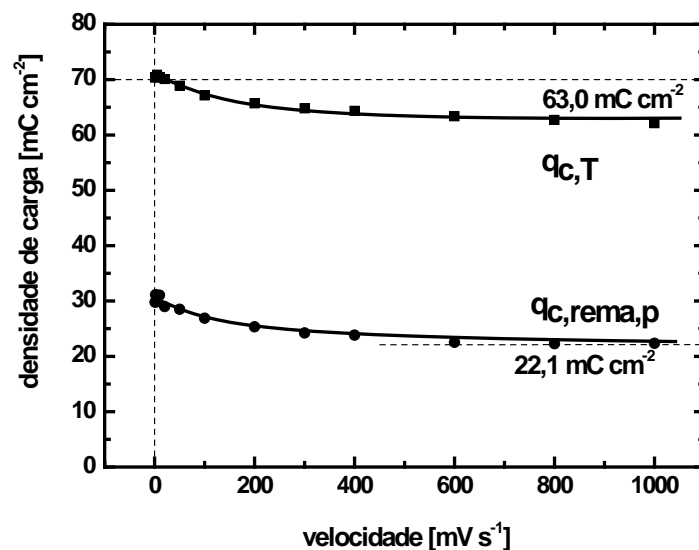


Figura 11: Densidade de carga total catódica total ($q_{c,T}$) e densidade de carga remanescente catódica no pico ($q_{c,rema,p}$) versus velocidade de varredura. Sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

Os dados da $q_{c,rema,p}$ permitem utilizando a equação do modelo Ôhmico calcular uma sobrepotencial através do filme, $\eta_{f,p}$, mas agora no caso do processo de redução. Se corrigimos o potencial do pico catódico $E_{p,c}$ por este sobrepotencial, que é em realidade a queda ôhmica através do filme, e representamos a Tafel catódica ($\ln i_p$ versus $(E_{p,c} - \eta_{f,p})$) com i_p agora a corrente de pico catódica deveremos, se todas estas idéias estão corretas, obter uma reta nas regiões de altas v (onde a reação inversa é desprezível). Na Figura 12,

pode-se ver esta representação. Nela se constata que a altas v se obtém uma reta de Tafel catódica que, como o mostra a figura, permite determinar um E_F para o filme previamente crescido (por-tanto, envelhecido), uma corrente de troca catódica i_c^0 para a interface Pb/PbSO₄ deste filme e seu correspondente coeficiente de transferência catódica α_c para a redução nesta interface do Pb²⁺ a chumbo. os dados resultaram ser: $E_F = -0,908$ V; $i_c^0 = 23,6$ mA cm⁻² e $\alpha_c = 0,37$.

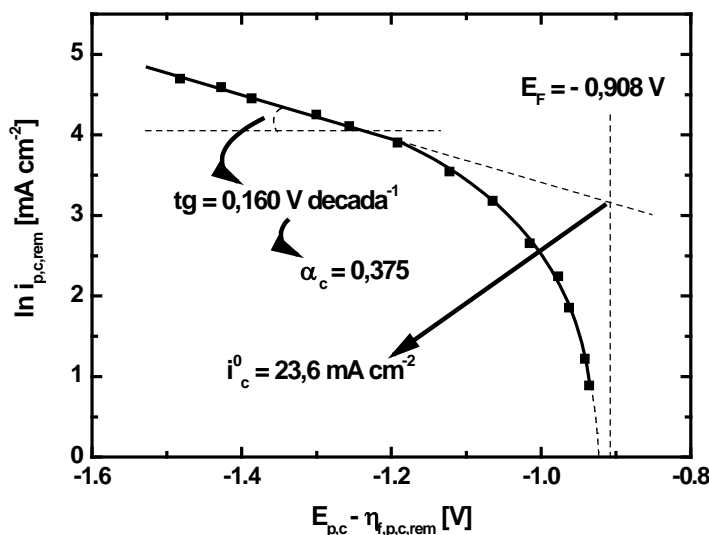


Figura 12: Representação de Tafel para a interface Pb/PbSO₄ para a redução de um filme de PbSO₄ previamente crescido antes de cada medida. Sistema Pb/PbSO₄/Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

Em relação a que o E_F seja mais negativo que o obtido dos dados das voltametrias anódicas é razoável, pois o filme do eletrodo da redução era um filme envelhecido. Em relação aos dados de i_a^0 e i_c^0 podemos dizer que são praticamente iguais (16,9 versus 23,6 mA cm⁻²) o que mostraria que o envelhecimento do filme não condiciona neste sentido o mecanismo reacional na interface Pb/PbSO₄. Finalmente, teoricamente, para um mesmo filme os α_a e α_c somados deveriam dar 2,0 (a carga do íon Pb²⁺). Os resultado mostram que essa soma dá 1,7, o que para o nível de análise experimental é um resultado bem razoável.

Todos estes dados no caso do processo catódico mostram que a descrição do sistema catódico também como sendo a de um filme contínuo é bem razoável e, como não temos considerado tampouco neste caso nenhuma carga de dirupção, estes análises confirmariam a não existência deste fenômeno no caso analisado.

Conclusões

Como resultado de experimentos voltamétricos é demonstrado que no caso do crescimento do filme de PbSO₄ sobre Pb em Na₂SO₄, a diferença do que ocorre para este filme no caso de seu crescimento em soluções de ácido sulfúrico, o processo de dirupção do filme (ruptura parcial em pequenas partículas que recristalizam) não ocorre.

No entanto, é também demonstrado que a espessura do filme formado diminui com o aumento de sua taxa de crescimento até atingir a altas taxas um estado estacionário, não devendo confundir-se esta diminuição com o processo de dirupção.

O processo de dirupção está ligado ao fato de que um filme crescido em uma solução onde é altamente insolúvel, não é posteriormente recuperado totalmente eletroquimicamente como carga mesmo não havendo reações paralelas que possam explicar este fenômeno. No caso do presente sistema, Pb/Na₂SO₄, diferentemente de todos os outros sistemas até agora estudados, mesmo quando se aumenta a taxa de redução do sistema, este não sofre o processo de dirupção, tanto no caso de filmes recém formados, como no caso de filmes envelhecidos.

Referências bibliográficas

- (1) D'ALKAINE C. V., PRATTA P. M. P. Electrochemical Data About Disruption of Passivating Films. The Pb/PbSO₄/H₂SO₄ Case em "**Passivation of Metals and Semiconductors and Properties of Thin Oxide Layers**" Editores Ph. Marcus e V. Maurice, Elsevier, Amsterdam, pags 161-166 (2006) [ISBN-13: 978-0-444-52224-5; ISBN-10: 0-444-52224-7].
- (2) D'ALKAINE C. V., GARCIA C. M., PRATTA P. M. M, BRITO G. A. O., FERNANDES F. P. Disruption Processes in Film grown and reduced electrochemically on metals, **J. Solid State Electrochemistry**, v 11, p. 1575-1583, 2007.
- (3) D'ALKAINE C. V., TULIO P. C., BERTON M. A. C. Quantitative Ohmic Model for Transient Growths of Passivating Films. The Voltammetric Case. **Electrochimica Acta**. v. 49, n. 12, p. 1989-1997, 2004.