UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

RENAN ARMANDO JUDICA CRITELLI

**Estudo da Cinética da Eletrodeposição de
Cobalto na Presença de Glicina**

Versão corrigida da Tese, conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
14/01/2016

RENAN ARMANDO JUDICA CRITELLI

**Estudo da Cinética da Eletrodeposição de Cobalto
na Presença de Glicina**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química*

*Orientadores: Prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo
Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi*

São Paulo
2016

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Critelli, Renan Armando Judica
C934e Estudo da cinética da eletrodeposição de cobalto na presença
de glicina / Renan Armando Judica Critelli. -- São Paulo,
2016.
145p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Torresi, Roberto Manuel

1. Eletroquímica I. T. II. Torresi, Roberto Manuel, orientador.

541.37 CDD¹

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo apoio e amor incondicional. Em grande parte, devo o que sou hoje a estas pessoas incríveis, exemplos de vida que estarão sempre em meu coração.

À minha tia Elena, pelo grande carinho e todo o apoio.

Ao meu irmão, meu grande companheiro, por compartilhar muito de meu humor e personalidade. Agradeço todas as estimulantes conversas de fim de noite, que ao curso de nossas vidas foram de Pokémon a eletrodinâmica quântica e política.

Aos médicos Rogério Wiezbicki e James Munhoz, que me auxiliaram nos momentos difíceis, e cujas competências profissionais impactaram diretamente em minhas atividades.

Sou muito grato também ao “Seu” Laércio, pela hospitalidade e carinho com que me recebeu em seu apartamento, por todos estes anos. Também agradeço a companhia de todos os alunos que passaram por nossa república. Em especial, agradeço (os já doutores) Fábio (História) e Daniel (Engenharia Civil) pela mais que bem-vinda companhia.

Aos meus colegas de laboratório no decorrer deste trabalho, pela amistosa e enriquecedora convivência: André Dourado, Thiago Obana, Tomaz Garcia, André Frank, Vinicius Graciano, Rodrigo Queiroz.

Aos meus amigos Daniel Rodrigues, André Frank, Vinicius Graciano, Antônio de Oliveira Filho, Thiago Correra, peças importantíssimas no processo de construção do meu “eu”.

À Isabel, pelos anos de companhia e apoio.

Ao saudoso Prof. Paulo Teng An Sumodjo. Com todas as suas idiossincrasias, com as quais rapidamente me acostumei, ensinou-me muito, e muito mais do que Química.

Ao Prof. Roberto Torresi, por me receber de modo muito generoso neste último ano e toda a ajuda no fechamento da tese.

Ao Prof. Mauro Bertotti pelo apoio, discussões e disponibilização de equipamentos. Também aos seus alunos, Alex e Carla, pela ajuda na utilização do SECM.

Ao Prof. Paulo Celso pela ajuda na montagem do sistema espectroeletroquímico.

Finalmente, agradeço a FAPESP por todos os recursos investidos na minha empreitada acadêmica. Espero ter feito jus ao apoio recebido (Processo nº 2010/51790-3, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo).

Esta tese é resultado de estudos idealizados em conjunto com o Prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo, que foi o orientador dos trabalhos até novembro de 2014.

“You, me, or nobody is gonna hit as hard as life. But it ain’t about how hard you hit, it’s about how hard you can get hit and keep moving forward. How much you can take and keep moving forward. That’s how winning is done!”

- Rocky Balboa

RESUMO

Critelli, R. A. J. **Estudo da Cinética da Eletrodeposição de Cobalto na Presença de Glicina**. 2016. 145 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A deposição eletroquímica, ou eletrodeposição, é uma técnica amplamente utilizada na obtenção de recobrimentos metálicos. A presença de certos compostos químicos (aditivos) nos banhos eletrolíticos pode influenciar o processo de eletrodeposição de maneira significativa. A glicina é um aminoácido presente em muitos banhos para a eletrodeposição de filmes finos de ligas de cobalto, que são interessantes devido às suas propriedades magnéticas. As propriedades de algumas ligas à base de cobalto obtidas a partir de banhos contendo glicina já foram bem descritas, mas há falta de estudos mais específicos sobre o papel do aminoácido no processo de eletrodeposição do cobalto.

Esta Tese apresenta estudos realizados na tentativa de compreender a influência da glicina no mecanismo de eletrodeposição do cobalto. Técnicas de análise *in situ*, envolvendo espectroscopia no infravermelho por reflexão externa e medidas de pH na região próxima a interface via microeletrodo indicador foram acopladas aos estudos eletroquímicos.

Depósitos de cobalto de boa qualidade foram obtidos a partir de banhos contendo glicina, e sob condições de sobrepotencial mais elevadas do que as possíveis para sistemas sem aditivos, onde ocorre precipitação de hidróxidos. Análises dos experimentos de voltametria cíclica indicaram a eletroatividade de complexos cobalto-glicina, e cinética de redução mais lenta foi observada, em relação a sistema sem glicina em valores de pH suficientemente elevados. Os estudos cinéticos foram dificultados pela reação de desprendimento de hidrogênio e a existência de diversos equilíbrios químicos em solução. Durante a eletrodeposição de cobalto em soluções contendo glicina, um aumento bastante significativo no pH próximo da interface foi observado. Os experimentos espectroeletroquímicos também demonstraram deslocamento dos equilíbrios químicos de complexação do cobalto em solução, devido ao aumento do pH interfacial. Todos os estudos mostraram que a presença de glicina favorece a reação de desprendimento de hidrogênio, diminuindo a eficiência de corrente do processo de eletrodeposição. Ainda assim, a glicina se mostrou eficaz na estabilização da solução eletrolítica.

Palavras-chave: Eletrodeposição; cobalto; glicina; espectroeletroquímica; pH interfacial

ABSTRACT

Critelli, R. A. J. **Study of the Kinetics of Cobalt Electrodeposition in the Presence of Glycine.** 2016. 145 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The electrochemical deposition, or electrodeposition, is a widely used technique to obtain metallic coatings. The presence of certain chemical species (additives) in plating baths can significantly influence the metal electrodeposition process. Glycine is an aminoacid present in many electrolytic solutions for electrodeposition of cobalt thin films and alloys, which are interesting due to their magnetic properties. The properties of some Co-based alloys obtained from glycine-containing baths are well documented, but studies of the exact role of the aminoacid are lacking.

This Thesis presents studies attempting to understand the influence of glycine on the mechanisms of cobalt electrodeposition. *In situ* analysis techniques - external reflection FTIR spectroscopy and pH measurement near the electrochemical interface using indicator microelectrodes - were coupled to the electrochemical studies.

Good-quality cobalt deposits were obtained from glycine-containing baths, and under higher overpotentials than possible over systems with no additive (in which precipitation of hydroxides occurs). Analysis of the cyclic voltammetry experiments indicated the electroactivity of cobalt-glycine complexes, and the slower reduction kinetics in comparison with glycine-free solutions at sufficiently high pH values. The kinetic studies were hindered by the parallel hydrogen evolution reaction and the existence of several chemical equilibria in solution. During cobalt electrodeposition from glycine-containing solutions, an expressive elevation of the near interface pH was observed. The spectroelectrochemical experiments also showed the displacement of cobalt complexation equilibria in solution, caused by the increase in the interfacial pH. All the conducted studies showed that the presence of glycine favors the hydrogen evolution reaction, decreasing the current efficiency for the electrodeposition process. Nevertheless, glycine was able to stabilize the electrolyte solution.

Keywords: Electrodeposition; cobalt; glycine; spectroelectrochemistry; interfacial pH

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagramas de energia demonstrando o desdobramento dos orbitais d de um metal de configuração d^7 (como o Co^{2+}) em ambiente octaédrico de acordo com a TCL, e a respectiva configuração eletrônica resultante para os casos de altos e baixos valores de Δ (diferença de energia entre orbitais).	23
Figura 2. Estrutura do íon complexo $[\text{Co}(\text{gly})_3]$ –	24
Figura 3. Compartimento de amostras do espectrômetro durante montagem. São visualizados estrutura de acrílico, espelhos de prata e as montagens cinemáticas.....	44
Figura 4. Célula espectroeletroquímica utilizada nos experimentos. Em sua parte inferior, um cristal plano transparente à radiação infravermelha é afixado. O eletrodo de trabalho é introduzido na parte superior da célula, e pressiona a janela. A figura mostra ZnSe (cor amarela).	45
Figura 5. Ilustração da técnica FTIR <i>in situ</i> utilizada nos experimentos. A radiação infravermelha, ao entrar no compartimento de amostras, é refletida por um espelho, atravessa a janela de CaF_2 e a camada micrométrica de solução, e é refletida na superfície do eletrodo de ouro. Em seguida a radiação é guiada para fora do compartimento de amostras com auxílio de outro espelho, até o detector. A refração existente nas interfaces ar- CaF_2 e CaF_2 -solução não é mostrada.	45
Figura 6. Curva de aproximação do microeletrodo, polarizado em -600 mV. Velocidade de aproximação = 0,5 $\mu\text{m/s}$, com z = distância ponta-substrato.	51
Figura 7. Potencial medido (linha tracejada, dado bruto) e potencial corrigido (linha sólida, $E_{\text{bruto}} - \text{IR}$) durante experimento de voltametria cíclica. Na parte inferior, apresenta-se a queda ôhmica (IR) (notar mudança de escala).	52
Figura 8. Diagrama de distribuição de espécies de Co^{2+} em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	54
Figura 9. Concentrações das espécies em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	55
Figura 10. Diagrama de distribuição de espécies de glicina em função do pH. $[\text{Hgly}]_{\text{TOT}} = 200 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 330 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	55
Figura 11. Diagrama de distribuição de espécies de glicina em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Hgly}]_{\text{TOT}} = 200 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	56
Figura 12. Diagrama de distribuição de espécies de Co^{2+} em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Hgly}]_{\text{TOT}} = 200 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	56
Figura 13. Concentrações das espécies em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Hgly}]_{\text{TOT}} = 200 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	57
Figura 14. Diagrama de distribuição de espécies de Co^{2+} em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Hgly}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	57
Figura 15. Concentrações das espécies em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Hgly}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	58
Figura 16. Diagrama de distribuição de espécies de Co^{2+} em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Hgly}]_{\text{TOT}} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	58
Figura 17. Concentrações das espécies em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Hgly}]_{\text{TOT}} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	59

Figura 18. Perfis potenciodinâmicos (25 mV/s) em diferentes pHs, registrados em solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ . <i>Inserção:</i> expansão da região de potenciais mais positivos.....	60
Figura 19. Voltamograma cíclico obtido a 25 mV/s para solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , pH 3 . O mesmo experimento no “branco” também é mostrado (Na_2SO_4 0,33 mol L ⁻¹ , pH 3).....	62
Figura 20. Voltamograma cíclico obtido a 25 mV/s para solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , pH 5 . O mesmo experimento no “branco” também é mostrado (Na_2SO_4 0,33 mol L ⁻¹ , pH 5).....	63
Figura 21. Voltamogramas cíclicos (25 mV/s) mostrando o início da eletrodeposição de Co em Au. Três ciclos são mostrados, cada um com um limite inferior de potencial (E_λ) diferente. Os potenciais limites foram -0,70, -0,77 e -0,85 V, respectivamente. O sentido inicial de varredura é negativo, e o potencial inicial 0,3 V. Solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , pH 3	64
Figura 22. Voltamogramas cíclicos (25 mV/s) mostrando o início da eletrodeposição de Co em Au. Dois ciclos são mostrados, cada um com um limite inferior de potencial (E_λ) diferente. Os potenciais limites foram -0,68 e -0,70 V. O sentido inicial de varredura é negativo, e o potencial inicial 0,25 V. Solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , pH 5	66
Figura 23. Perfis potenciodinâmicos (25 mV/s) em diferentes pHs, com região catódica expandida, para solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹	66
Figura 24. Curva de polarização obtida com varredura de potencial (5 mV/s) em sentido positivo, com eletrodo de ouro previamente recoberto com cobalto (100 mC cm ⁻²). Solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , pH 5	68
Figura 25. Perfis potenciodinâmicos (25 mV/s) em diferentes valores de pH, para solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ . Eletrodo de carbono vítreo.	69
Figura 26. Imagens de MEV de depósitos de Co obtidos potenciostaticamente de soluções CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , em pH 3 (a-c) e pH 4 (d-f) . Os potenciais utilizados foram -0,9 V (a, d), -1,0 V (b, e), -1,1 V (c, f).....	73
Figura 27. Imagens de MEV de depósitos de Co obtidos potenciostaticamente de soluções CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , em pH 6 . Os potenciais utilizados foram -0,9 V (a), -1,0 V (b).....	74
Figura 28. Imagens de MEV de regiões de hidróxidos (azul-esverdeadas) obtidas em depósitos partindo de soluções CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ . (a): pH 4, -1,1 V; (b): pH 6, -1,0 V.	74
Figura 29. Perfis potenciodinâmicos (25 mV/s) em diferentes valores de pH, para solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹	75
Figura 30. Voltamograma cíclico obtido a 25 mV/s para solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , pH 3 . O mesmo experimento no “branco” também é mostrado (glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,33 mol L ⁻¹ , pH 3).....	77
Figura 31. Experimento de voltametria de varredura linear (25 mV/s) na direção de potenciais negativos, com ênfase na região do início da eletrodeposição de cobalto. Solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ . Legenda: valores de pH... ..	78

Figura 32. Experimento de voltametria de varredura linear (25 mV/s) na direção de potenciais negativos, com ênfase na região do início da eletrodeposição de cobalto. Solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ . Legenda: valores de pH...	78
Figura 33. Voltamogramas cíclicos (25 mV/s) mostrando o início da eletrodeposição de Co em Au. Dois ciclos são mostrados, cada um com um limite inferior de potencial (E_λ) diferente. Os potenciais limites foram -0,75 e -0,85 V. O sentido inicial de varredura é negativo, e o potencial inicial 0,3 V. Solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , pH 4 .	79
Figura 34. Voltamogramas cíclicos (25 mV/s) mostrando o início da eletrodeposição de Co em Au. Três ciclos são mostrados, cada um com um limite inferior de potencial (E_λ) diferente. Os potenciais limites foram -0,70 (sem deposição), -0,80 e -0,86 V . O sentido inicial de varredura é negativo, e o potencial inicial 0,25 V. Solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , pH 6 .	80
Figura 35. Perfis potenciodinâmicos (25 mV/s) em diferentes valores de pH, para solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ .	81
Figura 36. Curva de polarização obtida com varredura de potencial (5 mV/s) em sentido positivo, com eletrodo de ouro previamente recoberto com cobalto (90 mC cm ⁻²). Solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , pH 6 . Região linear do ramo anódico com $b_a = 95$ mV.	82
Figura 37. Diferentes espécies de Co^{2+} presentes em solução CGS.	82
Figura 38. Diagrama QE com zonas para diferentes comportamentos eletroquímicos em função de K'' e λ (equilíbrio químico de primeira ordem, adaptado de [82]). Também são mostradas as situações do Sistema CGS no experimento de voltametria cíclica caso a redução do Co^{2+} fosse precedida de uma etapa química de dissociação do complexo $\text{Co}(\text{gly})^+$, admitindo que $[\text{gly}^-]$ não varia (o que não é verdade). Para cada pH, há um valor de $\log K''$ definido, e uma faixa de valores para o parâmetro cinético λ , devido a variação na velocidade de varredura utilizada (tipicamente 10^{-2} a 10^1 V s ⁻¹).	85
Figura 39. Gráficos corrente de pico catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (v), em experimentos de voltametria cíclica realizados no sistema CGS em diferentes valores de pH: 6,0 (a), 7,0 (b) e 8,0 (c). Três séries de experimentos foram realizadas em cada pH, nas seguintes faixas de v : 14 a 1 V/s, 6 a 0,6 V/s, e 800 a 10 mV/s...	87
Figura 40. Gráfico corrente de pico catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, em experimentos de voltametria cíclica realizados no sistema CGS em diferentes valores de pH. Os dados são os mesmos apresentados na <i>Figura 39</i> (sem a série intermediária).	88
Figura 41. Voltamogramas cíclicos obtidos a 6,0 V/s e 1,5 V/s para solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , pH 7 .	89
Figura 42. Voltamogramas cíclicos obtidos a 25 mV/s para solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,050 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , pH 3 e 4.	91
Figura 43. Voltamogramas cíclicos obtidos a 25 mV/s para solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,050 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , pH 6 e 7.	92
Figura 44. Voltamogramas cíclicos obtidos a 25 mV/s para solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,010 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , pH 3 e 4.	93

Figura 45. Voltamogramas cíclicos obtidos a 25 mV/s para solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,010 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , pH 6 e 7.....	93
Figura 46. Perfis potenciodinâmicos (25 mV/s) em diferentes valores de pH, para solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ . Eletrodo de carbono vítreo.	95
Figura 47. Perfis potenciodinâmicos (25 mV/s) em diferentes valores de pH, para solução CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ . Eletrodo de carbono vítreo.	95
Figura 48. Imagens de MEV de depósitos de Co obtidos potenciostaticamente de soluções CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , em pH 3. Os potenciais utilizados foram -0,9 V (a), -1,0 V (b), -1,1 V (c), -1,2 V (d).	98
Figura 49. Imagens de MEV de depósitos de Co obtidos potenciostaticamente de soluções CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , em pH 4. Os potenciais utilizados foram -0,9 V (a), -1,0 V (b), -1,1 V (c), -1,2 V (d).	99
Figura 50. Imagens de MEV de depósitos de Co obtidos potenciostaticamente de soluções CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , em pH 6. Os potenciais utilizados foram -0,9 V (a), -1,0 V (b), -1,1 V (c), -1,2 V (d). Notar magnificação diferente em (d).	100
Figura 51. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução Na_2SO_4 0,33 mol L ⁻¹ , pH 6,5, a 10 mV/s. O potencial inicial (0,2 V) foi o mesmo para ambos experimentos, mas a direção inicial de varredura (catódica/anódica) foi diferente.	105
Figura 52. Espectros de absorção no infravermelho obtidos em diferentes faixas de potencial, durante experimento de voltametria cíclica (5 mV/s), em solução Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹ , pH 6,5.	106
Figura 53. Espectros de absorção no infravermelho obtidos em diferentes potenciais, registrados 30 s após o salto de potencial (e com o eletrodo ainda polarizado). Solução Na_2SO_4 0,33 mol L ⁻¹ , pH 6,0. Verificam-se bandas negativas correspondentes ao sulfato (1100 cm ⁻¹) e água (3490, 3277 e 1645 cm ⁻¹ , indicadas na figura).	107
Figura 54. Cronoamperogramas para os saltos para potenciais -600 e -700 mV. Potencial inicial +200 mV. <i>Sistema S</i> (tracejado, Na_2SO_4 0,33 mol L ⁻¹) e <i>Sistema CS</i> (CoSO_4 0,050 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,30 mol L ⁻¹), pH 4 (esq) e pH 6 (dir). As curvas com correntes maiores correspondem a maior sobrepotencial aplicado, como esperado. A eletrodeposição de Co é claramente visualizada em -700 mV para ambos valores de pH.	109
Figura 55. Espectros de absorção no infravermelho, obtidos em diversos potenciais, nos Sistemas S e CS, em pH 4. Espectros registrados no intervalo de 30 a 50 s após salto de potencial.	110
Figura 56. Equilíbrios entre a forma totalmente protonada e <i>zwitterion</i> , e entre <i>zwitterion</i> e forma aniônica da glicina (glicinato).	111
Figura 57. Espectros de absorção no infravermelho obtidos em diferentes potenciais, para sistema GS (glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,33 mol L ⁻¹), em pH 3. Espectros registrados no intervalo de tempo de 30-50 s.	112
Figura 58. Espectros de absorção no infravermelho obtidos em diferentes potenciais, para sistema GS (glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na_2SO_4 0,33 mol L ⁻¹), em pH 4. Espectros registrados no intervalo de tempo de 5-25 s.	112

Figura 59. Espectros de absorção no infravermelho, obtidos durante salto potencioestático para -800 mV, nos intervalos de 5-25 s e 30-50 s. A banda negativa em 1645 cm ⁻¹ indica início da formação de cavidades de H ₂ (g). <i>Marcações:</i> 1645 (δHOH), 1562, 1416 e 1331 cm ⁻¹	113
Figura 60. Espectros de absorção no infravermelho para Sistemas GS (verde) e CGS (preto), obtidos em -600 mV, pH 4. Segundo espectro (30-50 s) do sistema CGS mostra início da perturbação por H ₂ (g) (banda negativa em 1645 cm ⁻¹). <i>Marcações:</i> 1600 e 1412 cm ⁻¹ (estiramentos carboxilato para glicina livre em solução, forma <i>zwitterion</i>).....	115
Figura 61. Espectros de absorção no infravermelho obtidos em diferentes potenciais, para Sistema CGS (CoSO ₄ 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na ₂ SO ₄ 0,30 mol L ⁻¹), pH 6. Espectros registrados no intervalo de tempo de 30 a 50 s. <i>Marcações:</i> 1583 e 1403 cm ⁻¹	116
Figura 62. Espectros de absorção no infravermelho obtidos em diferentes potenciais, para Sistema CGS (CoSO ₄ 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na ₂ SO ₄ 0,30 mol L ⁻¹), pH 6. Espectros registrados no intervalo de tempo de 30 a 50 s (exceto espectro registrado em -750 mV, que corresponde ao tempo de 5 a 25 s). <i>Marcações:</i> 1583 e 1403 cm ⁻¹	117
Figura 63. Cronoamperograma registrado durante processo de eletrodeposição anódica de óxido de irídio, E = 0,70 V vs. Ag/AgCl.....	121
Figura 64. Curvas de calibração, potencial em função do pH, para um microeletrodo Au/IrO _x em solução contendo CoSO ₄ 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ e Na ₂ SO ₄ 0,30 mol L ⁻¹ . ● = variação do pH obtida sem remoção do eletrodo da solução, com adição de alíquotas de NaOH (pH _{inicial} = 4,69), □ = Dados obtidos com imersão do microeletrodo em 4 soluções com pH ajustado previamente (com NaOH). Quadro: equações de ajuste de reta.....	121
Figura 65. Curva de calibração para microeletrodo de IrO _x , obtida a partir de solução contendo glicina (0,20 M) e CoSO ₄ (1 mM), pH 5,4, à qual alíquotas de solução concentrada de CoSO ₄ foram adicionadas.....	123
Figura 66. Curvas de calibração, potencial em função do pH, para um microeletrodo Au/IrO _x em solução contendo CoSO ₄ 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ e Na ₂ SO ₄ 0,30 mol L ⁻¹ . ■ = calibração inicial; ● = calibração após 4 horas, após obtenção de dados. Quadro: equações de ajuste de reta.....	125
Figura 67. Voltamogramas cíclicos e medição simultânea do pH a uma distância de 50 μm do substrato. Solução CoSO ₄ 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na ₂ SO ₄ 0,30 mol L ⁻¹ , pH 6,0. Limites catódicos: -1,10 V (A) e -1,16 V (B). Varredura inicial em sentido catódico, partindo de 0,1 V, a 10 mV/s.....	126
Figura 68. Cronoamperogramas e medições simultâneas de pH (z = 50 μm) em solução CoSO ₄ 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na ₂ SO ₄ 0,30 mol L ⁻¹ , pH 6,0. Saltos potencioestáticos para -0,8 V (A), -0,9 V (B), -1,0 V (C) e -1,1 V (D). Após salto potencioestático, o circuito foi aberto. Entre os experimentos, houve oxidação para limpeza do substrato.....	127
Figura 69. Voltamogramas cíclicos e medição simultânea do pH a uma distância de 50 μm do substrato. Solução CoSO ₄ 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na ₂ SO ₄ 0,30 mol L ⁻¹ , pH 4,0. Limites catódicos: -1,16 V (A) e -1,24 V (B). Varredura inicial em sentido catódico, partindo de 0,2 V, a 10 mV/s.....	129
Figura 70. Cronoamperogramas e medições simultâneas de pH (z = 50 μm) em solução CoSO ₄ 0,050 mol L ⁻¹ , glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na ₂ SO ₄ 0,30 mol L ⁻¹ , pH 4,0. Saltos potencioestáticos para -0,8 V, -0,9 V (A), -1,0 V (B), -1,1 V (C) e -1,2 V (D). Após salto	

potenciostático, abriu-se o circuito. Entre os experimentos, houve oxidação para limpeza do substrato.....	130
Figura 71. Voltamogramas cíclicos e medição simultânea do pH a uma distância de 50 µm do substrato. Solução CoSO ₄ 0,050 mol L ⁻¹ , Na ₂ SO ₄ 0,30 mol L ⁻¹ , pH 4,0 . Limites catódicos: -1,0 V (A) e -1,1 V (B). Varredura inicial em sentido catódico, partindo de 0,1 V, a 10 mV/s.	132
Figura 72. Voltamogramas cíclicos (10 mV/s) em eletrodo de cobalto eletrodepositado sobre carbono vítreo. <i>Soluções:</i> (i) Na ₂ SO ₄ 0,33 mol L ⁻¹ ; (ii) glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na ₂ SO ₄ 0,33 mol L ⁻¹ ; ambas em pH 6,1 . <i>Preparo do eletrodo:</i> deposição partindo de sistema CS (E = -0,9 V, Q = 0,1 C/cm ²), eletrodo rapidamente enxaguado com H ₂ O antes de imersão na solução sob estudo, sem contato com ar (secagem). O mesmo eletrodo foi usado nos dois experimentos mostrados.....	133
Figura 73. Voltamogramas cíclicos (10 mV/s) em eletrodo de cobalto eletrodepositado sobre carbono vítreo. <i>Soluções:</i> (i) Na ₂ SO ₄ 0,33 mol L ⁻¹ ; (ii) glicina 0,20 mol L ⁻¹ , Na ₂ SO ₄ 0,33 mol L ⁻¹ ; ambas em pH 6,1 . <i>Preparo do eletrodo:</i> deposição partindo de Sistema CGS (E = -0,9 V, Q = 0,1 C/cm ²), eletrodo rapidamente enxaguado com H ₂ O antes de imersão na solução sob estudo, sem contato com ar (secagem). O mesmo eletrodo foi usado nos dois experimentos mostrados.....	133
Figura 74. Voltamogramas cíclicos e medição simultânea do pH a uma distância de 50 µm do substrato. Solução CoSO ₄ 0,050 mol L ⁻¹ , Na ₂ SO ₄ 0,30 mol L ⁻¹ , pH 3,0 . Limites catódicos: -1,1 V (A) e -1,2 V (B). Varredura inicial em sentido catódico, partindo de 0,25 V, a 10 mV/s.	135
Figura 75. Cronoamperogramas e medições simultâneas de pH (z = 50 µm) em solução CoSO ₄ 0,050 mol L ⁻¹ , Na ₂ SO ₄ 0,30 mol L ⁻¹ , pH 4,0 . Saltos potenciostáticos para -0,7 V (A), -0,8 V (B), -0,9 V (C) e -1,0 V (D). Após salto potenciostático, abriu-se o circuito. Entre os experimentos, houve oxidação para limpeza do substrato.	137

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. A deposição eletroquímica de metais, suas aplicações e a importância dos aditivos	18
1.2. A eletrodeposição do cobalto e suas ligas, e a importância da glicina .	20
1.3. Química de coordenação do cobalto, e seus complexos com glicina .	22
1.4. A espectroscopia de absorção no infravermelho <i>in situ</i>	24
1.5. Organização da Tese.	26
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1. Cinética e aspectos básicos da eletrodeposição de cobalto em eletrodos sólidos	28
2.2. Eletrodeposição de ligas de cobalto a partir de banhos contendo glicina .	38
3. OBJETIVOS	41
3.1. Objetivo geral	41
3.2. Direcionamento dos estudos	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1. Estudos eletroquímicos	42
4.2. Estudos espectroeletroquímicos – FTIR <i>in situ</i>	44
4.3. Estudo do pH na região interfacial	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1. SOLUÇÕES COBALTO-GLICINA	53
5.2. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS	60
5.2.1. Sistema CS	60
5.2.1.1. Estudos de voltametria cíclica – eletrodo de ouro	60
5.2.1.2. Estudos de voltametria cíclica – eletrodo de carbono vítreo	68
5.2.1.3. Eletrodeposição de filmes de Co	71
5.2.2. Sistema CGS	75
5.2.2.1. Estudos de voltametria cíclica – eletrodo de ouro	75
5.2.2.2. Estudos de voltametria cíclica – eletrodo de carbono vítreo	94
5.2.2.3. Eletrodeposição de filmes de Co	96

5.2.3. Conclusões Parciais	100
5.3. ESTUDOS ESPECTROELETROQUÍMICOS – FTIR <i>IN SITU</i>	104
5.3.1. Sistema S	104
5.3.2. Sistema CS	109
5.3.3. Sistema GS	111
5.3.4. Sistema CGS	114
5.3.5. Conclusões Parciais	118
5.4. ESTUDO DO pH NA REGIÃO INTERFACIAL DURANTE A ELETRODEPOSIÇÃO	120
5.4.1. Microeletrodo indicador de pH – óxido de irídio eletrodepositado anodicamente	120
5.4.2. Sistema CGS	125
5.4.3. Sistema CS	131
5.4.4. Conclusões Parciais	138
6. CONCLUSÕES	139
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142

1. INTRODUÇÃO

1.1. A Deposição Eletroquímica de metais, suas aplicações e a importância dos aditivos

A importância dos metais no desenvolvimento tecnológico das sociedades humanas é notável. Os materiais metálicos e suas diferenciadas propriedades físico-químicas estão presentes em nosso dia-a-dia nas formas mais diversas. Para além de suas utilizações como materiais maciços, também encontram finalidades na forma de filmes ou películas metálicas, comumente observadas em jóias, coberturas anti-corrosivas e conectores elétricos.

Mais recentemente, adentrando escalas micro e nanoscópicas, metais e ligas metálicas encontraram várias aplicações na indústria eletrônica, na forma de filmes finos para dispositivos de gravação magnética [1], estruturas nanométricas para interconexões elétricas de chips [2], entre outros. A crescente miniaturização dos dispositivos eletrônicos é auxiliada pelos avanços da ciência de materiais, que abre portas para a síntese de novos nanomateriais cujas propriedades singulares permitem vislumbrar novas aplicações tecnológicas.

No processo de *deposição eletroquímica*, ou eletrodeposição, espécies químicas em solução são imobilizadas em uma superfície (eletrodo) por meio da transferência de carga elétrica que ocorre na interface superfície-solução, sob uma diferença de potencial elétrico suficiente. Assim, é possível recobrir com uma película metálica qualquer tipo de superfície condutora de eletricidade, partindo de uma solução contendo cátions metálicos (banho eletrolítico). Isto faz com que a eletrodeposição seja uma técnica amplamente utilizada para produzir recobrimentos metálicos protetores ou decorativos, e que diversos tipos de banhos eletrolíticos sejam desenvolvidos, de acordo com a finalidade da deposição.

Aplicações mais elaboradas do ponto de vista tecnológico também são possíveis, e a obtenção de materiais nanoestruturados em geometrias complexas é um dos pontos fortes da eletrodeposição em relação a outros métodos como PVD e CVD (*physical/chemical vapour*

deposition - deposição física/química de vapor). A eletrodeposição não necessita de alto vácuo ou altas temperaturas, com custos financeiros e energéticos relativamente baixos, e possibilidade de incorporação de materiais como proteínas para controlar o crescimento dos eletrodepósitos (abrindo portas para a bio-nanotecnologia) [3].

No entanto, para muitas aplicações da eletrodeposição, não basta uma solução contendo apenas os sais dos metais a serem depositados. Além dos cátions metálicos, pode ser desejável a presença de outras substâncias, conhecidas como “aditivos”, que modificam os mecanismos de deposição e, conseqüentemente, as características dos depósitos. Mesmo a popularização da eletrodeposição de ouro e prata, por volta de 1840, só foi possível após o desenvolvimento das soluções à base de cianeto, que permitiam obtenção de depósitos uniformes e brilhantes com facilidade [4].

Outro exemplo mais recente, o método *Damascene* de eletrodeposição de cobre para interconexões de circuitos integrados, desenvolvido na década de 90 por pesquisadores da IBM, baseia-se fundamentalmente na capacidade de preenchimento perfeito de “trincheiras” (valas) nanométricas nos circuitos (crescimento superconformal). Este preenchimento perfeito, sem buracos ou falhas, ocorre somente mediante adição de compostos químicos que, numa perspectiva simplista, ajudam a “acelerar” ou “retardar” a deposição do cobre [5].

O sucesso da eletrodeposição na fabricação de conexões elétricas em circuitos integrados colocou em evidência a importância dos estudos básicos na área. Houve aumento expressivo no número de estudos envolvendo a eletrodeposição do cobre e o papel dos aditivos utilizados para crescimento superconformal. Destacam-se simulações computacionais de Monte Carlo Cinético explorando a dinâmica das espécies químicas na superfície durante a eletrodeposição do cobre na presença de aditivos bloqueadores [6], o desenvolvimento de modelos para explicar o crescimento superconformal em sistemas contendo aditivos acelerador e inibidor [7], e em sistemas contendo apenas aditivo inibidor [8]. Também foram reportados preenchimentos “extremos”, de valas profundas e estreitas [9].

1.2. A eletrodeposição do cobalto e suas ligas, e a importância da glicina

O cobalto (Co) é um metal ferromagnético, como o níquel e o ferro, e que apresenta a maior temperatura de Curie conhecida ($T_c = 1120^\circ\text{C}$) [10]. Possui dois alótropos: épsilon (ϵ -Co), com átomos arranjados em estrutura hexagonal compacta (hc) e mais estável em temperatura ambiente, e alfa (α -Co), com estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc), a mais estável acima de 422°C [11]. O cobalto apresenta elevada estabilidade térmica, com isso sendo utilizado em ferramentas de corte, polimento e superligas, muito utilizadas na indústria aeroespacial [11].

Ligas à base de cobalto são importantes pela capacidade de aliar ótimas propriedades magnéticas com propriedades físicas interessantes. Com o avanço da microeletrônica, a eletrodeposição dessas ligas tornou-se bastante atrativa. Dentre seus usos possíveis, estão dispositivos de gravação e leitura magnética [1]. Inúmeros trabalhos envolvendo a eletrodeposição de ligas a base de cobalto já foram realizados, com os filmes das diversas ligas apresentando ampla gama de propriedades: amorfos [12] ou altamente anisotrópicos [13], de alta coercividade [14] ou baixa coercividade [15].

O potencial padrão do par Co^{2+}/Co é consideravelmente negativo ($E^\circ = -0,28 \text{ V}$) [16], e a eletrodeposição do Co geralmente ocorre paralelamente à reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), em maior ou menor grau. A ocorrência da RDH pode acarretar aumento no valor do pH próximo da superfície do eletrodo e, caso o aumento seja significativo, a formação de precipitados de hidróxido de cobalto ($\text{Co}(\text{OH})_2$), o que é geralmente indesejável. Para a eletrodeposição de Co, é comum a adição de espécies químicas capazes de tamponar o meio, ou estabilizar o Co^{2+} em solução, evitando-se assim o uso de soluções muito ácidas (que intensificam a RDH).

A glicina (ácido aminoacético) é um aminoácido que pode ser utilizado como estabilizante na eletrodeposição de metais. Como exemplos, a glicina é um componente

importante em soluções para eletrodeposição de filmes finos e nanofios de ligas de CoPt [17], filmes de NiW com pouco stress residual [18]; materiais porosos reticulados de SnNi para aplicações em ânodos de pilhas de íon Li [19]; ligas CoCu e CoZn de alta qualidade [20, 21]. Nobe *et al.* reportaram, inclusive, codeposição de Fe/Co/Ni com terras-raras, utilizando glicina como complexante [22].

A glicina possui características tamponantes, e em sua forma desprotonada (glicinato) é capaz de formar complexos estáveis com cátions metálicos, estabilizando-os e inibindo a formação de hidróxidos insolúveis. É interessante notar, entretanto, que num processo complexo como a eletrodeposição, resultados bastante diferentes podem ser obtidos a partir de espécies químicas com funções aparentemente iguais. Como exemplo, com substituição do citrato por glicina como espécie estabilizante para eletrodeposição de ligas CoNiMo, as diferentes estabilidades dos complexos não explicaram de modo satisfatório os resultados obtidos [23].

Como a glicina é um componente importante em algumas soluções eletrolíticas para a deposição de ligas de cobalto, e investigações mais aprofundadas sobre seu papel não são encontradas, o presente trabalho propõe um estudo dos efeitos da glicina na eletrodeposição de cobalto, com um viés mais básico.

Além de estudos eletroquímicos “clássicos”, procurou-se utilizar técnicas capazes de fornecer informações complementares sobre a região interfacial durante a eletrodeposição do Co, o que é importante para uma compreensão mais completa do processo. Especificamente, foram realizados experimentos *in situ* de espectroscopia no infravermelho e medição do pH interfacial com uso de microeletrodos.

1.3. Química de coordenação do cobalto, e seus complexos com glicina

A obtenção do Co através da técnica de deposição eletroquímica envolve a redução de seu íon metálico em solução. O íon mais comum é o Co^{2+} , de configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^7$. Como metal de transição com orbitais d semi-preenchidos, o cobalto possui uma rica química de coordenação em solução.

Em sua forma “livre” em soluções aquosas, o Co^{2+} se apresenta como $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, num ambiente de coordenação octaédrico [24]. Na maioria dos casos, a associação do Co^{2+} com outros ligantes se dá através de substituição de uma molécula de água. Assim, a notação “ $\text{CoCl}^+(\text{aq})$ ” implicitamente sugere o complexo octaédrico $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$.

Em soluções aquosas e na ausência de ligantes, a oxidação do Co^{2+} a Co^{3+} é muito desfavorável ($E^\circ = 1,95 \text{ V}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$) [16]. Tal situação é invertida na presença de ligantes capazes de formar complexos com alto número de coordenação e cuja doação de elétrons cause grande perturbação nos orbitais d do centro metálico. Como exemplo, temos a amônia, capaz de formar o complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ com os íons Co^{2+} .

De acordo com a Teoria do Campo Ligante (TCL), os pares de elétrons dos ligantes podem ser tratados como cargas pontuais cujos campos elétricos causam um desdobramento (*splitting*) no nível de energia dos orbitais d do centro metálico [24]. Tal desdobramento pode ocorrer em diversas extensões e, para determinadas configurações eletrônicas, podemos distinguir duas situações (*Figura 1*).

A primeira, a dos complexos de *campo fraco* ou de *spin alto*, na qual o desdobramento é relativamente pequeno, e não há mudança no número de elétrons desemparelhados em relação ao íon livre. A segunda, a dos complexos de *campo forte* ou de *spin baixo*, quando a energia de desdobramento é suficientemente alta para que os elétrons preencham preferencialmente os níveis de menor energia, mesmo à custa de eventuais emparelhamentos.

Figura 1. Diagramas de energia demonstrando o desdobramento dos orbitais *d* de um metal de configuração d^7 (como o Co^{2+}) em ambiente octaédrico de acordo com a TCL, e a respectiva configuração eletrônica resultante para os casos de altos e baixos valores de Δ (diferença de energia entre orbitais).

Assim, temos que complexos de campo forte causam diminuição no potencial padrão do par $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, e favorecem a oxidação do Co^{2+} . A química de coordenação de complexos de Co^{3+} de spin baixo é vasta e amplamente conhecida, devido à grande estabilidade de tais espécies e de sua notável característica inerte, que significa que os ligantes dos complexos de Co^{3+} não são facilmente substituídos (*inerte* e *lável* são as duas características opostas relativas à cinética de substituição dos ligantes).

A glicina ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$), como um aminoácido, está sujeita aos seguintes equilíbrios em meio aquoso:

Como indicado pelos valores de pK_a acima, a glicina em meio aquoso se encontra predominantemente na forma “neutra” em ampla faixa de valores de pH. Quando na forma neutra, a glicina está na forma de *zwitterion* – composto que apresenta cargas opostas em diferentes átomos.

É comum representar a glicina de forma abreviada. A forma totalmente protonada é representada por “ H_2gly^{+} ”, a forma *zwitterion* por “ $\text{Hgly}^{\pm}$ ” e a forma totalmente desprotonada por “ gly^- ” (glicinato). O glicinato é um ligante bastante conhecido.

A glicina é um ligante bidentado, capaz de se coordenar ao centro metálico através dos grupos carboxila e amina – como acontece nos complexos com cobalto. Para tanto, a glicina deve estar na forma de glicinato, com carboxilato e amina desprotonada.

Temos, assim, três complexos de cobalto(II) com glicina: $[\text{Co}(\text{gly})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Co}(\text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Co}(\text{gly})_3]^-$, e que são favorecidos com aumento no pH da solução. Tais complexos apresentam alta labilidade (há troca de ligantes). A presença de 3 moléculas de glicina ao redor do Co^{2+} provoca maior desdobramento no nível de energia de seus orbitais d , em comparação com a água – trata-se de um complexo de campo forte e que diminui o potencial de redução do par $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ e do par $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$.

Figura 2. Estrutura do íon complexo $[\text{Co}(\text{gly})_3]^-$

1.4. A espectroscopia de absorção no infravermelho in-situ

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica capaz de extrair informações sobre a estrutura molecular de amostras, na medida em que se baseia na interação da matéria com a radiação eletromagnética na região do infravermelho. A energia da radiação (tipicamente de 400 a 4000 cm^{-1}) é capaz de promover uma molécula de um nível vibracional a outro de maior energia. A energia de excitação está diretamente relacionada com a estrutura da molécula e com o ambiente em que ela se encontra [25].

Em eletroquímica, a técnica de espectroscopia na região do infravermelho *in situ* tem sido desenvolvida desde o final da década de 1970. O principal problema enfrentado na

aplicação da técnica é a forte absorção da radiação infravermelha pela água, cuja consequência é a perda do sinal. Para contornar este problema, foi sugerida uma configuração na qual o eletrodo é colocado muito próximo de uma janela de infravermelho [26, 27]. Deste modo, há apenas uma camada muito fina de água ($\sim 10 \mu\text{m}$) no caminho da radiação, que pode ser absorvida e refletida na superfície do eletrodo, sem muitas perdas de intensidade. Desde então, esta técnica (IRRAS - *infrared reflection absorption spectroscopy*) tem sido bastante utilizada para extrair informações moleculares na região interfacial do eletrodo de trabalho durante experimentos eletroquímicos [28].

O estudo de espécies adsorvidas no eletrodo é possível, através do uso de radiação polarizada, com base na teoria da absorção-reflexão de radiação infravermelha em superfícies desenvolvida por Greenler [29]. A radiação polarizada *p* (paralela ao plano de incidência) tem seu campo elétrico mantido na região interfacial. A radiação polarizada *s* (paralela ao plano da superfície), por outro lado, tem seu campo elétrico praticamente anulado próximo da superfície. Deste modo, há possibilidade de se obter espectros apenas das espécies adsorvidas no eletrodo (subtraindo-se o “espectro *s*” do “espectro *p*”). Também se estabelece a regra de seleção de superfície, pela qual apenas os modos vibracionais que possuem componentes do momento de dipolo perpendicular à superfície serão ativos para a absorção.

Entretanto, o estudo da adsorção através de FTIRRAS não é trivial. Mesmo com uso de detectores resfriados por nitrogênio líquido, a espécie adsorvida precisa apresentar absorção relativamente intensa em seus modos vibracionais ativos. Além disso, a intensidade da absorção de radiação por espécies em solução na camada fina pode variar dependendo da polarização da luz [30], logo bastante cautela é necessária com o uso de luz polarizada na discriminação de bandas soluto/adsorbato.

A técnica de espectroscopia no infravermelho por reflexão/absorção tem sido utilizada para estudar a interface eletroquímica de muitos sistemas: oxidação ou redução de substâncias como alcoóis, ácidos carboxílicos, aldeídos, ureia, acompanhando seu consumo ou

identificando produtos de reação. A adsorção destas substâncias também pode ser estudada, assim como a de ânions como cianeto, tiocianato, sulfato, fosfato, etc [28].

Envolvendo a eletrodeposição de metais, a técnica de FTIRRAS foi utilizada no estudo da deposição de Au e Ag a partir de banhos de cianeto [31]. Com uso da técnica espectroscópica acoplada a dados eletroquímicos, os autores conseguiram identificar três complexos metal-cianeto que participavam do processo de deposição, e compreender a cinética observada.

Atualmente, a espectroscopia de absorção no infravermelho *in situ* também pode se apresentar em formas mais complexas, como PM-FTIRRAS (*PM = polarization modulation*), na qual a radiação infravermelha é polarizada automaticamente e em alta frequência com uso de moduladores fotoelásticos [30]. A outra técnica disponível é ATR-IRAS (*attenuated total reflectance – infrared absorption spectroscopy*), na qual o eletrodo de trabalho é uma camada metálica submicrométrica depositada (via *sputtering*, *electroless*, etc) sobre um cristal hemisférico/prismático transparente a infravermelho (ZnSe, Si). A radiação é então refletida *internamente* no cristal (ATR). Esta configuração tem a vantagem de eliminar a necessidade da configuração de camada fina, mas a montagem óptica e eletroquímica é mais complicada e custosa [32].

1.5. Organização da Tese

A tese está dividida em seis capítulos. A motivação para os estudos e uma contextualização geral são apresentadas na Introdução (este capítulo). O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica mais detalhada de tópicos selecionados. Um entendimento dos efeitos da glicina na cinética de deposição do cobalto deve passar por um entendimento inicial da deposição na ausência de glicina. Como os estudos dos mecanismos

da eletrodeposição do cobalto são bastante diversos, optou-se por destaca-los no segundo capítulo. Os estudos envolvendo a eletrodeposição de ligas de cobalto com uso de glicina também foram revisados, pois além de contextualizarem a presente investigação, fornecem uma perspectiva geral do papel da glicina na obtenção das ligas. Dadas todas as informações expostas, o objetivo geral das investigações é apresentado no terceiro capítulo, bem como as estratégias utilizadas. O quarto capítulo trata em detalhes os materiais e métodos utilizados. O quinto capítulo, Resultados e Discussões, inicia-se com uma visão geral da química de soluções cobalto-glicina. Em seguida, apresenta uma análise dos experimentos eletroquímicos e depósitos de Co obtidos na presença e ausência de glicina, dos experimentos espectroeletroquímicos e, por fim, dos experimentos de medição do pH na região interfacial. As conclusões do estudo são apresentadas no sexto capítulo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Cinética e aspectos básicos da eletrodeposição de Cobalto em eletrodos sólidos

A literatura envolvendo a eletrodeposição do cobalto é muito vasta. A seguir são mencionados apenas estudos que discutiram aspectos mais básicos da eletrodeposição de cobalto, seja através de tentativa de elucidação de etapas elementares da reação eletroquímica, ou identificação de espécies químicas presentes na interface. Os estudos mencionados nesta seção seguem de modo aproximado a ordem cronológica.

Os primeiros estudos mais detalhados, tentando compreender o mecanismo da eletrodeposição do cobalto em eletrodo sólido foram realizados por Heusler [33, 34]. Foram utilizadas soluções contendo perclorato como o único ânion, de modo a evitar efeitos de associação iônica ou adsorção específica. Cobalto recém-eletrodepositado foi utilizado como eletrodo de trabalho. Curvas de polarização *anódicas* em estado estacionário foram obtidas em soluções *ácidas* (para evitar passivação, pH 1,0 a 3,3), e inclinações de Tafel* (b_a) com 29 (± 3) mV foram obtidas. A ordem de reação em relação ao íon hidróxido foi determinada em 2,0 ($\pm 0,3$). Das curvas de polarização *catódicas* (eletrodeposição) em estado estacionário obteve-se $b_c = 26$ (± 4) mV, e ordem de reação em relação ao Co^{2+} ao redor de 2. É importante destacar que as curvas catódicas foram obtidas em pH elevado (6,3-7,4), próximo do início da precipitação de $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$. Tal escolha foi feita para suprimir a ocorrência da reação paralela de desprendimento de hidrogênio (RDH), cuja ocorrência tornaria a análise mais complicada e passível de maiores erros. Heusler comenta que dados *quantitativos* sobre a influência do pH na eletrodeposição do Co são difíceis de se obter devido a ocorrência da RDH, que pode

* As “inclinações de Tafel” (*Tafel slopes*) são os coeficientes angulares (b) da Equação de Tafel, que relaciona o sobrepotencial com o logaritmo da corrente (ou densidade de corrente): $\eta = a \pm b \log j$. Se admitirmos que o mecanismo eletroquímico possui etapas de transferência de carga com velocidades descritas por equações do tipo $j = nFkC_0e^{n\beta FE/RT}$, e que uma delas é a etapa determinante de velocidade, podemos utilizar as inclinações de Tafel para obter informações sobre o mecanismo da reação eletroquímica. O valor da inclinação de Tafel (b) relaciona-se com o coeficiente de transferência (α) através de $b = 2,3RT/\alpha F$. O valor de α é um dado experimental que não necessariamente corresponde ao coeficiente de simetria (β) de uma etapa elementar de transferência de carga (para maiores detalhes, cf. [98])

alterar significativamente o pH na interface. Utilizando-se do argumento que o potencial de equilíbrio para a reação de deposição/dissolução do cobalto não pode variar com o pH, e admitindo que o mecanismo de dissolução não se altera em função do pH, a ordem de reação para o íon hidróxido na eletrodeposição do Co também deve ser 2.

Estas, entre algumas outras observações experimentais estão de acordo com o seguinte mecanismo proposto:

Deposição:

Dissolução:

Conversão dos catalisadores:

A etapa determinante de velocidade (EDV) do mecanismo proposto para a eletrodeposição é a transferência de dois elétrons, a partir da espécie $CoOH^+$ em solução, com catálise via uma espécie $CoOH_{ads}$ (com baixo grau de cobertura). A oxidação segue um mecanismo análogo, no qual o catalisador é OH_{ads} . Para o autor, o catalisador pode ser identificado como uma posição de canto na superfície do cobalto metálico (K) onde, para o processo anódico, ocorre adsorção de hidroxila (K-OH) e, para o processo catódico, adsorção de hidroxila ligada a cobalto proveniente da solução (K-OH-Co).

Cabe notar que Heusler também obteve resultados semelhantes para a eletrodeposição de níquel a partir de banhos de perclorato, propondo o mesmo mecanismo [35]. Resultados diferentes foram obtidos por outros investigadores da deposição/dissolução do níquel, que advogavam por mecanismo com duas etapas monoelétrônicas [36, 37].

No mesmo período, Kravtsov e Lokshtanova [38] realizaram experimentos em soluções de CoSO_4 contendo H_3BO_3 , entre pH 3,5 e 4,2, em eletrodo de Co eletrodepositado. Foram obtidos os valores $b_c = 114 (\pm 7) \text{ mV}$ e $b_a = 40 (\pm 3) \text{ mV}$ para as curvas E vs. log I em estado estacionário. Estes valores são consistentes com um mecanismo de duas etapas:

Os autores também verificaram favorecimento da eletrodeposição do Co com aumento do pH da solução, provavelmente associado à participação da espécie CoOH^+ .

Iofa e Pao-Ming [39] investigaram o mecanismo da dissolução anódica do cobalto em soluções ácidas de sulfato (H_2SO_4 e Na_2SO_4). Como apontado por Heusler [33], os autores observaram que para valores de $\text{pH} > 3,1$, ocorre a passivação do eletrodo durante polarização anódica. Os resultados experimentais forneceram $b_a = 26 \text{ mV}$ e segunda ordem em relação a atividade do íon hidróxido. Os autores propõem o mesmo mecanismo de Heusler (Eq. 3-7), no qual há ação catalítica de íons hidróxido adsorvidos na superfície do metal. Para explicar como íons OH^- podem estar adsorvidos em soluções ácidas, sugerem que, na superfície eletroquímica, o equilíbrio de auto-ionização da água se desloca no sentido da formação dos íons H^+ e OH^- .

Outro estudo detalhado foi conduzido por Simonova e Rotinyan [40], em soluções de CoSO_4 a 55°C . Os autores obtiveram curvas de polarização catódica parciais para o cobalto, em grande faixa de pH (0,5 a 5,7), descontando a corrente associada à RDH via análise de eficiência de corrente. Os resultados se mostraram dependentes do pH.

(i). Para $\text{pH} < 2,5$, foram obtidos $b_c = 85 \text{ mV}$ e primeira ordem em relação à concentração de Co^{2+} . Não há influência do pH. Logo, para meio ácido, os autores propuseram um mecanismo de redução do cobalto envolvendo única etapa com transferência de dois elétrons (implicando coeficiente de simetria $\beta = 0,38$):

(ii). Para $pH > 2,5$ (mas antes da formação de hidróxidos) há mais de uma seção linear nas curvas de polarização, com inclinações de Tafel baixas em baixos sobrepotenciais, e inclinações altas em altos sobrepotenciais (e que aumentam com o pH). Em altos sobrepotenciais, os autores consideram que com aumento do pH, a passagem de $b_c = 85mV$ ($\alpha = 0,77$) em pH 2,5, para $150mV$ ($\alpha = 0,43$) em pH 3,9, indica mudança de mecanismo, com a EDV mudando da *Eq. 10* para a *Eq. 11*:

Que segue com:

Em baixos sobrepotenciais, $b_c = 26 mV$ ($\alpha = 2,5$), com segunda ordem em relação à concentração de Co^{2+} e primeira ordem em relação a OH^{-} . Os autores consideram que, com a superfície do eletrodo com carga mais positiva, a espécie $CoOH^{+}$ em solução tem aproximação facilitada e a transferência do primeiro elétron (*Eq. 11*) deixa de ser a EDV, e a etapa subsequente do mecanismo pode ser representado pela (*Eq. 13*):

Ao invés de uma etapa envolvendo três elétrons, o mecanismo também pode ser desmembrado em etapas elementares monoelétrônicas, respeitando as ordens de reação e o valor da inclinação de Tafel, embora não haja dados experimentais suficientes para determinar as etapas elementares em detalhes:

(iii). Para valores de pH onde há formação de hidróxidos na solução, os autores observaram os mesmos resultados expostos acima (baixos sobrepotenciais), embora as curvas polarização não tenham se alterado com o pH (ordem zero em relação ao hidróxido). Nenhuma explicação é oferecida para este último resultado.

Utilizando técnica de impedância eletroquímica, Epelboin e Wiart [41] estudaram a eletrodeposição de cobalto e níquel em eletrodo disco rotatório, partindo de banhos de Watts (CoSO_4 , CoCl_2 e H_3BO_3) a 50°C e pH 4,2. Os autores iniciam com exposição e análise dos mecanismos propostos por Heusler (*Eq. 3-4*) [34] e por Simonova e Rotinyan (*Eq. 11 e 13*) [40], com o primeiro mecanismo correspondendo a uma impedância faradaica de caráter indutivo independentemente do potencial, e o segundo podendo mudar de indutivo para capacitivo, dependendo do potencial. Os dados obtidos para a eletrodeposição do cobalto mostraram que, para uma faixa de baixos sobrepotenciais, a impedância apresenta um caráter indutivo em baixas frequências. Quando determinado sobrepotencial é excedido, a impedância torna-se capacitiva em todas as frequências, contrariando o esquema proposto por Heusler. As curvas E vs. $\log I$ não apresentaram comportamento linear para a eletrodeposição do Co, e análise mais detalhada não foi possível. Por outro lado, os dados obtidos para a eletrodeposição do níquel mostraram-se de acordo com o mecanismo proposto por Simonova e Rotinyan, onde não há presença de espécie catalisadora (o intermediário NiOH_{ads} é consumido).

Em um trabalho mencionando vários aspectos relacionados à eletrodeposição de cobalto a partir de banhos de cloreto, Scoyer e Winand [42] obtiveram parâmetros cinéticos das curvas de polarização em estado estacionário para pH 1,0 a 4,5 (com eficiência de corrente calculada gravimetricamente). Alterações bruscas foram observadas entre pH 3 e 4. Os autores obtiveram inclinações de Tafel com grande dispersão de valores (44 a 92 mV), e consideram que para a reação de eletrodeposição do Co, além do sobrepotencial de transferência de carga, se fazem presentes outros sobrepotenciais, como cristalização e reação.

Cui et al. [43] realizaram estudos envolvendo a eletrodeposição de cobalto sobre substrato de níquel, partindo de solução de CoCl_2 . Utilizando a corrente registrada na varredura reversa ($dE/dt > 0$) dos experimentos de voltametria cíclica a 5 mV/s , com características de um estado “quasi-estacionário”, os autores obtiveram $b_c = 29 \text{ mV}$. Com este resultado, o mecanismo de Heusler foi apoiado. Os autores confirmaram que o “platô” de corrente corresponderia ao limite por transporte de massa através de medidas com eletrodo disco rotativo.

Bertazzoli e Sousa [44] estudaram a eletrodeposição de Co em substrato de carbono vítreo, partindo de soluções contendo CoSO_4 e H_3BO_3 . Curvas de Tafel derivadas de medidas de varredura linear de potenciais realizadas a 5 mV s^{-1} forneceram $b_c = 120 \text{ mV}$ e $b_a = 58 \text{ mV}$, para solução com pH 6 (e eletrodo previamente recoberto com Co). O primeiro valor indica que a reação de eletrodeposição prossegue com EDV correspondendo à primeira transferência de carga (esquema dado por *Eq. 8 e 9*). Entretanto, o valor de b_a não corresponde ao esperado para este mecanismo. Os autores consideram que a dissolução de fase rica em hidrogênio pode ser responsável pela alteração em b_a . Um valor de $b_c = 124 \text{ mV}$ também foi obtido através de análise do comportamento I vs t em saltos de potencial, de acordo com modelo de nucleação progressiva e crescimento de Co controlado por transferência de carga.

Eletrodepósitos de Co obtidos a partir de banhos de sulfamato (H_2NSO_3^-) foram estudados por Vincenzo e Cavallotti [45]. Parâmetros cinéticos foram obtidos através de pulsos galvanostáticos durante crescimento do depósito em estado estacionário (substrato inicial de latão). Em meio ácido (pH 1,8 a 3,0), os valores de b_c são próximos de 120 mV . Os valores de b_c diminuem abruptamente em pH 3,0, estabilizando-se em 70 mV para maiores valores de pH (pH 3,5 a 6,0). Os autores conseguem correlacionar mudanças na estrutura e morfologia dos depósitos com mudanças nos parâmetros cinéticos. Em meio ácido, a reação de desprendimento de hidrogênio é dominante, e o depósito possui mais defeitos estruturais. Para

pH 3,5-6,0, os autores consideram que a mudança no parâmetro cinético está relacionada a diminuição da RDH e possível adsorção de intermediários hidrolisados.

Kongstein et al. [46] estudaram a eletrodeposição de cobalto em meio de cloreto em eletrodos de platina recobertos de Co (60°C, entre pH 1,08 e 4,37). Um estudo de eficiência de corrente demonstrou que há maior eficiência em valores de pH mais elevados. Descontando-se a corrente relacionada à RDH, foram obtidas curvas de Tafel. Entre pH 1,08 a 2,08, obteve-se $b_c = 67$ mV, sem alterações na densidade de corrente de troca calculada, indicando que a reação deve seguir um mecanismo independente do pH. Para pH 4,37, obteve-se $b_c = 33$ mV, e verificou-se que a redução do Co^{2+} é favorecida cineticamente com aumento no pH da solução. Os autores consideram que a alteração do mecanismo em pH mais elevado deve estar relacionada com mudança da espécie eletroativa de Co^{2+} para CoOH^+ , com a redução da espécie hidroxilada seguindo etapas mais favoráveis.

Uma vez que a eletrodeposição de metais tem como consequência aumento da massa do eletrodo, o uso da microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) é interessante, seja para cálculos envolvendo a eficiência de corrente, ou também na detecção de possíveis espécies adsorvidas ou incorporadas ao depósito.

Jeffrey et al. [47], utilizando microbalança de cristal de quartzo eletroquímica rotativa (ouro como substrato), demonstraram que a reação de redução do Co^{2+} é cineticamente favorecida com aumento no pH. A eficiência de corrente também melhora com aumento no pH. Os autores utilizaram banho eletrolítico contendo CoSO_4 , hidrogenoftalato de potássio e valores de pH entre 3 e 4. Considerando que a única reação capaz de alterar a massa do eletrodo é redução de Co^{2+} para Co, foram obtidas curvas de polarização (a 60°C) que mostraram inclinações de Tafel dependentes da concentração de Co^{2+} em solução. Para $[\text{Co}^{2+}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $b_c = 125$ mV ($\alpha = 0,53$). Para $[\text{Co}^{2+}] = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $b_c = 60$ mV ($\alpha = 1,1$). Os autores sugerem que a eletrodeposição segue um mecanismo análogo ao proposto por Bockris *et al.* [48] para a redução do Fe^{2+} :

Para os autores, a variação no valor de b_c indica mudança da EDV da Eq. 18 para a Eq. 19 com aumento na concentração de Co^{2+} .

Matsushima et al. [49] investigaram a eletrodeposição de cobalto a partir de banhos de sulfato, em pH 3,33 e 4,10, utilizando MECQ (substrato de platina) durante experimentos de voltametria cíclica (10 mV/s). Em pH 3,33, os valores de M/z^* obtidos durante a deposição e dissolução de Co foram muito próximos do valor esperado para a reação direta (Co^{2+} em solução para Co metálico, Eq.10). Por outro lado, em pH 4,10, nos estágios iniciais da eletrodeposição do Co (Pt como superfície inicial) os valores M/z se aproximaram do esperado para a formação de $Co(OH)_2(s)$ devido a redução de água (admitindo-se que todo OH^- gera $Co(OH)_2$):

Com o prosseguimento da eletrodeposição, os valores M/z retornaram ao esperado para a reação direta (sem deposição de hidróxidos sobre o eletrodo). Também foi observado que, para pH 3,33, a variação de massa é reversível durante a voltametria cíclica, ou seja, todo o Co depositado é dissolvido em potenciais suficientemente positivos. O mesmo não foi observado em pH 4,10 (o depósito não se dissolve totalmente).

Em outro estudo utilizando MECQ acoplada a voltametria cíclica (20 mV/s, substrato de ouro, meio de sulfato), Lafouresse *et al.* [50] observaram que, para pH 3,1, os valores M/z durante a eletrodeposição de Co são substancialmente menores do que o esperado considerando apenas a Eq.10. Entretanto, os valores estão de acordo quando se considera a

* Os valores M/z são obtidos combinando-se a equação de Sauerbrey com a Lei de Faraday. Uma relação possível é $\Delta f = -(KM/Fz)Q$, onde Δf é variação na frequência do cristal, K é coeficiente de massa experimental, M é a massa molar, F a constante de Faraday, z o número de elétrons e Q a carga consumida na reação. Deste modo, valores de M/z podem ser obtidos de inclinações de curvas Δf vs. Q , e fornecem informações sobre a natureza das reações eletroquímicas que causam alterações de massa sobre o eletrodo.

eficiência de corrente calculada por via eletroquímica (~78%). Deste modo, apenas Co metálico se deposita sobre o cátodo, e sua dissolução em potenciais positivos foi completa. Em pH 5,75, entretanto, no início do processo de eletrodeposição se observam valores de M/z compatíveis com a formação de $\text{Co(OH)}_2(s)$ (Eq. 20 e 21), que em seguida retornam ao esperado para formação de Co via Co^{2+} . A dissolução em pH 5,75 também não foi completa, com aparente passivação do eletrodo.

Vazquez-Arenas e Pritzker estudaram a eletrodeposição de Co utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica [51]. Os experimentos foram realizados em solução de sulfato e ácido bórico, com pH 3, numa região de baixos sobrepotenciais. Um modelo físico-químico foi elaborado e seus diversos parâmetros cinéticos foram ajustados de acordo com os resultados de impedância (obtidos durante a eletrodeposição em estado estacionário em eletrodo de disco rotativo). Na construção do modelo, os autores admitiram que (i) a redução do Co^{2+} ocorre em duas etapas de transferência de carga, com intermediário monovalente adsorvido, (ii) a RDH procede de acordo com um mecanismo do tipo Volmer-Tafel (combinação química de H_{ads}), com H_{ads} bloqueando a redução do Co^{2+} , (iii) o ácido bórico pode se adsorver no eletrodo, bloqueando a formação de H_{ads} , mas não a de Co^+_{ads} . Através de análise de sensibilidade dos parâmetros, verificou-se que a cinética da eletrodeposição de Co deve ser controlada pela primeira etapa (Eq. 8), com coeficiente de simetria bastante baixo ($\beta_1 < 0,2$). O grau de recobrimento para a espécie Co^+_{ads} foi baixo ($\theta < 10^{-3}$), bem como para o ácido bórico, que não deve afetar a reação nas condições utilizadas. O mesmo estudo também foi aplicado em maiores sobrepotenciais [52], com adição de reações homogêneas envolvendo ácido bórico ao modelo e possibilidade de RDH via H_2O . Os resultados foram similares, desta vez com ($\beta_1 \sim 0,3$). Ao menos até -0,95 V (vs. EPH), verificou-se que a RDH ocorre via H^+ , com a redução de H_2O sendo pouco significativa.

Ainda que se pese a variedade de condições possíveis de estudo da eletrodeposição do Co (e a dificuldade do experimentador em controlá-las eficientemente), o número de resultados diversos reflete a complexidade do processo de eletrodeposição, e a dificuldade de extração de mecanismos com o uso de modelos simples. A cinética de eletrodeposição relaciona-se com diversos fatores como o estado da superfície, presença de defeitos, adsorbatos, etc.

Em situações de cinética controlada por transferência de carga, a relação corrente/sobrepotencial para eletrodeposição dos metais geralmente segue a equação de Tafel. Entretanto, pode-se argumentar que, diferente das reações de transferência de elétrons de esfera externa, uma descrição cinética elementar do processo de transformação dos átomos carregados na solução em átomos neutralizados na superfície metálica é mais difícil, dada a sua maior complexidade [53].

Em uma reação envolvendo a transferência de elétrons de esfera externa (sem formação de ligação química entre doador-receptor), por exemplo, a redução do ferricianeto, a espécie química é transportada até o plano externo de Helmholtz, onde ocorre a transferência de elétrons (tunelamento), quando a espécie estiver em uma configuração de estado de transição. Teoria cinéticas gerais podem ser formuladas e embasam a obtenção dos mecanismos eletroquímicos por meio da relação corrente-potencial [54].

Para a deposição eletroquímica de metais, por outro lado, há várias etapas adicionais envolvidas, em diferentes escalas de tempo: perda de ligantes, adsorção, difusão superficial, transferência de elétrons. Em que momento ocorre a transferência de elétrons, se cátions metálicos com carga definida podem se adsorver sobre o metal, e qual o sobrepotencial efetivo no plano interno de Helmholtz são algumas questões que podem ser levantadas [55], e que recentemente têm sido estudadas por via teórica [56].

2.2. Eletrodeposição de ligas de cobalto a partir de soluções contendo glicina

Dentre os diversos estudos relativos à eletrodeposição de ligas de Co, um número significativo utilizou a glicina como componente importante nos banhos eletrolíticos. A maioria destes trabalhos não fez considerações detalhadas sobre os efeitos da glicina (além de sua função óbvia como complexante). Na revisão a seguir, um maior destaque é dado para os estudos que levantaram mais discussões relativas à glicina, ou que apresentaram resultados que se relacionam mais diretamente com a sua presença em solução.

Em conjunto com outros aditivos, a glicina foi utilizada na eletrodeposição de filmes finos de ligas magnéticas moles de CoFeB sem stress [12], e ligas de CoPt de elevada anisotropia magnética sem necessidade de tratamento térmico [13, 17], que também apresentaram alta coercividade [14].

Partindo de banhos contendo apenas sais metálicos e glicina, foram obtidas ligas CoCu de alta qualidade (banho com pH 9) [20], e também ligas magnéticas CoPd [57]. Neste último estudo, observou-se que a composição do depósito e eficiência de corrente foram as mesmas na faixa de pH 6 a 9.

Filmes ZnCo aderentes e brilhantes foram obtidos de banhos levemente alcalinos contendo glicina (pH 10) [21]. Como esperado para ZnCo, verificou-se codeposição anômala, com a deposição do Co (metal mais nobre) sendo bastante inibida. Os autores sugerem que o mecanismo de supressão por hidróxidos deve ocorrer, ou seja, formação de camada de hidróxido de zinco na superfície do eletrodo, inibindo a deposição do cobalto. Ortiz-Aparicio et al. [58] realizaram um estudo termodinâmico mais detalhado no mesmo sistema, sugerindo também a ocorrência de supressão por hidróxido de zinco, apesar dos dados termodinâmicos mostrarem que a precipitação de Zn(OH)_2 deve ocorrer pouco antes de Co(OH)_2 nos banhos contendo glicina utilizados, e que situações de baixos sobrepotenciais, nas quais a RDH deveria ser menos intensa, podem produzir depósitos ainda mais ricos em Zn.

Em um estudo comparativo [23], filmes finos magnéticos de ligas CoNiMo, eletrodepositadas a partir de banhos contendo glicina, apresentam melhores resultados do que os filmes obtidos com uso de citrato como aditivo. Com uso de citrato, em $\text{pH} < 4$ a RDH é muito intensa e há baixa eficiência de corrente, com os depósitos apresentando rachaduras e elevada rugosidade. Um aumento no pH da solução, por outro lado, provoca incorporação excessiva de Mo na liga, causando efeitos indesejáveis nas propriedades magnéticas. O uso de glicina propiciou depósitos mais uniformes e maiores eficiências de corrente.

Esteves *et al.* [59] estudaram a eletrodeposição de ligas CoNiMo a partir de banhos contendo diferentes concentrações de glicina (0,16 a 0,6 mol L⁻¹, pH 7). Com aumento na densidade de corrente ou diminuição na concentração de glicina, verificou-se aumento na porcentagem de Ni no filme depositado. A razão percentual Co/Ni no depósito foi sempre maior que a razão em solução, configurando a codeposição anômala. Os autores propõem uma explicação para o fato partindo da ideia de que a redução dos metais ocorre em duas etapas, com formação de intermediário monovalente adsorvido. A codeposição anômala deve ocorrer devido a maior adsorção de espécies Co⁺, que inibem o processo de redução do Ni. Se a formação de espécies Co-Gly favorecer a reação de adsorção, então a deposição de Ni será prejudicada. Os autores também explicitam que a glicina forma complexos mais estáveis com Ni (dificultando sua redução), mas sua ligação com Co²⁺ ocorre mais rapidamente [60], favorecendo a predominância de complexos cobalto-glicina na interface.

A obtenção de ligas CoSm a partir de banho contendo glicina foi reportada [61]. Dados obtidos por EDS (espectroscopia de raios X por dispersão de energia) mostram que a quantidade relativa de Sm nos depósitos pode ultrapassar 20%. Ligas CoSm são muito importantes, dadas as suas ótimas propriedades magnéticas (elevada coercividade e temperatura de Curie). O par Sm³⁺/Sm⁰ possui um potencial padrão muito negativo ($E^\circ = -2,30$ V [16]), logo a eletrodeposição de Sm a partir de soluções aquosas é difícil. Os autores propõem uma explicação para a codeposição induzida com base na formação de complexos

heteronucleares cobalto-samário-glicina [22]. Um estudo subsequente, praticamente nas mesmas condições, confirmou a possibilidade de obtenção de porcentagens elevadas de Sm nos eletrodepósitos, entretanto, a contaminação por oxigênio mostrou-se igualmente elevada [62].

Ítrio, outro metal terra-rara, foi incorporado a eletrodepósitos de Co a partir de soluções aquosas contendo glicina [63]. Neste estudo, os autores não reportam a obtenção de ligas CoY, mas sim a incorporação de óxidos/hidróxidos de ítrio numa matriz de cobalto metálico, formando um compósito de interesse. São observadas alterações estruturais mesmo em baixas porcentagens de ítrio, com aumento significativo na dureza. Segundo os autores, glicina foi utilizada devido a suas propriedades como tampão e também por favorecer a co-deposição de metais do grupo do Fe com metais terras-raras.

O interesse na obtenção de ligas contendo metais terras-raras foi uma das justificativas dadas por Ergeneman et al. para o uso de glicina (em conjunto com ácido bórico e sacarina) na eletrodeposição de ligas magnéticas de CoNi [15]. Sua função como tampão também foi mencionada. Os estudos foram realizados em meio ácido (pH 2 a 5, 55°C). Verificou-se que um aumento na concentração de glicina deslocou a deposição da liga para maiores sobrepotenciais. A composição dos depósitos variou em função do pH, com ligas com maior porcentagem de Co sendo obtidas em pH 2 e 5 do que em pH 3,5. Para explicar este resultado, os autores consideram que com valores de pH interfacial maiores, a formação e adsorção de CoOH^+ é favorecida, inibindo a deposição de Ni. Entretanto, isto implicaria que soluções com pH 2 podem atingir pH interfacial maior do que soluções com pH 3,5. De modo geral, a presença de glicina resultou em depósitos mais aderentes, diferentes microestruturas, com menores coercividades.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a determinação da influência da glicina no mecanismo de eletrodeposição do cobalto.

3.2. Direcionamento dos Estudos

Dada a complexidade dos processos de eletrodeposição de metais como o cobalto, tentou-se abordar o problema por diferentes meios, com experimentos eletroquímicos acoplados a outras técnicas de análise *in situ*. Os seguintes estudos foram perseguidos:

- Caracterização eletroquímica da eletrodeposição/dissolução do cobalto em função de parâmetros como concentração de glicina e pH da solução. As relações corrente/potencial obtidas formam a base para a compreensão dos mecanismos envolvidos na eletrodeposição.
- Identificação das espécies de glicina na região interfacial durante a eletrodeposição, utilizando espectroscopia de absorção no infravermelho. A glicina é uma molécula com diversos modos vibracionais ativos no infravermelho, e os espectros podem fornecer evidência direta da presença de uma ou outra espécie.
- Medição do pH da região interfacial em soluções com e sem glicina durante a eletrodeposição. A reação de desprendimento de hidrogênio ocorre em maior ou menor grau junto à eletrodeposição de cobalto, elevando o pH interfacial. O comportamento do valor do pH durante a eletrodeposição pode sugerir a formação ou não de hidróxidos, complexos, etc.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Estudos eletroquímicos

Os cálculos de especiação química foram realizados via software *Hydra/Medusa* [64].

As constantes de estabilidade utilizadas correspondem à força iônica 1,0, e foram retiradas de base de dados do NIST [65].

Tabela 1. Constantes de estabilidade (K') dos equilíbrios significantes no sistema em estudo, utilizadas para os cálculos. A constante de equilíbrio termodinâmica (K) para força iônica zero também é mostrada, para comparação. Dados obtidos de [65].

Equilíbrio Químico	$\log K' (I = 1)$	$\log K (I = 0)$
$Co^{2+} + gly^- \rightleftharpoons Co(gly)^+$	4,51	5,07
$Co^{2+} + 2 gly^- \rightleftharpoons Co(gly)_2$	8,26	9,07
$Co^{2+} + 3 gly^- \rightleftharpoons Co(gly)_3^-$	10,59	11,6
$Co^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CoSO_4(aq)$	0,7	2,3
$Co^{2+} + H_2O + gly^- \rightleftharpoons H^+ + Co(gly)OH$	-5,54	-5,02
$Co^{2+} + 2 H_2O \rightleftharpoons 2 H^+ + Co(OH)_2(s)$	-13,5	-13,1
$Co^{2+} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Co(OH)^+(aq)$	-9,8	-9,7
$Co^{2+} + 2 H_2O \rightleftharpoons 2 H^+ + Co(OH)_2(aq)$	-18,8	-18,9
$Co^{2+} + 3 H_2O \rightleftharpoons 3 H^+ + Co(OH)_3^-(aq)$	-31,5	-31,5
$H^+ + gly^- \rightleftharpoons Hgly$	9,66	9,78
$2 H^+ + gly^- \rightleftharpoons H_2gly^+$	12,1	12,13
$H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HSO_4^-$	1,08	1,99
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	-13,9	-14,0

As soluções de trabalho foram preparadas através de diluição de soluções estoque 1,00 mol L⁻¹. Estas foram preparadas através de dissolução dos sais de CoSO₄ · 7 H₂O (Sigma-Aldrich), Na₂SO₄ (Sigma-Aldrich) e de glicina (Sigma), todos com pureza > 99%. O pH das soluções foi ajustado com adição de soluções diluídas de NaOH ou H₂SO₄ (Aldrich). Utilizou-se água deionizada ultrapura 18 MΩ cm (Millipore Direct-Q). As soluções com pH > 6 foram preparadas no mesmo dia de seu uso, e sempre que possível mantidas sob N₂, para evitar a oxidação do Co²⁺.

Os experimentos eletroquímicos foram conduzidos em temperatura ambiente, com solução quiescente. Uma rede de Pt foi utilizada como contra-eletródo. O eletródo de referência utilizado foi Ag/AgCl (KCl 3M), e todos os potenciais reportados são em relação a esta referência. Um capilar de Luggin foi utilizado para evitar contaminação por íons cloreto do eletródo de referência. Todos os experimentos foram realizados em soluções previamente desoxigenadas com N₂.

Discos de ouro (diâmetro 2 mm) e carbono vítreo (diâmetro 3 mm) foram utilizados como eletrodos de trabalho. Antes dos experimentos, os eletrodos foram polidos com suspensão de alumina 0,05 µm (Arotec). Após o polimento, os eletrodos foram lavados com água deionizada e colocados em banho de ultrassom por 10 minutos.

Chapas de latão foram utilizadas como substrato na eletrodeposição de filmes de Co. Utilizou-se fita isolante (PET, PanTech nº13) como máscara para exposição de área de 0,64 cm². Antes de ser inserido na solução, o eletródo foi lavado com etanol, água, solução H₂SO₄ 10% para remoção de óxidos e novamente com água. O substrato foi posicionado paralelamente à rede de platina. A carga de deposição foi mantida constante em 11 C/cm² (espessura 3,8 µm para 100% de eficiência e densidade 8,9 g cm⁻³). A eletrodeposição foi feita em duplicata. Atenção especial foi dedicada às soluções que não continham glicina, pois pequenos ajustes de pH foram necessários entre experimentos.

O controle dos parâmetros eletroquímicos foi feito utilizando-se potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N. Correção da queda ôhmica (aproximadamente 20 Ω) foi feita pelo equipamento. A análise morfológica dos depósitos de cobalto obtidos foi realizada em microscópio eletrônico de varredura Jeol NeoScope JCM-5000 ou Jeol JSM 7401F.

4.2. Estudos Espectroeletróquímicos – FTIR in-situ

Montagem do Sistema - Um espectrômetro FT-IR adaptado para ensaios espectroeletróquímicos, utilizando reflexão do feixe infravermelho diretamente no eletrodo de trabalho foi montado. Como se trata de uma modificação bastante específica, não há sistemas disponíveis comercialmente.

Ao compartimento de amostras do espectrômetro, uma estrutura construída com chapas de acrílico (espessura 5 mm) foi firmemente parafusada. Cortes de alta precisão nas chapas foram realizados, pois é muito importante que as suas partes sejam parafusadas firmemente para evitar oscilações. Esta estrutura suporta duas montagens cinemáticas para os espelhos, e a base da célula eletroquímica.

Figura 3. Compartimento de amostras do espectrômetro durante montagem. São visualizados estrutura de acrílico, espelhos de prata e as montagens cinemáticas.

Dois espelhos planos de prata ($\lambda/10$ @633 nm, $d = 50,8$ mm, protegido com SiO_2 , Thorlabs) foram utilizados para refletir o feixe infravermelho. Os espelhos foram montados sobre montagens cinemáticas, permitindo ajuste fino de sua inclinação em relação a dois eixos.

A célula eletroquímica foi feita sob encomenda, e em sua parte inferior há uma abertura na qual uma janela de CaF_2 (espessura 2 mm) é fixada (*Figura 4*).

Figura 4. Célula espectroeletroquímica utilizada nos experimentos. Em sua parte inferior, um cristal plano transparente à radiação infravermelha é afixado. O eletrodo de trabalho é introduzido na parte superior da célula, e pressiona a janela. A figura mostra ZnSe (cor amarela).

Figura 5. Ilustração da técnica FTIR *in situ* utilizada nos experimentos. A radiação infravermelha, ao entrar no compartimento de amostras, é refletida por um espelho, atravessa a janela de CaF_2 e a camada micrométrica de solução, e é refletida na superfície do eletrodo de ouro. Em seguida a radiação é guiada para fora do compartimento de amostras com auxílio de outro espelho, até o detector. A refração existente nas interfaces ar- CaF_2 e CaF_2 -solução não é mostrada.

Para maximizar a quantidade de radiação que atinge o detector, foram realizados diversos ajustes: ângulos e espaçamento dos espelhos, posicionamento no plano horizontal e altura da célula eletroquímica. Ao final dos ajustes, os vãos existentes entre a tampa do compartimento de amostras e a estrutura de acrílico foram preenchidos com plástico-espuma, de modo que o interior do espectrômetro ficasse isolado da atmosfera exterior, garantindo

uma purga eficiente durante o uso (CO_2 e $\text{H}_2\text{O(g)}$ absorvem radiação IV, e mínimas flutuações em suas concentrações são detectadas pelo sistema, alterando o espectro de absorção).

A *Figura 5* sumariza a configuração experimental utilizada. O feixe infravermelho é refletido pelo espelho de prata e atinge a janela (não o eletrodo) com um ângulo de incidência de aproximadamente 50° . A janela (CaF_2) está posicionada a poucos milímetros de distância do foco do feixe infravermelho. Após atravessar a janela e a camada micrométrica de solução, a radiação é refletida na superfície do eletrodo.

Detalhes Experimentais – Para aquisição *in situ* dos espectros de absorção na região do infravermelho, um espectrômetro FT-IR Nicolet 6700 equipado com detector MCT/B foi utilizado. Fluxo de N_2 foi utilizado como purga do espectrômetro.

Os espectros foram obtidos a partir de acúmulo de 32 interferogramas, com resolução de 4 cm^{-1} . O tempo total de registro e processamento para cada espectro obtido foi de aproximadamente 20 segundos.

Os dados de absorbância são obtidos a partir de $A = -\log(I/I_0)$, com I_0 sendo a intensidade de referência (*background* registrado). Deste modo, valores positivos de absorbância indicam aumento na absorção da radiação, correspondendo ao surgimento de espécies absorventes. Por outro lado, valores negativos de absorbância indicam perda de espécies absorventes. Os espectros de referência (I_0) foram obtidos em potencial $E_0 = +0,20\text{ V}$ vs. Ag/AgCl.

Exceto quando especificado o contrário, os experimentos foram realizados via saltos de potencial, partindo do potencial inicial (E_0) de $+0,20\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). Este potencial foi escolhido por estar próximo do potencial de circuito aberto para os sistemas estudados, e com processos faradaicos em grau bastante reduzido. Com o sistema estável no potencial inicial, a intensidade de referência (*background*) é registrada, e em seguida o salto potenciostático é

realizado. O potencial sob estudo é então mantido até que os espectros tenham sido registrados.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados com uso de um potenciostato Autolab PGSTAT 302N. Uma célula eletroquímica foi adaptada sobre uma janela plana de CaF_2 (25x2 mm, Pike Inst.), sobre a qual o eletrodo de trabalho foi pressionado. Os eletrodos utilizados foram um eletrodo de trabalho de ouro ($d = 8$ mm, posicionado em distância estimada em 10-40 micrômetros acima da janela de CaF_2), um anel de ouro (concêntrico ao eletrodo de trabalho) como contra eletrodo e um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3M, todos potenciais reportados em relação a esta referência). Um capilar de Luggin foi utilizado para evitar a contaminação da solução por íons Cl^- , e posicionado próximo ao eletrodo de trabalho. As soluções foram borbulhadas com N_2 antes de todos os experimentos.

Os experimentos foram realizados em três valores de pH (3, 4 e 6, ajustados com H_2SO_4), em soluções contendo Na_2SO_4 , glicina e CoSO_4 . A *Tabela 2* abaixo mostra a composição exata dos sistemas. Valores de pH menores que 3 são indesejados pois favorecem muito a reação de desprendimento de hidrogênio. Por outro lado, valores superiores a 6 se aproximam do pH da precipitação de $\text{Co(OH)}_2(\text{s})$ em soluções sem glicina, e formação de $[\text{Co}(\text{gly})_3]^-$ em soluções contendo glicina. O último complexo é indesejado, pois é lentamente oxidado por O_2 (formando $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{gly})_3]$), ainda que em soluções deaeradas este problema seja minimizado.

Tabela 2. Composição dos sistemas nos estudos espectroeletroquímicos

Sistema	$\text{C}_{\text{Co}^{2+}} / \text{mol L}^{-1}$	$\text{C}_{\text{Hgly}} / \text{mol L}^{-1}$	$\text{C}_{\text{SO}_4^{2-}} / \text{mol L}^{-1}$
S	0	0	0,330
CS	0,050	0	0,350
GS	0	0,20	0,330
CGS	0,050	0,20	0,350

4.3 Estudo do pH da região interfacial

A medição do pH da região interfacial durante a eletrodeposição de cobalto foi realizada utilizando-se microeletrodo de ouro, sobre o qual um filme de óxido de irídio foi eletrodepositado anodicamente.

Fabricação dos microeletrodos de ouro – Para confecção dos microeletrodos, microfios de ouro (Alfa Aesar 99,95%, 25 μm de diâmetro) com comprimento de aproximadamente 15 mm foram cuidadosamente inseridos até a parte central de capilares de vidro com diâmetro externo de 1,00 mm e diâmetro interno de 0,50 mm. Em seguida, os capilares foram aquecidos e afilados em sua parte central até seu quase rompimento, selando os fios de ouro. Esta etapa ocorre em equipamento próprio (Sutter Inst. P-97). O capilar é então facilmente quebrado e a integridade das duas pontas resultantes verificada através de microscópio óptico.

As pontas do microeletrodo são então cuidadosamente polidas com lixa d'água (granulação 1500), e a progressão do polimento acompanhada por microscópio óptico. Deste modo, pontas com aproximadamente 50-75 μm de diâmetro total (diâmetro total duas/três vezes maior que o tamanho do disco de ouro) são obtidas.

Por fim, o contato elétrico foi estabelecido, com um pequeno pedaço de índio (In) inserido no microeletrodo com auxílio de um fio de cobre. O índio é então fundido (p.f. 156°C) e interliga o microfio de ouro ao fio de cobre.

Os microeletrodos foram considerados prontos para uso quando o voltamograma cíclico em solução contendo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ mostrou perfil próximo ao de estado estacionário e a corrente limite observada foi próxima da corrente limite teórica para um disco de ouro com 25 μm de diâmetro.

Eletrodeposição anódica de óxido de irídio – A solução contendo Ir^{4+} foi preparada com base na solução utilizada por K. Yamanaka [66], e que posteriormente foi utilizada por diversos autores na eletrodeposição de filmes de óxido de irídio [67, 68, 69, 70].

A solução utilizada na eletrodeposição anódica do óxido de irídio foi preparada adicionando-se 77 mg de $\text{IrCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 50,0 mL de H_2O , lentamente e sob agitação. 0,5 mL de H_2O_2 30% foram adicionados para estabilizar o Ir^{4+} . Em seguida, foram adicionados 250 mg de ácido oxálico dihidratado, capaz de formar complexos com o Ir^{4+} . Depois de alguns minutos, K_2CO_3 foi adicionado até que a solução atingisse pH 10,5. Neste processo de aumento do pH, a solução muda sua coloração inicial vermelho-castanho escuro para amarelo pálido.

De acordo com a literatura, a eletrodeposição anódica do óxido de irídio só acontece de modo satisfatório após a solução mudar sua coloração de amarelo pálido para azul profundo, o que ocorre em um período de dois a três dias [66, 69].

Os melhores resultados foram obtidos com oxidação potencioestática da solução por 240 s, em potencial +0,70 V vs. Ag/AgCl (KCl 3M). Após o processo de deposição, os eletrodos foram armazenados em água destilada. Os eletrodos tornam-se estáveis após pelo menos dois dias armazenados em água.

Instrumentação e Procedimentos – Um equipamento MEQV (microscópio eletroquímico de varredura) Sensolytics GmbH foi utilizado para controlar o posicionamento do microeletrodo, e também controlar parâmetros eletroquímicos durante o procedimento de aproximação do microeletrodo do substrato. O motor de passo do equipamento é capaz de deslocamentos precisos na ordem de micrômetros.

Para as medidas de pH durante a eletrodeposição de Co, utilizou-se como substrato um eletrodo de carbono vítreo ($d = 3 \text{ mm}$). O potencial/corrente do substrato foi controlado através de potencioestado/galvanostato Autolab PGSTAT302N, também conectado a um contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3 M). A medida do pH local (ou

melhor, da ddp entre o microeletrodo e eletrodo de referência Ag/AgCl) foi realizada utilizando-se um potenciostato/galvanostato portátil PalmSens conectado a um *notebook*, ambos desconectados da rede elétrica para evitar interações indesejadas entre os dois potenciostatos utilizados.

Uma das vantagens do uso de microeletrodos indicadores de pH do tipo metal/óxido metálico é a possibilidade de seu uso como sondas amperométricas, o que facilita o processo de aproximação, ou seja, da determinação correta da distância entre o substrato e a ponta do microeletrodo. Um modo preciso e seguro de avaliar a distância é através da análise do feedback negativo (diminuição de corrente) que ocorre ao aproximarmos uma ponta polarizada, de modo a permitir a ocorrência de reação eletroquímica, de um substrato que não participa da reação (sem regeneração da espécie eletroativa) [71].

O posicionamento do microeletrodo acima da superfície de carbono vítreo foi realizado em solução de Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 . O potencial do microeletrodo foi fixado em -600 mV , de modo a estabelecer a reação de redução de oxigênio. Em seguida, o microeletrodo é lentamente aproximado do substrato ($0,5 \text{ } \mu\text{m/s}$) e a corrente registrada simultaneamente. Quando o microeletrodo se aproxima muito do substrato ($z < 15 \text{ } \mu\text{m}$), há uma diminuição acentuada na corrente de redução do oxigênio. Quando o microeletrodo toca o substrato, há uma “quebra” característica na curva corrente/distância, e a aproximação é interrompida (*Figura 6*, o microeletrodo é suficientemente robusto para suportar o toque sem danos). Em seguida, o microeletrodo é afastado a distância desejada, e um potencial de $+400 \text{ mV}$ é aplicado ao mesmo por 2 minutos, para regenerar sua capacidade como sensor de pH.

Após o processo de aproximação, a solução de Na_2SO_4 é *lentamente* drenada através de mangueiras de silicone instaladas na célula eletroquímica, e substituída pela solução a ser utilizada, que é adicionada e retirada da célula por quatro vezes, para eliminar possível diluição com a solução prévia. Este processo é realizado com cuidado, de modo que possíveis

perturbações no posicionamento do microeletrodo durante este procedimento devem ser pouco relevantes.

Figura 6. Curva de aproximação do microeletrodo, polarizado em -600 mV. Velocidade de aproximação = 0,5 $\mu\text{m/s}$, com z = distância ponta-substrato.

A resposta dos microeletrodos de IrO_x ao pH da solução foi confirmada antes e depois dos experimentos com soluções tampão em pH 4,0, 5,7, 7,4 e 9,0 (CoSO_4 0,050 mol L^{-1} , Na_2SO_4 0,30 mol L^{-1} , glicina 0,20 mol L^{-1} , ajuste com NaOH). O pH das soluções tampão foi determinado através de eletrodo combinado de vidro indicador de pH Metrohm 527. Todas as medidas de pH foram realizadas em soluções previamente borbulhadas com N_2 .

As medidas potenciométricas para determinação do pH são afetadas pela passagem de corrente na célula eletroquímica. Devido à passagem de corrente entre o substrato e contra eletrodo, um gradiente de potencial se forma na solução e o potencial aferido pela ponta do microeletrodo será afetado pela queda ôhmica resultante.

Deste modo, o sinal bruto do potencial do microeletrodo (E_{bruto}) precisa ser corrigido com a subtração da queda ôhmica ($E_{\text{corr}} = E_{\text{bruto}} - RI$), principalmente na região de picos de corrente ou durante saltos para altos sobrepotenciais (que implicam corrente elevada). O

processo é ilustrado na *Figura 7* abaixo, para um experimento de voltametria cíclica. Do potencial do microeletrodo (E_{bruto} , linha tracejada na *Figura 7*), subtrai-se a queda ôhmica durante o experimento (IR , corrente $\times$ resistência, na parte inferior da *Figura 7*). O valor da resistência é facilmente obtido durante interrupção de corrente. Com o valor de potencial corrigido (E_{corr}), o valor de pH é finalmente obtido por meio da curva de calibração do microeletrodo (e.g. *Figura 64*).

Figura 7. Potencial medido (linha tracejada, dado bruto) e potencial corrigido (linha sólida, $E_{\text{bruto}} - IR$) durante experimento de voltametria cíclica. Na parte inferior, apresenta-se a queda ôhmica (IR) (notar mudança de escala).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Soluções Cobalto-Glicina

Para o início das investigações, foi necessário escolher uma composição base para o banho eletrolítico, ou seja, quais seriam as espécies químicas presentes e quais as suas concentrações. Os experimentos foram realizados em soluções aquosas simples e funcionais, contendo CoSO_4 , Na_2SO_4 e glicina. Em geral, a glicina é utilizada como estabilizante, com concentrações maiores do que do cátion metálico. Embora variações de composição tenham sido feitas, escolheu-se a razão 4:1 (glicina:cobalto) no sistema de referência. Por fim, é interessante que a especiação química seja conhecida com precisão.

As concentrações das espécies químicas presentes numa solução podem ser determinadas se todos os equilíbrios químicos e suas constantes de equilíbrio forem conhecidos. A principal dificuldade para a determinação das concentrações das espécies químicas, além da necessidade de se considerar todos os equilíbrios químicos relevantes, é o conhecimento da relação entre a concentração e a atividade das espécies. Uma alternativa é a substituição das constantes de equilíbrio termodinâmicas por constantes de equilíbrio que relacionam diretamente as concentrações das espécies, ao invés de suas atividades. Estas constantes podem ser obtidas experimentalmente ou através de bases de dados que fornecem as constantes de equilíbrio em função da força iônica do meio (já que interações íon-íon são as principais responsáveis pelas diferenças entre a concentração e a atividade das espécies).

A força iônica é dada por:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (\text{Eq. 22})$$

Onde c_i é a concentração do íon i em mol L^{-1} , z_i é a sua carga, e a soma sendo realizada sobre todos os n íons em solução.

Com isso, foram utilizadas constantes de estabilidade disponíveis na literatura [65] para o cálculo da distribuição das espécies químicas em função do pH (*cf. Seção 4.1*). Os banhos utilizados para eletrodeposição de metais em geral possuem alta concentração de íons, e com isso, elevada força iônica. Foram utilizadas as constantes para a maior força iônica (I) com grande disponibilidade de dados, $I = 1$.

Para que os diagramas de distribuição de espécie possuam uma boa precisão, a composição base escolhida deve possuir força iônica próxima a 1. Considerando então todos os fatores, escolheu-se CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ e glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

Deve-se notar que os cálculos de especiação química são uma boa aproximação, mas não exatos, pois, principalmente em soluções concentradas, interações específicas entre os íons são relevantes (é preciso considerar a identidade química dos íons).

As Figuras **8** a **17** abaixo mostram a distribuição das espécies químicas em função do pH, para vários sistemas de interesse.

(i) Sistema CS: CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$

Figura 8. Diagrama de distribuição de espécies de Co^{2+} em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 9. Concentrações das espécies em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

(ii) Sistema GS: Glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,33 \text{ mol L}^{-1}$

Figura 10. Diagrama de distribuição de espécies de glicina em função do pH. $[\text{Hgly}]_{\text{TOT}} = 200 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 330 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

(iii) Sistema CGS: CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, Glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$

Figura 11. Diagrama de distribuição de espécies de glicina em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Hgly}]_{\text{TOT}} = 200 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 12. Diagrama de distribuição de espécies de Co^{2+} em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Hgly}]_{\text{TOT}} = 200 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 13. Concentrações das espécies em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Hgly}]_{\text{TOT}} = 200 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

(iv) Sistema CGS (glicina 50 mM): CoSO_4 0,050 mol L⁻¹, Glicina 0,050 mol L⁻¹, Na_2SO_4 0,30 mol L⁻¹

Figura 14. Diagrama de distribuição de espécies de Co^{2+} em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Hgly}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 15. Concentrações das espécies em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Hgly}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

(iv) Sistema CGS (glicina 10 mM): CoSO_4 0,050 mol L⁻¹, Glicina 0,010 mol L⁻¹, Na_2SO_4 0,30 mol L⁻¹

Figura 16. Diagrama de distribuição de espécies de Co^{2+} em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Hgly}]_{\text{TOT}} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 17. Concentrações das espécies em função do pH. $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Hgly}]_{\text{TOT}} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 350 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Quanto à faixa de pH empregada nos estudos, o valor mínimo de pH 3 foi utilizado, pois neste valor as características da eletrodeposição em meio ácido já se mostraram presentes, e valores menores favorecem muito a reação de desprendimento de hidrogênio. O limite superior de pH é dado, a princípio, pela precipitação de $\text{Co}(\text{OH})_2$ em solução. Entretanto, o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{gly})_3]^-$, formado em valores de pH mais elevados, é lentamente oxidado a $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{gly})_3]$ pelo O_2 dissolvido em solução, e após algumas horas a solução apresenta coloração violeta característica. Soluções com $\text{pH} > 6$ foram apenas utilizadas nos casos em que a complicação da presença de Co^{3+} pôde ser evitada. Deste modo, as soluções com $\text{pH} > 6$ foram sempre preparadas no mesmo dia do uso, com purga das soluções por N_2 durante o preparo e experimentos.

5.2. Estudos Eletroquímicos

5.2.1. Sistema CS

Para uma melhor compreensão dos efeitos da glicina, um conhecimento do processo de eletrodeposição do cobalto na ausência do aminoácido é necessário. Nesta seção são apresentados alguns experimentos eletroquímicos realizados em sistemas sem glicina (*Sistema CS*, apenas CoSO_4 e Na_2SO_4), análogos aos conduzidos em soluções contendo glicina (*Sistema CGS*).

5.2.1.1. Estudos de voltametria cíclica – eletrodo de ouro

As características eletroquímicas básicas do *Sistema CS* foram estudadas através de voltametria cíclica em eletrodo de ouro. A *Figura 18* mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes valores de pH, com grandes alterações nos processos catódicos. Os experimentos de voltametria cíclica iniciaram-se em potencial de 0,2 V (vs. Ag/AgCl), próximo do potencial de circuito aberto observado, com varredura inicial na direção negativa.

Figura 18. Perfis potenciodinâmicos (25 mV/s) em diferentes pHs, registrados em solução CoSO_4 0,050 mol L⁻¹, Na_2SO_4 0,30 mol L⁻¹. *Inserção:* expansão da região de potenciais mais positivos.

É possível observar que os picos catódicos associados à redução do Co^{2+} deslocam-se para valores mais positivos com o aumento no pH da solução. Em solução mais ácida (pH 3), a redução é mais lenta e significativamente suprimida na varredura reversa. Em solução menos ácida (pH 5) a deposição ocorre mais rapidamente, e com claro perfil de nucleação e crescimento. Assim que o potencial atinge valores nos quais há formação de núcleos estáveis, o crescimento rápido faz com que a corrente aumente bruscamente. Na varredura reversa, a corrente se mantém elevada até próximo do potencial de equilíbrio. Para a composição utilizada, o potencial de equilíbrio do par Co^{2+}/Co é calculado em aproximadamente -0,54 V (vs. Ag/AgCl, KCl 3M).

A oxidação dos depósitos de Co é similar (*Figura 18*). Entretanto, para pH 5 pode-se observar uma reativação na oxidação e outro pico anódico (ao redor de 0,75 V). Para os ciclos apresentados, as eficiências de corrente (Q_A/Q_C) foram 77% para pH 3, e 95% para pH 4 e 5. Maiores eficiências de corrente em soluções menos ácidas são esperadas, devido à ocorrência da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) em menor extensão (como já observado em outros estudos [42, 46]).

O mesmo perfil apresentado na *Figura 18* em pH 3 é reapresentado na *Figura 19*, acompanhado do “branco”, para maior clareza. Na varredura inicial para potenciais negativos, um primeiro processo catódico (C1) é observado, com pico ao redor de -0,60 V. Este aumento na corrente está associado à RDH em Au, pois também está presente no voltamograma obtido em solução sem íons cobalto. A redução ocorre a partir dos íons H^+ em solução:

Com o prosseguimento do experimento, em potenciais mais negativos há novo aumento na corrente, e formação de um pequeno pico catódico (C2, -0,80 V), logo seguido por outro grande pico de corrente (C3, -0,97 V). Tanto C2 quanto C3 estão associados a eletrodeposição de Co, como será demonstrado.

Figura 19. Voltamograma cíclico obtido a 25 mV/s para solução CoSO_4 0,050 mol L⁻¹, Na_2SO_4 0,30 mol L⁻¹, **pH 3**. O mesmo experimento no “branco” também é mostrado (Na_2SO_4 0,33 mol L⁻¹, pH 3).

Na varredura reversa, ocorre discreto cruzamento de corrente (-0,87 V) e a corrente de redução assume valores baixos. A partir de -0,47 V, a corrente torna-se positiva, e o Co é oxidado a Co^{2+} . Um ombro é observado no pico de oxidação, e sua presença é bastante característica na dissolução de Co, com autores atribuindo este processo à dissolução de uma fase de Co rica em hidrogênio [44]. Acima de 0,0 V, a corrente anódica desaparece (em relação ao branco) e todo cobalto é dissolvido (como esperado para meio ácido [49]).

A *Figura 20* mostra o perfil potenciodinâmico obtido em pH 5. Neste valor de pH, a RDH não aparece definida no voltamograma, e o primeiro processo significativo na varredura inicial para potenciais negativos é um aumento repentino na corrente, dando origem ao pico catódico associado à eletrodeposição do cobalto. Inicialmente, a redução de Co^{2+} sobre a superfície de Au não é tão favorável quanto o crescimento sobre uma superfície ativa de Co. Assim que núcleos estáveis de Co são formados, a barreira energética é bastante diminuída, e o crescimento do depósito ocorre rapidamente. Observam-se nítidos cruzamentos de corrente, pois na varredura reversa a eletrodeposição é mais favorável (ocorre sobre Co, e não Au). O fato de a corrente de redução se manter em valor limite até potenciais próximos do potencial

de equilíbrio confirma que a eletrodeposição é favorecida cineticamente com aumento no valor de pH.

Figura 20. Voltamograma cíclico obtido a 25 mV/s para solução CoSO_4 0,050 mol L^{-1} , Na_2SO_4 0,30 mol L^{-1} , **pH 5**. O mesmo experimento no “branco” também é mostrado (Na_2SO_4 0,33 mol L^{-1} , pH 5).

A oxidação do depósito tem início em -0,56 V, e após atingir um máximo a corrente diminui bruscamente. Entretanto, a corrente não vai a zero (em relação ao branco), como em pH 3, mas se mantém em valor de aproximadamente 90 $\mu\text{A cm}^{-2}$, ou seja, a oxidação é suprimida por passivação do eletrodo, como já observado por diversos autores [33, 39]. Em potenciais mais positivos que 0,4 V, um novo aumento na corrente é observado, com pico ao redor de 0,76 V, caracterizando uma região de reativação da oxidação. Para o ciclo apresentado, desconsiderando processos anódicos acima de 0,2 V, a eficiência de corrente foi de 86%. Considerando todo o ciclo, obtém-se 95%. Certo cuidado é necessário, pois em potenciais suficientemente positivos a formação de óxidos/hidróxidos de Co^{3+} é possível. Entretanto, a formação de tais compostos, se ocorrer, deve ser reduzida, pois a eficiência calculada (Q_A/Q_C) nunca foi maior do que 100%. O fato da eficiência em pH 4 ser 95%, sem quaisquer processos “transpassivos”, sugere que a eficiência em pH 6 também deve ser 95%.

Como pôde ser observado, um aumento no pH da solução provocou deslocamento no potencial de pico catódico para valores mais positivos. Outra análise possível relaciona-se ao potencial em que a eletrodeposição do Co pode ser detectada. Para esta análise, experimentos de voltametria cíclica com diferentes potenciais de retorno (E_λ , diferentes limites catódicos) foram realizados.

Em pH 3 (*Figura 21*), quando os experimentos de voltametria cíclica (25 mV/s) foram realizados com $E_\lambda \geq -0,70$ V, a eletrodeposição de Co não pode ser identificada, e os únicos processos que apareceram no voltamograma cíclico foram os relacionados às reações de desprendimento/oxidação de hidrogênio (também observadas no branco, não mostrado). Por outro lado, quando $E_\lambda < -0,70$ V, observou-se aumento na corrente de redução e aparição de pico de oxidação na varredura reversa ao redor de $-0,35$ V, relacionados a deposição/dissolução do Co. Quando E_λ foi $-0,77$ V, uma carga de oxidação de Co de aproximadamente $1,0 \text{ mC cm}^{-2}$ foi observada (*Figura 21*). A densidade de carga aproximada para uma monocamada de Co é $0,59 \text{ mC cm}^{-2}$ [72].

Figura 21. Voltamogramas cíclicos (25 mV/s) mostrando o início da eletrodeposição de Co em Au. Três ciclos são mostrados, cada um com um limite inferior de potencial (E_λ) diferente. Os potenciais limites foram $-0,70$, $-0,77$ e $-0,85$ V, respectivamente. O sentido inicial de varredura é negativo, e o potencial inicial $0,3$ V. Solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, **pH 3**.

Uma característica notável dos voltamogramas obtidos em pH 3 é a presença de um “pré-pico” catódico associado à deposição de Co ao redor de -0,75 V (também observado nas *Figura 19* e *21* como C2). A observação da “*pre-wave*” já foi reportada em estudos dos estágios iniciais da eletrodeposição de cobalto sobre Au(111) e Au(100) [73]. Segundo os autores, o pré-pico torna-se mais acentuado quanto maior o número de defeitos na superfície. Através de microscopia de varredura por tunelamento *in situ*, observa-se que a eletrodeposição de Co tem início nos defeitos superficiais. Para Au(111), a formação de uma bicamada de Co ocorre antes do crescimento tridimensional, enquanto que em Au(100), o crescimento inicial já tem características 3D [73, 72].

Com a continuidade da varredura para potenciais mais negativos, novo aumento de corrente é observado, que resulta no pico catódico principal (C3 na *Figura 19*). A *Figura 21* mostra que, com reversão da varredura em -0,85 V, o cruzamento de correntes esperado para um processo controlado por nucleação e crescimento não é bem definido [74].

O experimento de variação dos limites catódicos também foi realizado em pH 5 (*Figura 22*). Foi possível verificar que a deposição de Co iniciou-se praticamente no mesmo valor de potencial observado para pH 3 (-0,70 V). O perfil dos voltamogramas, entretanto, se mostrou bastante diferente. Em pH 5, quando $E_{\lambda} = -0,68$ V, nenhum processo faradaico aparece bem definido. Por outro lado, quando $E_{\lambda} = -0,70$ V, pode-se observar um rápido aumento na corrente de redução, e que se mantém mesmo com reversão da varredura de potenciais, típico de processos controlados por nucleação e crescimento [74]. O crescimento do depósito ocorre mais rapidamente do que em pH 3.

O fato da cinética da eletrodeposição do cobalto ser favorecida com aumento no pH pode ser visualizada pelo comportamento da corrente de redução na varredura reversa ($dE/dt > 0$) em experimentos de voltametria cíclica, quando a superfície de ouro já se encontra recoberta com uma quantidade significativa de Co (*Figura 23*).

Figura 22. Voltamogramas cíclicos (25 mV/s) mostrando o início da eletrodeposição de Co em Au. Dois ciclos são mostrados, cada um com um limite inferior de potencial (E_l) diferente. Os potenciais limites foram -0,68 e -0,70 V. O sentido inicial de varredura é negativo, e o potencial inicial 0,25 V. Solução CoSO_4 0,050 mol L^{-1} , Na_2SO_4 0,30 mol L^{-1} , pH 5.

Figura 23. Perfis potenciodinâmicos (25 mV/s) em diferentes pHs, com região catódica expandida, para solução CoSO_4 0,050 mol L^{-1} , Na_2SO_4 0,30 mol L^{-1} .

A Figura 23 mostra experimentos de voltametria cíclica realizados com soluções na faixa de pH 3,0 a 3,5, onde ocorre uma transição no perfil da corrente da varredura reversa. Em pH 3,5, a corrente assume um valor limite dado pelo controle difusional em grande faixa de potenciais, até diminuir em sobrepotenciais relativamente baixos. Em pH 3,0, embora o

cruzamento de correntes ainda seja observado, a corrente da varredura reversa assume valores menores, e perfil diferenciado. Há que se considerar que em pH 3,0 a RDH é mais significativa. Em pH 3,25 observa-se uma situação intermediária.

Varreduras de potencial na direção positiva sobre uma superfície de Co recém-formada já foram utilizadas por alguns autores para extração de parâmetros cinéticos [43, 44]. Para efeito de comparação, o mesmo método foi utilizado na análise a seguir. Em pH 3, não há seções lineares bem definidas no gráfico de $\log I$ vs. E , e de qualquer modo a contribuição da RDH é significativa. A *Figura 24* mostra os resultados obtidos para pH 5. Neste valor de pH, alta eficiência de corrente é esperada. Foram identificadas relações lineares tanto para o ramo catódico como para o ramo anódico, num intervalo significativo de valores de corrente (duas ordens de grandeza). O potencial obtido para corrente zero (-0,55 V) também foi muito próximo do potencial de equilíbrio calculado para o par Co^{2+}/Co no sistema (-0,54 V). A inclinação de Tafel catódica (b_c) obtida foi 32 mV ($\alpha_c = 1,85$). Este valor é próximo do obtido por Cui *et al.* através do mesmo método em soluções de cloreto (29 mV) [43], que é o esperado para o mecanismo proposto por Heusler ($\alpha_c = 2$, Eq. 3-7) [33]. A inclinação de Tafel anódica, entretanto, apresentou valor $b_a = 71$ mV, diferente do esperado para este mecanismo (30 mV).

É importante notar que, além de todas as dificuldades associadas à extração e interpretação dos parâmetros cinéticos já mencionadas (*Seção 2.1*), e de que valores muito próximos de b_c levam a mecanismos eletroquímicos bastante diferentes (24, 30 e 39 mV correspondem a $\alpha = 2,5$, 2,0 e 1,5, respectivamente), a medida é realizada em condições não-estacionárias. A obtenção de boas curvas de polarização em estado estacionário durante o crescimento do depósito se mostrou bastante difícil.

Figura 24. Curva de polarização obtida com varredura de potencial (5 mV/s) em sentido positivo, com eletrodo de ouro previamente recoberto com cobalto (100 mC cm^{-2}). Solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, **pH 5**.

5.2.1.2. Estudos de voltametria cíclica – eletrodo de carbono vítreo

A investigação da eletrodeposição de cobalto sobre carbono vítreo foi realizada para verificar se o processo de deposição seria muito afetado, em relação aos resultados obtidos com substrato de ouro. O carbono vítreo possui uma superfície diferente, e sua estrutura pode ser compreendida como “fitas” de carbono sp^2 emaranhadas e orientadas aleatoriamente [75] (a natureza exata das configurações presentes ainda é motivo de estudos [76]).

Como pode ser observado na *Figura 25*, os resultados são semelhantes aos obtidos para eletrodo de ouro, com algumas diferenças. Em primeiro lugar, até o início da eletrodeposição do cobalto, nenhum outro processo catódico significativo é observado, mesmo em pH 3. A RDH sobre o carbono vítreo ocorre muito mais lentamente do que em ouro, e não há picos catódicos associados à redução de H^+ antecedendo a redução do Co^{2+} . Também não são observados “pré-picos”.

Figura 25. Perfis potenciodinâmicos (25 mV/s) em diferentes valores de pH, para solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodo de carbono vítreo.

Outra diferença significativa é que os picos catódicos aparecem em valores mais negativos de potencial, e isto está diretamente relacionado ao maior custo energético da nucleação de Co sobre carbono vítreo do que sobre Au. Dada a configuração superficial mais diferenciada para o carbono vítreo, isto seria de se esperar. Cabe destacar que a obtenção de filmes de cobalto relativamente espessos ($> 0,5 \mu\text{m}$) sobre carbono vítreo é difícil a partir das soluções utilizadas, pois os depósitos tendem a se soltar do substrato durante a eletrodeposição. Não raro, dependendo do posicionamento do carbono vítreo, folhas metálicas finas são liberadas em solução.

Uma característica notável dos voltamogramas em carbono vítreo é a rapidez com que a corrente de redução aumenta, o que se relaciona com o início da deposição apenas em sobrepotenciais bastante elevados, mas que também pode indicar a ocorrência significativa da RDH sobre o Co recém-formado. O valor da corrente de pico catódico também é elevado. Apenas para comparação, num caso reversível, com concentração $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, coeficiente de difusão $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, a corrente de pico é calculada em 19 mA cm^{-2} .

Depois dos estágios iniciais, a corrente observada nos experimentos de voltametria cíclica se comporta de maneira muito semelhante ao observado em ouro. Portanto, não devem ocorrer grandes alterações na cinética da redução de Co^{2+} em Co depositado sobre carbono vítreo ou ouro. Novamente observa-se que na varredura reversa a corrente de redução em pH 3 é menor, e assume perfil diferente.

A oxidação do cobalto, por outro lado, apresenta algumas alterações. Em pH 3 a oxidação é muito semelhante, com a corrente de oxidação indo a zero após o pico de oxidação (em relação ao branco). Por outro lado, já em pH 4 sinais de passivação durante a oxidação podem ocorrer, com picos de corrente anódicos menores e existência de corrente de oxidação bastante significativa, ao redor de $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$, entre -0,1 V e 0,6 V, que pode se relacionar com limite cinético da dissolução de hidróxidos, por exemplo. Novo aumento de corrente anódica ocorre a partir de 0,4 V, e outros picos anódicos são observados em potenciais maiores que 0,75 V. Soluções com pH 6 apresentam comportamento mais acentuado. Considerando o rápido crescimento dos depósitos de Co em carbono vítreo, juntamente com RDH significativa sobre o Co, uma explicação pode ser a inclusão de hidróxidos no depósito. Mesmo em quantidades reduzidas (dada a eficiência), a liberação destes hidróxidos durante a oxidação, numa situação de alta concentração de Co^{2+} e em solução sem nenhum agente tamponante, pode favorecer a passivação.

A eficiência de corrente nos ciclos voltamétricos foi semelhante à observada para deposição em substrato de ouro. Para os ciclos da *Figura 25*, em pH 3 a eficiência (Q_A/Q_C) foi 79%. Em pH 4 e 6, limitando o cálculo da carga anódica até o potencial máximo de 0,2 V, obtém-se 67% e 33%, respectivamente. Utilizando todo o ciclo, a eficiência em pH 4 foi de 93%, e em pH 6 obteve-se 92%.

5.2.1.3. Eletrodeposição de filmes de Co

Análises das características e morfologia dos depósitos de cobalto obtidos através de deposição potencioestática foram realizadas. A carga de deposição foi fixada em 11 C cm^{-2} .

Partindo das soluções CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ em **pH 3**, bons depósitos foram obtidos em potenciais não mais negativos do que $-1,1 \text{ V}$. Por outro lado, quando o potencial do eletrodo foi $-1,2 \text{ V}$, houve formação de depósito de má-qualidade, não aderente, e com tonalidade azul-esverdeada após secagem, cor característica do Co(OH)_2 . Os resultados encontram-se sumarizados na *Tabela 3*.

Depósitos semelhantes são obtidos em pH 4 em $-0,9 \text{ V}$ e $-1,0 \text{ V}$. Para $-1,1 \text{ V}$, entretanto, o filme se mostrou heterogêneo, com regiões com clara deposição de hidróxidos.

Os banhos com pH 6 não se mostraram adequados para a obtenção de filmes de cobalto de boa qualidade, mesmo em baixos sobrepotenciais.

Tabela 3. Características dos depósitos de Co obtidos potenciostaticamente em substrato de latão, em função do potencial do eletrodo e do pH da solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$.

	pH 3	pH 4	pH 6
$-0,9 \text{ V}$	Cinza	Cinza	Cinza + cinza escuro + azul esverdeado Heterogêneo, <u>bordas</u> com leve presença de Co(OH)_2
$-1,0 \text{ V}$	Cinza	Cinza	Cinza + azul esverdeado Heterogêneo, com presença de Co(OH)_2
$-1,1 \text{ V}$	Cinza	Cinza semibrilhante + preto + azul esverdeado Heterogêneo, com presença de Co(OH)_2	Insatisfatório Extensa formação de Co(OH)_2
$-1,2 \text{ V}$	Insatisfatório Extensa formação de Co(OH)_2	Insatisfatório Extensa formação de Co(OH)_2	Insatisfatório Extensa formação de Co(OH)_2

Em todos os experimentos, o desprendimento de hidrogênio é notado, com acúmulo de bolhas sobre o depósito. Como esperado, altos sobrepotenciais e menores valores de pH provocam aumento na RDH. Em pH 4 e -0,9 V, e em pH 6 e -0,9 V ou -1,0 V, o desprendimento de hidrogênio é bem discreto, com apenas algumas bolhas que surgem apenas após vários minutos.

A morfologia dos depósitos foi investigada com microscópio eletrônico de varredura (*Figuras 26 a 28*). A *Figura 26* mostra a morfologia dos depósitos obtidos em pH 3 e 4. Dadas as diferenças observadas na cinética de eletrodeposição, com ocorrência mais intensa da RDH em pH 3, os resultados foram surpreendentemente similares em ambos os valores de pH. Em -0,9 V observa-se a formação de estruturas micrométricas alongadas. A partir de -1,0 V, o depósito apresenta morfologia mais granular, com os “grãos” em tamanho submicrométrico e formatos irregulares. Em pH 4 e -1,1 V (*Figura 26(f)*), há um refinamento maior. O refinamento dos grãos é esperado em maiores sobrepotenciais na medida em que a deposição pode ocorrer em sítios menos favoráveis energeticamente.

A *Figura 27* mostra a morfologia dos filmes obtidos com solução em **pH 6**. O depósito obtido em -0,9 V foi similar ao obtido em -1,0 V para pH 3 ou 4. O depósito obtido em -1,0 V, por sua vez, não apresentou filme de cobalto homogêneo. Ainda assim, como o depósito apresentou certa estabilidade, uma micrografia é apresentada na *Figura 27(b)*, onde o substrato de latão pode ser observado na região central.

Alguns depósitos se mostraram heterogêneos em inspeção a olho nu, com clara indicação da formação de óxidos/hidróxidos (*Tabela 3*). Micrografias destas regiões são apresentadas na *Figura 28*. Principalmente na *Figura 28(a)*, são visualizadas plaquetas planas “empilhadas” de dimensões micrométricas. Morfologia similar já foi observada via MEV para Co(OH)_2 e CoOOH [77].

Figura 26. Imagens de MEV de depósitos de Co obtidos potenciostaticamente de soluções CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, em **pH 3 (a-c)** e **pH 4 (d-f)**. Os potenciais utilizados foram -0,9 V (a, d), -1,0 V (b, e), -1,1 V (c, f).

Figura 27. Imagens de MEV de depósitos de Co obtidos potenciostaticamente de soluções CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, em **pH 6**. Os potenciais utilizados foram $-0,9 \text{ V}$ (a), $-1,0 \text{ V}$ (b).

Figura 28. Imagens de MEV de regiões de hidróxidos (azul-esverdeadas) obtidas em depósitos partindo de soluções CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. (a): **pH 4**, $-1,1 \text{ V}$; (b): **pH 6**, $-1,0 \text{ V}$.

5.2.2. Sistema CGS

5.2.2.1. Estudos de voltametria cíclica – eletrodo de ouro

Uma visão geral do processo de deposição/dissolução do cobalto em sistema CGS é apresentada na *Figura 29* (CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$). A presença de glicina adiciona maior complexidade aos perfis voltamétricos, obtidos na mesma faixa de pH investigada com o sistema CS.

Uma diferença bastante evidente em relação ao sistema sem glicina é o aumento expressivo da corrente associada à redução de H^+ em pH 3 (pico catódico em $-0,7 \text{ V}$). Isto ocorre devido à presença da espécie H_2gly^+ , bastante significativa em pH 3 (*Figura 11*, p. 56), e que age como fonte de prótons.

Figura 29. Perfis potenciodinâmicos (25 mV/s) em diferentes valores de pH, para solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$.

Com aumento no pH da solução, os picos catódicos associados à deposição do Co se deslocam positivamente. Isoladamente, este resultado pode sugerir que a redução do Co^{2+} é facilitada pela formação de complexos com glicina. Entretanto, em comparação com

resultados obtidos em banhos sem glicina e $\text{pH} \geq 4$ (*Figura 18*), observa-se que a eletrodeposição do cobalto está sendo desfavorecida. Com soluções sem glicina, uma transição bastante evidente no processo de deposição ocorre entre pH 3 e 4. O mesmo não é observado para as soluções contendo glicina, onde as alterações são mais discretas.

O comportamento da corrente de redução na varredura reversa também é diferente do observado em sistema sem glicina e $\text{pH} \geq 4$. Com glicina, os valores de corrente são menores, de perfil diferente e indicam desfavorecimento cinético. Cruzamento de correntes típico de processos de nucleação e crescimento é observado claramente apenas em pH 4.

Na oxidação, são observados dois picos anódicos, com um deles provavelmente associado à fase rica em hidrogênio, como já mencionado. Após a dissolução do depósito, a corrente anódica retorna a seu valor zero (em relação ao branco). Isto indica que todo depósito foi removido, e ocorre mesmo em pH 6, valor de pH no qual, sem glicina, ocorre a passivação durante experimento de voltametria cíclica. Portanto, a glicina atua evitando a formação de camada passivante, provavelmente devido a sua característica complexante, evitando a precipitação de hidróxidos.

As eficiências de corrente obtidas são menores do que no sistema CS. A glicina pode atuar como fonte de prótons, favorecendo a RDH. Para os ciclos apresentados na *Figura 29*, as eficiências de corrente foram 50% em pH 3, 80% em pH 4, e 84% em pH 6.

A *Figura 30* reapresenta o voltamograma cíclico obtido em pH 3 para Sistema CGS, juntamente com o “branco” (sem Co^{2+}). É possível verificar que, de fato, o pico catódico em -0,7 V não está associado à presença de Co^{2+} , e pode ser compreendido através das *Eqs. 23-24*:

Em pH 3, aproximadamente 20% da glicina está em sua forma totalmente protonada (ou seja, $\text{H}_2\text{gly}^+ \sim 40 \text{ mM}$).

Figura 30. Voltamograma cíclico obtido a 25 mV/s para solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, **pH 3**. O mesmo experimento no “branco” também é mostrado (glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,33 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3).

Comparando o voltamograma obtido em presença de glicina e pH 3 (*Figura 30*), com o voltamograma obtido de solução sem glicina (*Figura 19*), observa-se que o pico catódico associado à redução do Co^{2+} aparece em potencial muito próximo ($-1,0 \text{ V}$), e com características semelhantes. De modo que, com base apenas nos perfis potenciodinâmicos, o mecanismo de deposição não deve diferir muito neste valor de pH (onde ao menos inicialmente não há formação de complexos cobalto-glicina, *Figura 12*, p. 56).

Investigações dos estágios iniciais da eletrodeposição em sistemas CGS foram realizadas (sob condições potenciodinâmicas, análogas às realizadas em sistema CS). Verificou-se que também para banhos contendo glicina, a eletrodeposição de Co pode ser detectada a partir de $-0,70 \text{ V}$ nos experimentos de voltametria cíclica. As *Figuras 31* e *32* mostram experimentos com varredura de potencial ($dE/dt < 0$) na região do início da deposição de cobalto, em diversos valores de pH. Além da grande influência da RDH, é possível observar que com aumento no pH da solução de 3 até 6 a corrente associada à redução do Co^{2+} aumenta mais rapidamente. Ou seja, o aumento no pH favorece os estágios

iniciais da eletrodeposição sobre eletrodo de ouro, e o pico catódico se desloca para potenciais mais positivos.

Figura 31. Experimento de voltametria de varredura linear (25 mV/s) na direção de potenciais negativos, com ênfase na região do início da eletrodeposição de cobalto. Solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. Legenda: valores de pH.

Figura 32. Experimento de voltametria de varredura linear (25 mV/s) na direção de potenciais negativos, com ênfase na região do início da eletrodeposição de cobalto. Solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. Legenda: valores de pH.

Os “pré-picos” presentes nos voltamogramas do sistema CS também podem ser observados entre -0,75 e -0,80 V em $\text{pH} > 3,5$ (provavelmente são encobertos pela corrente da RDH nos menores valores de pH).

A *Figura 33* mostra experimentos de voltametria cíclica em pH 4 e com diferentes potenciais limites catódicos (E_λ , potenciais de retorno). Quando $E_\lambda = -0,75$ V, cobalto foi eletrodepositado, como evidenciado pelo pico de oxidação presente em -0,39 V. A carga associada a este pico foi de $0,18 \text{ mC cm}^{-2}$, o que deve corresponder a aproximadamente 0,3 monocamada [72]. Em sistema CGS e pH 4,0, a eletrodeposição ocorre muito mais lentamente do que o observado para o sistema CS no mesmo pH , e aparece bastante inibida na varredura reversa.

Figura 33. Voltamogramas cíclicos (25 mV/s) mostrando o início da eletrodeposição de Co em Au. Dois ciclos são mostrados, cada um com um limite inferior de potencial (E_λ) diferente. Os potenciais limites foram -0,75 e -0,85 V. O sentido inicial de varredura é negativo, e o potencial inicial 0,3 V. Solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, **pH 4**.

Em banhos contendo glicina, uma velocidade de deposição maior nos estágios iniciais é obtida com pH 6,0. Ainda assim, o comportamento difere muito do observado para o sistema CS em pH 5 ou 6, no qual há um crescimento rápido dos depósitos, com a deposição

sendo muito mais favorecida sobre Co. A *Figura 34* mostra resultados obtidos em pH 6. Quando $E_\lambda \geq -0,70$ V, a eletrodeposição de cobalto não pôde ser identificada. A deposição ocorre com $E_\lambda < -0,70$ V.

Figura 34. Voltamogramas cíclicos (25 mV/s) mostrando o início da eletrodeposição de Co em Au. Três ciclos são mostrados, cada um com um limite inferior de potencial (E_λ) diferente. Os potenciais limites foram **-0,70** (sem deposição), **-0,80** e **-0,86 V**. O sentido inicial de varredura é negativo, e o potencial inicial 0,25 V. Solução CoSO_4 0,050 mol L^{-1} , glicina 0,20 mol L^{-1} , Na_2SO_4 0,30 mol L^{-1} , **pH 6**.

O favorecimento dos *estágios iniciais* da eletrodeposição com aumento do pH de 3,0 a 6,0 pode estar ligado ao aumento da concentração da espécie CoOH^+ (*Figura 13*, p. 57), que é proposta como a espécie eletroativa principal em meio não ácido por alguns autores ([33, 40, 47], entre outros, cf. *Seção 2.1*). A *Figura 13* mostra que, *em situação de equilíbrio*, a concentração de CoOH^+ tende a diminuir com $\text{pH} > 6,5$. Coincidentemente, a velocidade de deposição inicial também diminui em $\text{pH} > 6,5$, como pode ser observado na *Figura 35*.

Retornando ao voltamograma apresentado para o sistema CGS em pH 6 (*Figura 29*), é possível notar a presença de um segundo pico catódico em -1,05 V. Com continuação no

aumento do pH, este segundo pico catódico torna-se cada vez mais evidente, com o primeiro pico (ao redor de -0,9 V) perdendo intensidade (*Figura 35*).

Figura 35. Perfis potenciodinâmicos (25 mV/s) em diferentes valores de pH, para solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$.

Na varredura reversa, a corrente catódica é menor em maiores valores de pH, fato provavelmente ligado a maior pH próximo da interface e formação de complexos de cobalto com maior número de glicinatos e cinética de redução mais lenta.

A oxidação dos depósitos é aparentemente completa, sem sinais de passivação mesmo em pH 8,0, mostrando que a presença de glicina em solução é eficaz na inibição da formação de espécies passivantes.

Para os ciclos apresentados na *Figura 35*, as eficiências de corrente obtidas (Q_A/Q_C) foram 80% em pH 6,5, 81% em pH 7,0 e 82% em pH 8,0. Os números indicam eficiências similares entre pH 4 e 8, e distintas das obtidas para sistema CS (95%).

A maior complexidade dos voltamogramas se traduziu em maiores dificuldades na obtenção de parâmetros cinéticos. Mesmo em situações potenciodinâmicas de aproximação de

estado estacionário, que facilitam a obtenção de dados, não foram observadas regiões claramente lineares num gráfico de Tafel.

Figura 36. Curva de polarização obtida com varredura de potencial (5 mV/s) em sentido positivo, com eletrodo de ouro previamente recoberto com cobalto (90 mC cm⁻²). Solução CoSO₄ 0,050 mol L⁻¹, glicina 0,20 mol L⁻¹, Na₂SO₄ 0,30 mol L⁻¹, **pH 6**. Região linear do ramo anódico com $b_a = 95$ mV.

Outros fatores complicadores para o sistema CGS são a ocorrência da RDH de modo mais significativo, a alteração no pH próximo da interface, e a influência das reações homogêneas envolvendo a coordenação do Co²⁺ com glicinato.

Considerando os diferentes ligantes presentes em solução, o Co²⁺ pode se apresentar de diversas formas, com relações de equilíbrio entre si, e com cada ambiente de coordenação podendo influir de maneira diferente na cinética da eletrodeposição.

Figura 37. Diferentes espécies de Co²⁺ presentes em solução CGS.

Dada a variedade de possíveis espécies eletroativas, poderia-se pensar em atribuir os picos catódicos observados a uma ou outra espécie presente em solução, de acordo com o diagrama de distribuição de espécies (*Figura 12*). Esta tarefa é complicada, pois apenas um

ou dois picos com corrente expressiva podem ser observados nos voltamogramas obtidos entre pH 3 e 9. O segundo pico catódico se define a partir de pH 6, e pode estar associado à redução de espécies ligadas a maior número de glicinatos. Pela *Figura 12* (p. 56), pode-se pensar em Co(gly)_2 . Esta associação também não é exata, pois uma vez iniciada a eletrodeposição e a RDH, há perturbação do equilíbrio, e a situação interfacial pode diferir bastante da inicial. Mesmo se a RDH não ocorrer significativamente, provocando aumento no pH interfacial, um fator importante que também deve ser considerado diz respeito à cinética das reações homogêneas. Pelo caso simples:

A espécie A é inativa. Mesmo se $[B] \ll [A]$, um pico catódico com corrente proporcional a $[A] + [B]$ pode ser observado, *se o experimento voltamétrico for lento em relação à cinética do equilíbrio prévio* [78]. Logo, o fato da concentração de uma espécie B ser pequena em relação à outra não significa, necessariamente, que picos catódicos não correspondem a sua redução direta.

Um estudo detalhado do sistema CGS não é trivial, dados os vários equilíbrios (envolvendo reações de segunda ordem), a ocorrência da RDH e o fato da eletrodeposição com efeitos de superfície (p.ex. nucleação e crescimento) não seguir necessariamente a função de corrente para um caso irreversível “simples”. Contudo, com o uso de algumas aproximações, pode-se verificar se a transferência de carga ocorre com o complexo $[\text{Co(gly)}]^+$, ou se apenas Co^{2+} “livre” é eletroativo.

A cinética da associação e dissociação cobalto-glicinato foi estudada por diferentes autores e técnicas, com resultados concordantes [60, 79, 80]. Para $\text{pH} > 4$, o mecanismo pode ser representado pelas equações químicas da *Tabela 4* [80].

Tabela 4. Constantes de velocidade para a dissociação de complexos cobalto-glicina (k_{diss}). Dados obtidos de [80].

Reação	$k_{\text{diss}} / \text{s}^{-1}$
$\text{Co}(\text{gly})^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{gly}^-$	49
$\text{Co}(\text{gly})_2 \rightleftharpoons \text{Co}(\text{gly})^+ + \text{gly}^-$	$3,5 \times 10^2$
$\text{Co}(\text{gly})_3^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{gly})_2 + \text{gly}^-$	$4,2 \times 10^3$

Se apenas Co^{2+} for eletroativo, e considerando a formação do íon complexo $\text{Co}(\text{gly})^+$, temos o mecanismo:

Se a concentração de glicinato for constante, este mecanismo pode ser tratado de maneira simplificada, e o comportamento do voltamograma cíclico definido pelos parâmetros K'' e λ [81, 82]:

$$K'' = \frac{K_1}{[\text{gly}^-]} \quad (\text{Eq. 29})$$

$$\lambda = \left(\frac{RT}{\alpha F} \right) \frac{k_1 + k_{-1}[\text{gly}^-]}{v} \quad (\text{Eq. 30})$$

Onde K_1 é a constante de equilíbrio da reação química prévia (Eq. 27), com k_1 e k_{-1} sendo as respectivas constantes de velocidade (dissociação e complexação, $K_1 = k_1/k_{-1}$), α é o coeficiente de transferência da etapa eletroquímica (Eq. 28), v a velocidade de varredura no experimento de voltametria cíclica, e os outros símbolos têm seus significados usuais.

Nestas circunstâncias, três situações limites podem ocorrer nos experimentos eletroquímicos (considerando que a quantidade inicial de $\text{Co}(\text{gly})^+$ é significativa). A primeira ocorre quando $\lambda \ll 1$, ou seja, o experimento é muito rápido em relação à reação química prévia. Nesta situação, pode-se considerar o equilíbrio químico “congelado”, e a resposta eletroquímica é dada em função da concentração da forma ativa $[\text{Co}^{2+}]$. A segunda situação ocorre quando o experimento é muito lento e K'' não é muito pequeno ($K''\lambda^{1/2}$ grande). Neste

caso, o equilíbrio prévio é sempre mantido por ser muito móvel, e uma resposta eletroquímica em função da concentração total ($[\text{Co}^{2+}] + [\text{Co}(\text{gly})^+]$) é obtida, sem restrição pela cinética prévia. A última situação se dá quando o experimento é suficientemente lento e K'' é pequeno ($K''\lambda^{1/2}$ pequeno). Com isto, a velocidade da redução de Co^{2+} é limitada pela velocidade de dissociação do complexo $\text{Co}(\text{gly})^+$, que está em excesso. Nesta última situação, diz-se que há “controle cinético”, e em experimentos de voltametria cíclica, uma *corrente limite independente da velocidade de varredura* é obtida.

A Figura 38 sumariza as duas últimas situações limites em função dos parâmetros K'' e λ (indicadas como controles “difusional modificado” e cinético puro).

Figura 38. Diagrama QE com zonas para diferentes comportamentos eletroquímicos em função de K'' e λ (equilíbrio químico de primeira ordem, adaptado de [82]). Também são mostradas as situações do Sistema CGS no experimento de voltametria cíclica caso a redução do Co^{2+} fosse precedida de uma etapa química de dissociação do complexo $\text{Co}(\text{gly})^+$, admitindo que $[\text{gly}^-]$ não varia (o que não é verdade). Para cada pH, há um valor de $\log K''$ definido, e uma faixa de valores para o parâmetro cinético λ , devido a variação na velocidade de varredura utilizada (tipicamente 10^{-2} a 10^1 V s^{-1})

Com isto, um teste para a eletroatividade das espécies complexas pode ser feito por meio de ensaios de voltametria cíclica, escolhendo-se valores de velocidade de varredura que resultem em parâmetro cinético λ de valor compatível com a existência de controle pela

cinética de dissociação dos complexos. Deste modo, se complicação cinética não for visualizada, a espécie complexa deve ser eletroativa (no sentido de que a transferência de carga não é precedida por dissociação).

A *Figura 38* mostra parâmetros cinéticos obtidos para o sistema CGS em pH 6, 7 e 8, considerando que a eletrodeposição de cobalto ocorre de acordo com *Eqs. 27-28*, e que a concentração de glicinato se mantém constante. A variação de λ corresponde à variação na velocidade de varredura utilizada nos experimentos a seguir (tipicamente 10^{-2} a 10^1 V s⁻¹).

Para o cálculo do parâmetro cinético λ , é necessário conhecer o coeficiente de transferência α . Nos cálculos aproximados para o sistema CGS, utilizou-se $\alpha = 1$, um valor médio dentre os possíveis. Mesmo se α for 2,5, isto corresponde a uma variação de apenas 0,4 em $\log \lambda$.

O problema óbvio da aproximação utilizada é que a concentração de glicinato não se mantém constante durante o experimento, e deve variar significativamente em função da RDH e da reação de deposição. Entretanto, a concentração de glicinato tende ao aumento apenas, favorecendo maior complexação e o aparecimento de limite cinético, caso exista.

Experimentos de voltametria cíclica com ampla variação na velocidade de varredura foram realizados no sistema CGS, desde $\nu = 10$ mV s⁻¹ a $\nu = 14$ V s⁻¹. De modo a verificar a existência de limite imposto por cinética homogênea, as correntes de pico catódico (I_{pc}) foram extraídas dos voltamogramas, com gráficos I_{pc} vs. $\nu^{1/2}$ apresentados na *Figura 39*. É possível observar que comportamento linear foi observado sempre. A linearidade de I_p em função de $\nu^{1/2}$ indica que o limite cinético é imposto pela difusão das espécies. Considerando a realização dos experimentos com ν variando quatro ordens de grandeza, e o tratamento aproximado com cálculo de parâmetros cinéticos, a espécie $[\text{Co}(\text{gly})]^+$ deve sofrer redução direta (e provavelmente, $\text{Co}(\text{gly})_2$ também).

Figura 39. Gráficos corrente de pico catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (v), em experimentos de voltametria cíclica realizados no sistema CGS em diferentes valores de pH: 6,0 (a), 7,0 (b) e 8,0 (c). Três séries de experimentos foram realizadas em cada pH, nas seguintes faixas de v : 14 a 1 V/s, 6 a 0,6 V/s, e 800 a 10 mV/s.

Figura 40. Gráfico corrente de pico catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, em experimentos de voltametria cíclica realizados no sistema CGS em diferentes valores de pH. Os dados são os mesmos apresentados na Figura 39 (sem a série intermediária).

Os experimentos de variação de velocidade de varredura (v) foram feitos com auxílio de *loop* automatizado de experimentos de voltametria cíclica, iniciando-se por maiores valores de v , e antes de cada experimento voltamétrico um pré-tratamento foi realizado em 0,1 V por 90 s (potencial de início, próximo do potencial de circuito aberto). Como a variação em v foi ampla, o potencial de pico catódico sofreu grande deslocamento. Para que os limites catódicos não fossem muito extremos em menores valores de v , os experimentos foram divididos em três sequências: 14 a 1 $V s^{-1}$, 6 a 0,6 $V s^{-1}$, e 0,8 a 0,010 $V s^{-1}$.

As correntes de pico catódico indicadas na *Figura 39* correspondem a maior corrente de pico catódico observada, correspondendo em pH 6 ao pico catódico observado em menores sobrepotenciais (primeiro pico), e em pH 7 e 8 ao pico catódico em maiores sobrepotenciais (segundo pico). Em valores suficientemente elevados para a velocidade de varredura, apenas um pico catódico é observado (como ilustrado na *Figura 41*).

Figura 41. Voltamogramas cíclicos obtidos a 6,0 V/s e 1,5 V/s para solução CoSO_4 0,050 mol L^{-1} , glicina 0,20 mol L^{-1} , Na_2SO_4 0,30 mol L^{-1} , pH 7.

Com os dados da *Figura 39*, uma breve análise pode ser feita considerando a equação para a corrente de pico em experimentos de varredura de potenciais para uma reação eletroquímica irreversível:

$$I_p = (2,99 \times 10^5) n \alpha^{1/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (\text{Eq. 31})$$

Onde I_p é a corrente de pico em Amperes, n é o número de elétrons envolvidos na reação, α é o coeficiente de transferência, A a área do eletrodo em cm^2 , C a concentração da espécie eletroativa em mol cm^{-3} , D o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, e ν a velocidade de varredura em V s^{-1} .

Novamente, dada a ocorrência de pelo menos dois processos diferentes, os equilíbrios entre espécies eletroativas, a RDH paralela, e as peculiaridades dos estágios iniciais da eletrodeposição, a aplicação da *Eq. 31* para a extração de parâmetros é questionável.

Admitindo a validade da *Eq. 31*, podemos obter valores para as duas incógnitas, α e D , através do coeficiente angular do ajuste linear dos gráficos de I_p vs $\nu^{1/2}$ (*Figura 39*). Para os

cálculos, $n = 2$, $A = 0,0314 \text{ cm}^2$ e $C = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$. A *Tabela 5* apresenta os valores obtidos para αD , que se mostraram coerentes.

Tabela 5. Parâmetros αD calculados através da *Eq.31*, utilizando o coeficiente angular dos ajustes lineares apresentados na *Figura 39*.

Condição	Coef. Angular / $\text{mA s}^{1/2} \text{V}^{-1/2}$	$\alpha D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	α (para $D = 5,0 \times 10^{-6}$)	$D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (para $\alpha = 0,5$)
pH 6, <i>v</i> alta	1,26	$1,8 \times 10^{-6}$	0,36	$3,6 \times 10^{-6}$
pH 6, <i>v</i> baixa	1,48	$2,5 \times 10^{-6}$	0,50	$5,0 \times 10^{-6}$
pH 7, <i>v</i> alta	1,02	$1,2 \times 10^{-6}$	0,24	$2,4 \times 10^{-6}$
pH 7, <i>v</i> baixa	1,35	$2,1 \times 10^{-6}$	0,41	$4,1 \times 10^{-6}$
pH 8, <i>v</i> alta	0,90	$9,2 \times 10^{-7}$	0,18	$1,8 \times 10^{-6}$
pH 8, <i>v</i> baixa	1,33	$2,0 \times 10^{-6}$	0,40	$4,0 \times 10^{-6}$

O coeficiente de difusão (D) para o Co^{2+} em soluções de sulfato em concentrações próximas às utilizadas deve ser próximo a $5,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ [83]. Utilizando este valor para o cálculo aproximado do coeficiente de transferência, temos $\alpha \leq 0,5$ (*Tabela 5*).

Até aqui, os estudos em sistemas contendo glicina foram feitos com excesso do ligante, razão 4:1. É interessante investigar o que ocorre com a diminuição da concentração de glicina.

(i) Glicina $0,050 \text{ mol L}^{-1}$

Alterações nos experimentos eletroquímicos são observadas quando a glicina está em razão 1:1 com Co^{2+} (CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$).

A *Figura 42* mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em pH 3 e 4. Nestes valores de pH, não são observadas muitas alterações, e os perfis são similares aos obtidos com maior concentração de glicina (*Figura 29*). Entretanto, uma alteração notória é a diminuição da corrente relativa à redução de H^+ (onda catódica observada antes da eletrodeposição do Co), devido a menor concentração de H_2gly^+ em solução. Com isto, os cruzamentos de corrente na varredura reversa ficam mais evidentes.

Figura 42. Voltamogramas cíclicos obtidos a 25 mV/s para solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3 e 4.

Por outro lado, os perfis potenciodinâmicos obtidos em pH 6 e 7 apresentaram alterações mais significativas em relação ao sistema de referência. Em pH 6, a corrente de pico catódico é maior, e praticamente inexiste segundo pico catódico. Somente em pH 7 o segundo pico é observado, e ainda assim com corrente menor. Isto é um forte indício de que o segundo pico catódico de fato corresponde à redução de espécies de cobalto mais coordenadas, $[\text{Co}(\text{gly})_2]$ e/ou $[\text{Co}(\text{gly})_3]^-$. Uma análise dos diagramas de especiação (situação de equilíbrio, *Figura 14*, p. 57) mostra que a formação destas espécies é prejudicada com $[\text{Hg}]_{\text{TOT}} = 50 \text{ mM}$, praticamente inexistindo $[\text{Co}(\text{gly})_3]^-$. Com menos glicina, a concentração de CoOH^+ em função do pH tende apenas ao aumento até o início da precipitação de $\text{Co}(\text{OH})_2$ (*Figura 15*), o que pode ser uma explicação para o favorecimento da deposição em pH 7.

Mesmo em pH 7,0, a dissolução do depósito foi aparentemente completa, sem sinais de passivação. As eficiências para os ciclos apresentados foram 65% em pH 3, 82% em pH 4, 87% em pH 6, e 88% em pH 7. Os números são significativamente maiores do que os obtidos com glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 43. Voltamogramas cíclicos obtidos a 25 mV/s para solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, **glicina** $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6 e 7.

(ii) Glicina $0,010 \text{ mol L}^{-1}$

Quando a concentração de glicina em solução é cinco vezes menor do que a de cobalto, a formação de espécies complexas é inibida, e apenas $[\text{Co}(\text{gly})]^+$ está presente em quantidade significativa em pH elevado (*Figura 16, p. 58*). Os experimentos de voltametria cíclica realizados em solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, refletem esta alteração, com os perfis obtidos aproximando-se do observado em soluções sem glicina.

Apesar da grande semelhança com o sistema CS, algumas diferenças são observadas. A mudança no valor de pH de 3 para 4 altera o perfil da varredura reversa do voltamograma (*Figura 44*), da mesma maneira que observado para solução sem glicina. Entretanto, o deslocamento no potencial de pico catódico é menor na solução com glicina, denotando impacto de sua presença nos estágios iniciais da deposição, mesmo em baixas concentrações. Apenas um pico catódico foi observado, independentemente do pH da solução.

Figura 44. Voltamogramas cíclicos obtidos a 25 mV/s para solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3 e 4.

Figura 45. Voltamogramas cíclicos obtidos a 25 mV/s para solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6 e 7.

Em baixas concentrações a glicina ainda é capaz de auxiliar a dissolução do Co. Sinais de passivação durante a oxidação do depósito não foram observados até pH 6, em contraste com o observado para o sistema CS, que a partir de pH 4 ou 5 apresenta complicações durante

oxidação. Em pH 7 (*Figura 45*), observa-se decaimento precoce da corrente de dissolução (pico anódico menor), que não retorna a zero, mas apresenta novo aumento logo em seguida, com formação de pico secundário de oxidação em -0,08 V. Em potenciais mais positivos que 0,60 V, a corrente de oxidação retorna ao valor observado no “branco”, indicando dissolução completa. Deste modo, a reativação da oxidação em soluções contendo glicina 10 mM é bastante diferente do observado no sistema CS.

As eficiências de corrente calculadas para os ciclos apresentados foram 72% em pH 3, 90% em pH 4, 94% em pH 6, e 96% em pH 7. Os valores são próximos dos obtidos para sistema sem glicina.

5.2.2.2. Estudos de voltametria cíclica – eletrodo de carbono vítreo

O uso de carbono vítreo como substrato introduz algumas variações na resposta dos experimentos de voltametria cíclica.

Em contraste com o observado em substrato de ouro, mesmo em pH 3 não são observados processos anteriores à eletrodeposição do Co, dada a RDH muito lenta sobre carbono vítreo. Em pH 3, como consequência, assim que Co é depositado, a RDH ocorre rapidamente em conjunto com a redução do Co^{2+} . Isto é evidenciado pela corrente de pico catódico muito superior a observada em pH 4. A baixa eficiência também é evidente, com valores de 51% em pH 3 e 77% em pH 4 para os ciclos apresentados (*Figura 46*), muito similares aos obtidos com eletrodo de ouro (50% e 80%)

Assim como observado no caso sem glicina, os picos catódicos em carbono vítreo aparecem em potenciais mais negativos, o que provavelmente está associado ao custo energético para a nucleação do Co. Como os picos catódicos observados em ouro para sistema CGS já se encontram em potenciais mais negativos em relação ao sistema CS, a diferença não é tão acentuada.

Figura 46. Perfis potenciodinâmicos (25 mV/s) em diferentes valores de pH, para solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodo de carbono vítreo.

O potencial de pico catódico desloca-se para potenciais positivos apenas em $\text{pH} > 4$, um fato novo (*Figura 46*). Uma explicação possível é que, dada a velocidade bastante reduzida da RDH, a presença de glicina faz com que a solução tenha poder tamponante suficiente para evitar o aumento do pH interfacial antes da eletrodeposição, o que não ocorre em ouro (RDH mais rápida).

Figura 47. Perfis potenciodinâmicos (25 mV/s) em diferentes valores de pH, para solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodo de carbono vítreo.

Como esperado, e repetindo o observado para sistema CS na comparação ouro-carbono vítreo, o comportamento da corrente catódica na varredura reversa é bastante semelhante ao observado para eletrodo de ouro. Deste modo, a cinética de redução do Co^{2+} sobre Co não deve ser muito afetada pelo substrato inicial, nas condições investigadas.

O desdobramento do pico catódico com $\text{pH} > 6$ também foi observado em carbono vítreo, e as correntes de pico foram similares às obtidas para ouro (*Figura 47*).

5.2.2.3. Eletrodeposição de filmes de Co

Filmes de Co de boa qualidade foram obtidos de solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, sob diversidade de condições de pH e potencial. A carga de deposição foi fixada em 11 C/cm^2 .

Nos ensaios voltamétricos já apresentados, observou-se que a glicina é eficiente na prevenção da passivação do Co durante sua dissolução, provavelmente inibindo a precipitação de hidróxidos. Os experimentos envolvendo a obtenção de filmes de cobalto também mostraram que a glicina evita a formação de hidróxidos durante a eletrodeposição (em grande extensão, pelo menos). Mesmo sob potencial de eletrodo $-1,2 \text{ V}$, depósitos estáveis foram obtidos, sem sinais evidentes da formação de hidróxidos, em contraste com os resultados obtidos a partir de soluções sem glicina. A *Tabela 6* resume as características dos depósitos obtidos.

Depósitos obtidos em pH 4 e 6 são visualmente diferentes dos obtidos em pH 3, que por sua vez são similares aos obtidos com sistema CS.

A RDH é particularmente acentuada em pH 3, com a deposição em $-1,2 \text{ V}$ sendo acompanhada de fluxo intenso de H_2 . Regiões mais escuras (riscos pretos) obtidas aparentemente relacionam-se com o desprendimento de hidrogênio. Em pH 6, em $-0,9$ e $-1,0 \text{ V}$, o desprendimento de hidrogênio é bastante discreto, com apenas algumas bolhas de H_2 se formando após vários minutos.

Tabela 6. Características dos depósitos de Co obtidos potenciostaticamente em substrato de latão, em função do potencial do eletrodo e do pH da solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$.

	pH 3	pH 4	pH 6
-0,9 V	Cinza	Preto	Preto
-1,0 V	Cinza	Preto	Cinza escuro semibrilhante Baixa aderência
-1,1 V	Cinza semibrilhante	Cinza escuro	Cinza escuro Baixa aderência
-1,2 V	Cinza semibrilhante + riscos pretos Heterogêneo, deposição com intenso desprendimento de H_2	Cinza + cinza escuro Heterogêneo	Cinza brilhante Baixa aderência

A morfologia do Co eletrodepositado foi investigada por meio de MEV. Em pH 3, uma morfologia granular é observada (*Figura 48*). Diferentemente do observado para o sistema CS, o depósito é formado por “grãos” mais arredondados, com um arranjo “em linha” pronunciado. Em potenciais mais negativos, as esferas tornam-se menores e mais sobrepostas, progressivamente mesclando-se a um “fundo” mais refinado (*Figura 48*). As regiões mais escuras visualizadas relacionam-se com regiões com maior rugosidade (menos compactas).

A *Figura 49* mostra as micrografias dos depósitos obtidos em pH 4, com alterações marcantes. Para -0,9 e -1,0 V, os depósitos “pretos de cobalto” apresentaram a morfologia “acicular” (em forma de agulha), já observada em depósitos de ligas CoNi obtidas a partir de banhos contendo glicina [63]. Uma observação detalhada mostra que o depósito é formado por microplacas perpendiculares ao substrato, ou cristas, introduzindo certa porosidade que confere as características do depósito. O aumento do sobrepotencial diminui o tamanho das estruturas, e em -1,1 V o depósito torna-se mais compacto e perde sua porosidade. Os depósitos obtidos em -1,2 V apresentaram rachaduras, como a apresentada na *Figura 49(d)*.

Figura 48. Imagens de MEV de depósitos de Co obtidos potenciostaticamente de soluções CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, em **pH 3**. Os potenciais utilizados foram $-0,9 \text{ V}$ (a), $-1,0 \text{ V}$ (b), $-1,1 \text{ V}$ (c), $-1,2 \text{ V}$ (d).

Figura 49. Imagens de MEV de depósitos de Co obtidos potenciostaticamente de soluções CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, em **pH 4**. Os potenciais utilizados foram $-0,9 \text{ V}$ (a), $-1,0 \text{ V}$ (b), $-1,1 \text{ V}$ (c), $-1,2 \text{ V}$ (d).

Em pH 6, os depósitos em $-0,9 \text{ V}$ também apresentaram plaquetas perpendiculares ao substrato e poros com alguma profundidade (*Figura 50*). Uma novidade é o surgimento de aglomerados mais “amorfos” (visualmente), como uma fase diferente. Conforme o potencial do eletrodo é feito mais negativo, os depósitos tornam-se mais compactos. Em $-1,2 \text{ V}$, as “agulhas” tornam-se nanométricas (*Figura 50*). Neste último potencial, também são observadas rachaduras no depósito (não mostradas).

Figura 50. Imagens de MEV de depósitos de Co obtidos potenciostaticamente de soluções CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, em **pH 6**. Os potenciais utilizados foram -0,9 V (a), -1,0 V (b), -1,1 V (c), -1,2 V (d). Notar magnificação diferente em (d).

5.2.3. Conclusões Parciais

Os experimentos conduzidos em sistema **sem glicina** evidenciaram as características da eletrodeposição do cobalto já relatadas na literatura, como a alteração na cinética de redução observada entre pH 3 e 4, aumento da eficiência de corrente com aumento no pH, e a passivação durante a dissolução em meio não ácido. A obtenção de filmes de cobalto metálico na ausência de aditivos é limitada a condições mais ácidas (intensificando a RDH) ou de baixo sobrepotencial (mais lenta).

Em substrato de ouro, a redução do Co^{2+} pôde ser detectada a partir de aproximadamente -0,7 V nos ensaios de voltametria cíclica a 25 mV/s, independentemente do pH da solução. A velocidade de crescimento dos depósitos aumentou com aumento no pH da solução.

A análise dos diferentes perfis corrente/potencial sugere alteração do mecanismo ou da etapa determinante de velocidade entre pH 3 e 4. Entretanto, deve-se levar em consideração o efeito da reação paralela de desprendimento de hidrogênio, potencialmente inibidora da deposição. Em $\text{pH} > 4$, em situação de alta eficiência de corrente, análise potenciodinâmica do ramo catódico (pseudo estado estacionário) indicou coeficiente de transferência α próximo a 2, como já observado por outros autores.

A **presença de glicina** ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) no banho introduziu maior complexidade aos resultados, e diferenças importantes foram observadas, embora algumas características tenham se mantido.

Como observado em sistema sem glicina, a eletrodeposição de Co sobre ouro pode ser observada a partir de aproximadamente -0,7 V, independentemente do pH da solução. A velocidade de crescimento dos depósitos também aumentou com aumento no pH. Em pH 3, onde inicialmente não há formação de complexos cobalto-glicina, os perfis de corrente e o potencial de pico catódico foram semelhantes aos observados em sistemas sem glicina. A diferença foi o aumento expressivo na RDH, devido a presença de H_2gly^+ em quantidades significativas. Os filmes de cobalto eletrodepositados em pH 3 apresentaram morfologia diferenciada na presença de glicina. Um questionamento que pode ser aberto diz respeito a origem desta alteração: se pode ser atribuída a maior efeito da RDH ou algum efeito interfacial envolvendo a glicina.

Em comparação com sistema sem glicina, para $\text{pH} > 3$, a presença de glicina desfavorece a cinética de eletrodeposição, provavelmente devido a formação de espécies mais coordenadas e que possuem cinética de redução mais lenta.

Embora aumente com aumento no pH, a eficiência de corrente no sistema CGS foi menor, e dependente da concentração de glicina, que intensifica a RDH. Quando a concentração de glicina foi diminuída, os valores de eficiência de corrente se aproximaram do observado no sistema CS.

A presença de glicina em razão 1:1 com a concentração do Co^{2+} já foi suficiente para alterar a cinética de deposição. Os estágios iniciais da deposição foram impactados mesmo em concentrações de glicina mais baixas ($0,010 \text{ mol L}^{-1}$), embora neste caso o crescimento posterior dos depósitos tenha seguido as características do sistema CS. Mesmo em baixas concentrações, a glicina foi efetiva na prevenção de passivação durante a dissolução dos depósitos de Co, na faixa de pH estudada.

Em $\text{pH} > 6$ e concentrações suficientemente altas de glicina, dois picos catódicos são observados para a redução do Co^{2+} , com o segundo pico em maiores sobrepotenciais associado à redução de espécies mais coordenadas por glicina. Análise da corrente de pico catódica em função da velocidade de varredura (10^{-2} a 10^1 V/s), demonstrou ausência de controle proveniente de cinética homogênea prévia. Cálculos aproximados de parâmetros cinéticos apontaram para a eletroatividade do complexo $\text{Co}(\text{gly})^+$, com a redução de $\text{Co}(\text{gly})_2$ provavelmente correspondendo ao segundo pico catódico observado.

A dificuldade em encontrar situação experimental reprodutível e capaz de separar a contribuição da RDH e das reações homogêneas inibiu uma análise mecanística mais detalhada.

A presença de glicina permitiu a obtenção de filmes de cobalto em maiores sobrepotenciais e valores de pH. As características dos depósitos obtidos em pH 4 e 6 foram diferentes dos obtidos em sistema sem glicina. Análise morfológica por MEV revelou depósitos compostos de plaquetas perpendiculares ao substrato, apresentando certa porosidade e elevada área superficial, especialmente em baixos sobrepotenciais. Maior compactação e refinamento das características foi observado com aumento no sobrepotencial de deposição.

Os ensaios realizados com eletrodo de carbono vítreo mostraram que a RDH não ocorre em extensão apreciável neste substrato antes da eletrodeposição. A deposição de Co é então acompanhada de rápido desprendimento de H_2 . O início da eletrodeposição ocorre em potenciais mais negativos em relação ao Au, provavelmente associado a um maior custo energético para a nucleação do Co. As correntes de dissolução também apresentam algumas diferenças, que podem estar associadas às diferenças observadas nos estágios iniciais. Todas as outras características se mantiveram (picos catódicos, perfis de corrente na varredura reversa etc.).

5.3. Estudos Espectroeletróquímicos – FTIR in situ

Os estudos espectroeletróquímicos conduzidos tiveram como objetivo inicial analisar modificações no espectro de absorção no infravermelho durante o processo de eletrodeposição do Co em sistemas contendo glicina (*Sistema CGS*). Também foram realizados experimentos em soluções contendo apenas eletrólito auxiliar (*Sistema S*), soluções sem glicina (*Sistema CS*), soluções sem cobalto (*Sistema GS*), de modo a verificar a contribuição de cada componente ao espectro de absorção, e compreender seus comportamentos durante experimentos eletróquímicos.

5.3.1. Sistema S (Na_2SO_4)

Experimentos espectroeletróquímicos foram realizados em soluções aquosas contendo apenas Na_2SO_4 0,33 mol L⁻¹. O sulfato em meio aquoso possui uma banda de absorção em **1100 cm⁻¹**. Esta banda aparece com valor positivo de absorbância quando uma carga positiva é aplicada ao eletrodo. Quando a carga aplicada é negativa, a banda aparece com valores negativos de absorbância (diminuição da espécie absorvente em relação ao espectro referência). Isto acontece devido a configuração de camada delgada utilizada, que dificulta a difusão das espécies – a camada entre o eletrodo e a janela está “difusionalmente desacoplada” do restante da solução [30, 84]. O transporte de massa na região se dá principalmente através da *migração* dos íons, que ocorre com a passagem de corrente elétrica na célula eletróquímica.

A *Figura 51* mostra voltamogramas cíclicos obtidos para a solução de Na_2SO_4 0,33 mol L⁻¹, em pH 6. Os perfis estão de acordo com o esperado para um eletrodo de ouro (formação e redução de óxidos, pequena corrente de redução de O₂).

Quando o potencial do eletrodo se torna suficientemente positivo, a oxidação da água começa a ocorrer de modo significativo, com geração de H^+ e diminuição do pH interfacial. A Eq. 32 abaixo mostra a reação de desprendimento de oxigênio (RDO).

Em valores baixos de pH, a formação de hidrogenossulfato é favorecida:

Figura 51. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução Na_2SO_4 $0,33 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5, a 10 mV/s . O potencial inicial ($0,2 \text{ V}$) foi o mesmo para ambos experimentos, mas a direção inicial de varredura (catódica/anódica) foi diferente.

A Figura 52 mostra espectros de absorção no infravermelho obtidos durante experimento de voltametria cíclica em solução de Na_2SO_4 . Até aproximadamente $+0,80 \text{ V}$, apenas um pequeno aumento da absorbância em 1100 cm^{-1} é observado. Este aumento está associado à migração de íons sulfato para a região da camada fina para balancear o excesso de carga, como mencionado no início desta seção. No espectro obtido entre $0,80$ e $0,90 \text{ V}$, por outro lado, observa-se uma diminuição na absorção em 1100 cm^{-1} , e aparição de bandas

positivas em **1199** e **1050 cm^{-1}** . Com o avanço da varredura em potenciais mais positivos, as bandas são intensificadas.

Figura 52. Espectros de absorção no infravermelho obtidos em diferentes faixas de potencial, durante experimento de voltametria cíclica (5 mV/s), em solução Na_2SO_4 0,30 mol L^{-1} , pH 6,5.

O resultado indica a diminuição da concentração de sulfato (1100 cm^{-1}), e aumento na concentração de hidrogenossulfato (1199 e 1050 cm^{-1}). Ou seja, o aumento na acidez da região interfacial foi suficiente para deslocar significativamente o equilíbrio bissulfato/sulfato, Eq. 33 ($\text{pK}_a = 1,99$; para força iônica 1,0, $\text{pK}_a' = 1,08$ [65]). A presença de pontos isobésticos em 1063 e 1142 cm^{-1} também é um indício da existência do equilíbrio químico entre as espécies. Este resultado, observado em potenciais bastante positivos, serve de ilustração de como a presença de equilíbrios químicos envolvendo H^+/OH^- e espécies ativas no infravermelho podem ser indicativas do pH na região de camada fina.

Se o potencial do eletrodo se torna ainda mais positivo, observa-se uma drástica diminuição na absorção da radiação nas posições das bandas de absorção da solução como um todo (bandas da água e solutos). Isto ocorre devido à formação de “microbolhas” de O_2 (g), que causam deslocamento da solução na camada delgada.

Figura 53. Espectros de absorção no infravermelho obtidos em diferentes potenciais, registrados 30 s após o salto de potencial (e com o eletrodo ainda polarizado). Solução Na_2SO_4 $0,33 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,0. Verificam-se bandas negativas correspondentes ao sulfato (1100 cm^{-1}) e água (3490 , 3277 e 1645 cm^{-1} , indicadas na figura).

O mesmo é observado no limite catódico, ou seja, quando a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) torna-se suficientemente intensa para promover a formação de cavidades de H_2 . A grande diminuição na absorbância é mostrada na *Figura 53*. Esta diminuição na absorção ocorreu em potenciais menos negativos do que o esperado, e limitou os estudos a potenciais não muito negativos. É importante destacar que a diminuição das bandas de absorção da solução ocorre muito antes da observação da formação de bolhas (mesmo muito pequenas) no eletrodo, ou seja, trata-se de um acontecimento invisível a olho nu. Embora em ensaios eletroquímicos a corrente associada à RDH possa ser identificada, não é possível saber quando de fato a formação de H_2 começa a causar perturbações na interface.

Limites Catódicos - Os potenciais nos quais se inicia a formação das nano/microbolhas foi investigado, para todos os sistemas, em diferentes valores de pH. Os potenciais, efetivamente limites catódicos para o estudo espectroeletroquímico nas condições aqui apresentadas, são mostrados na *Tabela 7*.

Os experimentos consistiram em saltos de potencial, partindo do potencial inicial de +0,20 V (vs. Ag/AgCl), para potenciais mais negativos. O potencial inicial foi escolhido por estar próximo do potencial de circuito aberto para todos os sistemas, e estar com processos faradaicos em grau bastante reduzido. Com o sistema estável no potencial inicial, a intensidade de referência (*background*) foi registrada, e em seguida o salto de potencial realizado. A aquisição do espectro iniciou-se 5 segundos após o salto. O tempo de aquisição dos espectros foi de 20 segundos.

Tabela 7. Potenciais limite para estudo espectroeletroquímico na configuração utilizada, devido ao início da perturbação dos espectros no infravermelho por formação de H_2 (g), em função da composição das soluções utilizadas.

Sistema	E (vs. Ag/AgCl) / mV	
	<i>em pH 3</i>	<i>em pH 6</i>
S	-650	-800
CS	-600	-800
GS	-600	-800
CGS	-550	-750

De acordo com o esperado, a formação das microbolhas de $H_2(g)$ iniciou-se em potenciais mais negativos com a elevação do pH. Em pH 4 houve certa variação entre experimentos dos potenciais observados como limites (mas os valores ficaram entre os observados em pH 3 e 6).

A variação do limite catódico provocada pela composição da solução deve ser explicada pela presença (ou ausência) de espécies capazes de liberar H^+ e favorecer a RDH. Os deslocamentos dos equilíbrios químicos envolvendo H^+ durante os saltos de potencial ficarão evidentes nas seções a seguir.

5.3.2. Sistema CS ($\text{CoSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$)

Em **pH 3**, com os experimentos limitados a -0,60 V, não foram observados sinais de deposição de Co nos cronoamperogramas, nem foram observadas alterações significativas nos espectros (em relação ao Sistema S).

Para os valores de **pH 4 e 6**, no entanto, a eletrodeposição de Co foi claramente observada a partir de -700 mV (*Figura 54*), o que também está de acordo com os experimentos de voltametria cíclica apresentados anteriormente.

Figura 54. Cronoamperogramas para os saltos para potenciais -600 e -700 mV. Potencial inicial +200 mV. *Sistema S* (tracejado, Na_2SO_4 0,33 mol L^{-1}) e *Sistema CS* (CoSO_4 0,050 mol L^{-1} , Na_2SO_4 0,30 mol L^{-1}), **pH 4** (esq) e **pH 6** (dir). As curvas com correntes maiores correspondem a maior sobrepotencial aplicado, como esperado. A eletrodeposição de Co é claramente visualizada em -700 mV para ambos valores de pH.

A partir de -500 mV, e mais claramente a partir de -600 mV, são observadas algumas alterações no espectro infravermelho, em relação a sistema sem Co^{2+} (*Figura 55*). Ao redor de 3080 cm^{-1} surge banda negativa (diminuição na absorção). Tais números de onda elevados correspondem a estiramento O-H. A água apresenta bandas de absorção muito intensas em 3490 e 3277 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento simétrico e assimétrico, e a grande atenuação do sinal em geral inibe maiores investigações nesta região. Uma explicação tentativa para a evidente perda de absorção em 3080 cm^{-1} (estiramento de baixa energia) em potenciais negativos pode ser a reação de hidrólise envolvendo o Co^{2+} :

Hidróxidos metálicos apresentam banda de absorção relativa ao estiramento O-H em números de onda maiores que 3600 cm^{-1} [85]. Na *Figura 55*, um aumento na absorção pode ser observado em 3680 cm^{-1} , embora não muito definido devido à região problemática. Hidróxidos metálicos em estado sólido em geral apresentam absorção relativamente intensa para o estiramento O-H, pois apresentam OH^- “livre”. Quando o OH^- está solvatado em solução aquosa, a variação no momento de dipolo no estiramento é reduzida pelas interações intermoleculares, e a intensidade da absorção no infravermelho muito diminuída [86].

Figura 55. Espectros de absorção no infravermelho, obtidos em diversos potenciais, nos Sistemas S e CS, em pH 4. Espectros registrados no intervalo de 30 a 50 s após salto de potencial.

Outra alteração se dá na banda do sulfato em 1100 cm^{-1} que se torna mais intensa. Isto se explica em parte pela maior carga de eletrólise a ser balanceada pela migração de sulfato para fora da camada fina (devido à eletrodeposição do Co, *Figura 54*). Entretanto, a maior intensidade da banda negativa de sulfato já é observada desde -500 mV , o que também é curioso, uma vez que neste potencial a carga de eletrólise é praticamente igual em soluções com e sem Co^{2+} .

5.3.3. Sistema GS (glicina + Na_2SO_4)

O diagrama de distribuição de espécies de glicina calculado para o *Sistema GS* é mostrado na *Figura 10*, p. 55. Pelo diagrama, em pH 3 temos 22% de glicina em forma catiônica $\text{H}_2(\text{gly})^+$. Em pH 4, o percentual está ao redor de 3%. Em pH 6 praticamente só há *zwitterion* $\text{H}(\text{gly})^\pm$. Obviamente, os diagramas não são totalmente precisos, pois em soluções concentradas as interações específicas entre espécies também se tornam relevantes.

Os experimentos espectroeletroquímicos realizados em **pH 3 e 4** demonstram que, conforme o potencial do eletrodo torna-se mais negativo e a reação de desprendimento de hidrogênio se intensifica, o pH da camada fina aumenta, deslocando o equilíbrio $\text{H}_2\text{gly}^+/\text{Hgly}^\pm$ (*Figura 56*).

Figura 56. Equilíbrios entre a forma totalmente protonada e *zwitterion*, e entre *zwitterion* e forma aniônica da glicina (glicinato).

O deslocamento do equilíbrio em solução é evidenciado pela intensificação de bandas negativas em **1741 e 1263 cm^{-1}** , correspondentes ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ e dobramento COH [87, 88], modos vibracionais somente presentes na forma catiônica, com a carboxila protonada. Bandas positivas também se intensificam em **1601, 1504, 1413 e 1333 cm^{-1}** , e correspondem às bandas bastante intensas da forma *zwitterion* da glicina em solução [88, 89, 90].

Figura 57. Espectros de absorção no infravermelho obtidos em diferentes potenciais, para sistema GS (glicina 0,20 mol L⁻¹, Na₂SO₄ 0,33 mol L⁻¹), em **pH 3**. Espectros registrados no intervalo de tempo de 30-50 s.

Figura 58. Espectros de absorção no infravermelho obtidos em diferentes potenciais, para sistema GS (glicina 0,20 mol L⁻¹, Na₂SO₄ 0,33 mol L⁻¹), em **pH 4**. Espectros registrados no intervalo de tempo de 5-25 s.

Em pH 3, *Figura 57*, as bandas intensificam-se cada vez mais, até o limite catódico (formação H₂(g)). Por outro lado, em pH 4 (*Figura 58*), espectros registrados em potenciais mais negativos do que -600 mV não mostram mais alterações nas intensidades das bandas, o que deve indicar que em -600 mV todo H₂gly⁺ tornou-se Hgly[±].

Quando o Sistema GS está em **pH 6,0**, praticamente toda glicina está em forma *zwitterion*. Os experimentos espectroeletroquímicos realizados mostraram que apenas em potenciais bastante negativos (-750, -800 mV) são observadas alterações. A *Figura 59* mostra espectros registrados em -800 mV. Uma banda positiva, atribuída ao glicinato, é observada em **1562 cm⁻¹** [87, 88]. As bandas negativas em 1416 e 1331 cm⁻¹ também indicam deslocamento do equilíbrio em direção ao glicinato (que possui absorções menos intensas do que o *zwitterion* nestes números de onda) [88].

Figura 59. Espectros de absorção no infravermelho, obtidos durante salto potencioestático para -800 mV, nos intervalos de 5-25 s e 30-50 s. A banda negativa em 1645 cm⁻¹ indica início da formação de cavidades de H₂(g). *Marcações:* 1645 (δHOH), 1562, 1416 e 1331 cm⁻¹.

5.3.4. Sistema CGS ($\text{CoSO}_4 + \text{Glicina} + \text{Na}_2\text{SO}_4$)

O comportamento espectroeletroquímico do Sistema CGS em **pH 3** foi igual ao observado para o Sistema GS, ou seja, apenas o deslocamento do equilíbrio cátion/*zwitterion* foi observado (até o limite de -0,55 V).

De acordo com o diagrama presente na *Figura 11* (p. 56), em **pH 4** uma pequena fração da glicina está na forma de H_2gly^+ , e não há formação de complexos com cobalto. Os espectros registrados neste pH inicial durante os saltos de potencial refletiram esta situação: até -550 mV, os sinais de deslocamento do equilíbrio $\text{H}_2\text{gly}^+/\text{Hgly}^\pm$ tornaram-se mais pronunciados, indicando aumento progressivo no valor do pH, mesmo resultado obtidos para o sistema GS, sem Co^{2+} .

Por outro lado, em -600 mV (limite), os espectros obtidos para o Sistema CGS em pH 4 mostraram alterações compatíveis com a formação de complexos de cobalto com glicina (*Figura 60*), devido ao aumento do pH na camada fina. As bandas em 1412 e 1600 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico do carboxilato do *zwitterion* livre [88, 90], sofrem deslocamento para menores números de onda. Pela *Figura 60*, a banda do estiramento simétrico desloca-se progressivamente para 1405 cm^{-1} , e a do estiramento assimétrico, para 1582 cm^{-1} . A diminuição na energia dos modos vibracionais deve estar associada a interação do carboxilato com o Co^{2+} em solução [91]. Outra alteração significativa se dá na banda em 1333 cm^{-1} , bastante intensa na forma *zwitterion* livre (ωCH_2 [89]), mas que se torna menos intensa com a formação de complexos (como em glicinato livre).

Figura 60. Espectros de absorção no infravermelho para Sistemas GS (verde) e CGS (preto), obtidos em **-600 mV, pH 4**. Segundo espectro (30-50 s) do sistema CGS mostra início da perturbação por $H_2(g)$ (banda negativa em 1645 cm^{-1}). Marcações: 1600 e 1412 cm^{-1} (estiramentos carboxilato para glicina livre em solução, forma *zwitterion*).

Para o Sistema CGS em **pH 6**, os espectros apresentaram maior complexidade. Pela *Figura 11* (p. 56), inicialmente 11% da glicina está em forma de complexo com Co^{2+} (37% do Co^{2+} em forma de complexo).

Ao contrário do observado anteriormente, mesmo em potenciais pouco negativos já são observadas alterações nos espectros (*Figura 61*). Surgem bandas positivas em 1583 e 1403 cm^{-1} , e banda negativa em 1382 cm^{-1} . As bandas positivas aparecem nos números de onda correspondentes a modos de vibração característicos de complexo cobalto/glicina (estiramento carboxilato, como previamente discutido). A princípio, em potenciais pouco negativos o consumo de H^+ não deve ocorrer de modo a favorecer o aumento da concentração de complexos cobalto/glicina, ao menos em extensão apreciável, em meio desoxigenado com N_2 . Também não são observadas bandas negativas correspondentes às bandas da forma *zwitterion*, o que seria esperado (são observadas apenas a partir de -600 mV). Deste modo, as alterações observadas podem estar relacionadas a algum fenômeno interfacial.

Figura 61. Espectros de absorção no infravermelho obtidos em diferentes potenciais, para *Sistema CGS* (CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$), **pH 6**. Espectros registrados no intervalo de tempo de 30 a 50 s. Marcações: 1583 e 1403 cm^{-1} .

Para potencial de -600 mV e mais negativos, outras alterações são observadas (*Figura 62*). A banda em 1583 cm^{-1} continua a se intensificar, assim como a banda em 1403 cm^{-1} . Além disso, as bandas da forma *zwitterion* que são mais intensas do que de outras formas aparecem com intensidade negativa (consumo do *zwitterion*). Estas alterações provavelmente estão ligadas ao aumento no pH da camada fina, com consequente favorecimento da complexação do Co^{2+} pela glicina e diminuição da concentração da forma livre (*Figura 11*).

Para o Sistema CGS em pH 3 ou 4, não foi possível atingir potenciais suficientemente negativos para que a eletrodeposição do Co ocorresse. Em pH 6, os experimentos de voltametria cíclica mostraram que em -750 mV a eletrodeposição de Co ocorre sobre ouro. Os cronoamperogramas registrados nos experimentos espectroeletroquímicos apresentaram correntes mais elevadas do que em sistema GS, indicando possibilidade da eletrodeposição.

Figura 62. Espectros de absorção no infravermelho obtidos em diferentes potenciais, para *Sistema CGS* (CoSO_4 0,050 mol L^{-1} , glicina 0,20 mol L^{-1} , Na_2SO_4 0,30 mol L^{-1}), **pH 6**. Espectros registrados no intervalo de tempo de 30 a 50 s (exceto espectro registrado em -750 mV, que corresponde ao tempo de 5 a 25 s). Marcações: 1583 e 1403 cm^{-1} .

Adsorção da Glicina – Por meio de estudos espectroeletróquímicos (ATR-SEIRAS) em soluções de perclorato e fosfato ($\text{pH} \leq 7$), a adsorção de glicina em ouro foi identificada em potenciais maiores que 0 V (vs. Ag/AgCl) [92, 93]. A adsorção deve ocorrer através dos dois átomos de oxigênio do carboxilato, com a ligação $\text{C}_\alpha\text{-C}$ perpendicular à superfície [92, 93].

Nos experimentos realizados neste estudo, não foi possível identificar nos espectros nenhuma característica relativa à adsorção em potenciais negativos. Entretanto, a hipótese da adsorção não pode ser descartada totalmente: as absorções relativas podem ser pouco intensas, não detectáveis com a configuração experimental utilizada; a existência de perturbação significativa dos equilíbrios em solução envolvendo a glicina devido a RDH pode encobrir possíveis sinais; podem não ser observadas absorções devido à regra de seleção de superfícies.

A banda negativa observada em 1382 cm^{-1} , em pH 6, pode estar ligada a algum processo interfacial. Na posição da banda, não há nenhuma absorção tanto para a forma *zwitterion* como para a forma aniônica livres em solução [88, 89, 90]. No caso de complexos cobalto/glicina, também não são esperadas absorções neste número de onda (em pH 4 nada foi detectado). E pelo fato da banda ser negativa, trata-se de uma absorção que se perde conforme os potenciais tornam-se mais negativos. Foram realizados saltos anódicos, até +600 mV, e não foram observadas alterações significativas no espectro. Os resultados dos experimentos eletroquímicos também não sugerem a ocorrência de algum processo de transferência de carga diferente. Deste modo, uma possibilidade é a adsorção das espécies $\text{Co}(\text{gly})^+$ e/ou $\text{Co}(\text{gly})_2$ em potenciais maiores que 0/+200 mV, e que desorvem em potenciais menores. A adsorção pode ocorrer através do grupo carboxilato, com o deslocamento da energia do estiramento simétrico de aproximadamente 1403 cm^{-1} (complexo) para 1382 cm^{-1} (complexo adsorvido). Deste modo, as bandas positivas em 1403 cm^{-1} e 1583 cm^{-1} observadas mesmo em potenciais não muito negativos podem ser explicadas como oriundas da dessorção do complexo.

Dados mais definitivos sobre a ocorrência ou não da adsorção podem ser obtidos através de estudos SERS, por exemplo, mas por se tratar de um fenômeno que aparentemente ocorre apenas em potenciais positivos, tais estudos não foram perseguidos.

5.3.5. Conclusões Parciais

Durante os experimentos espectroeletroquímicos, foi observada perturbação no espectro de absorção em potenciais suficientemente negativos, atribuída a formação de nano/micro bolhas de $\text{H}_2(\text{g})$, deslocando a solução presente na camada delgada. Os limites de potencial para início da formação de cavidades de H_2 nas condições de estudo foram

estabelecidos em função da composição dos sistemas, e refletiram as concentrações de H^+ disponíveis.

Na janela de potencial disponível, os experimentos espectroeletroquímicos confirmaram a não ocorrência de reações de redução da glicina (como esperado). Também não foram observados indícios de adsorção em potenciais negativos, embora a ocorrência deste fenômeno não possa ser descartada – a variação de absorbância pode ser pouco intensa, e houve aparecimento de bandas intensas devido a perturbação dos equilíbrios existentes em solução.

Em pH 3, a glicina claramente atua de modo a favorecer a reação de desprendimento de hidrogênio, em relação a sistema sem glicina, com diminuição significativa na concentração de H_2gly^+ . Em pH 4, verificou-se formação de complexos cobalto-glicina na camada fina, inicialmente inexistentes, quando o potencial aplicado foi -0,60 V. Para pH 6, aumento na concentração dos complexos foi observada em potenciais suficientemente negativos, devido ao aumento do pH decorrente da RDH – que é significativa perante a eletrodeposição mesmo em pH 6, para sistemas contendo glicina. Ainda em pH 6, os espectros obtidos podem indicar ocorrência de adsorção de complexos cobalto-glicina sobre ouro, em potenciais mais positivos do que -0,2 V (vs. Ag/AgCl).

5.4 Estudo do pH na região interfacial durante a eletrodeposição

5.4.1. Microeletrodo indicador de pH - Filme de óxido de irídio eletrodepositado anodicamente

Os filmes de IrO_x foram eletrodepositados sobre microeletrodos de ouro (diâmetro ~25 µm) a partir de soluções contendo Ir⁴⁺, de coloração violeta profundo (*cf. Seção 4.3*). Os resultados iniciais não foram satisfatórios, com os microeletrodos de IrO_x apresentando flutuações consideráveis no potencial de circuito aberto, contrastando com o relatado na literatura [67, 68, 94]. As flutuações no potencial foram bastante reduzidas com os microeletrodos mantidos em meio aquoso por um período de dois dias. Alguns parâmetros da eletrodeposição também foram variados em busca de um sensor mais estável. Embora grandes diferenças não tenham sido observadas, bons resultados foram obtidos com oxidação potencioestática da solução por 240 s, em potencial +0,70 V vs. Ag/AgCl. Após o período de estabilização, os microeletrodos mostraram-se adequados para uso desde que calibrações antes e após o uso fossem realizadas, para maior controle.

A *Figura 63* mostra evolução temporal da corrente tipicamente registrada durante a eletrodeposição anódica potencioestática [69]. Após a aplicação de corrente ou potencial ao substrato, este é recoberto por um filme escuro bastante fino (menor que 5 µm – dada ausência de relevo perceptível no microscópio óptico), de coloração levemente azulada. Os filmes se mantiveram funcionais por pelo menos 90 dias (tempo máximo de observação).

O processo de deposição do óxido de irídio é mencionado na literatura como decorrência da oxidação do oxalato ligado ao Ir⁴⁺, o que desestabiliza a espécie na região interfacial e promove o crescimento de filme de óxido/hidróxido [66, 70]. Entretanto, trabalhos mais recentes replicaram a formação do filme de IrO_x utilizando outros ligantes além de oxalato (p.ex. EDTA), com resultados praticamente idênticos, e apontam para

provável oxidação da água coordenada ao Ir^{4+} como fator desencadeador para a formação do depósito [69].

Figura 63. Cronoamperograma registrado durante processo de eletrodeposição anódica de óxido de irídio, $E = 0,70 \text{ V vs. Ag/AgCl}$.

Figura 64. Curvas de calibração, potencial em função do pH, para um microeletrodo Au/IrO_x em solução contendo CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ e Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. ● = variação do pH obtida sem remoção do eletrodo da solução, com adição de alíquotas de NaOH ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 4,69$), □ = Dados obtidos com imersão do microeletrodo em 4 soluções com pH ajustado previamente (com NaOH). Quadro: equações de ajuste de reta.

A *Figura 64* mostra uma curva de calibração para o microeletrodo Au/IrO_x obtida através de titulação de solução contendo CoSO₄, glicina e Na₂SO₄ com solução de NaOH (círculos preenchidos, ●). Esta curva foi obtida colocando-se a diferença de potencial observada entre o eletrodo indicador e um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) em função do valor de pH determinado através de eletrodo de vidro. O gráfico mostra uma resposta linear do potencial do microeletrodo em função do pH do meio, para valores de pH entre 4,5 e 11. A sensibilidade também se mostrou muito boa, com -74 mV/unidade de pH (resposta super-nernstiana).

De acordo com dados presentes na literatura, é bastante provável que a sensibilidade do filme de óxido de irídio ao pH seja consequência do equilíbrio envolvendo os óxidos-hidróxidos de Ir⁴⁺/Ir³⁺ [69, 70, 95]. A resposta super-nernstiana observada nos AEIROFs deve estar relacionada com os diferentes graus de hidratação dos óxidos, pois sensores de IrO_x mais densos e cristalinos, fabricados por *sputtering* ou tratamento térmico apresentam sensibilidade nernstiana (~59 mV/pH) [96]. Um equilíbrio químico possível envolvendo Ir⁴⁺/Ir³⁺ é [95]:

Para esta equação, teríamos a seguinte equação de Nernst para a relação E/pH:

$$E = E^0 - \frac{0,059(3-2x)}{2} pH \quad (Eq. 36)$$

Pela *Eq. 36* tem-se que, para valores de $x < 0,5$, o sensor baseado na *Eq. 35* é super-nernstiano (sensibilidade > 59 mV/pH).

A *Figura 64* acima também apresenta uma calibração realizada através de imersão do microeletrodo Au/IrO_x em quatro soluções com pH ajustado previamente (quadrados vazados, □). Os dois experimentos (□ e ●) estão separados por um período de aproximadamente duas horas, e a comparação entre eles permite sumarizar o comportamento dos AEIROFs obtidos:

i. A sensibilidade mantém-se praticamente inalterada mesmo em um período de vários dias. A sensibilidade (coef. angular) foi avaliada com coleta de pontos num intervalo de tempo pequeno (< 20 min);

ii. Há, entretanto, uma flutuação nos potenciais registrados pelo eletrodo, que se manifesta como uma mudança no *coeficiente linear* da curva de calibração E/pH. Esta variação é notada em tempos longos (> 1 h).

É importante notar que as mesmas flutuações foram observadas em meio contendo apenas fosfato, de modo que a presença de Co^{2+} (ou glicina) não deve estar entre as suas causas.

A Figura 65 mostra outro ensaio, no qual uma solução contendo glicina e apenas 1 mM de CoSO_4 foi titulada com solução concentrada de CoSO_4 . O pH inicial, ao redor de 5,5, diminui com a adição de Co^{2+} , devido a reação de complexação que libera H^+ . Mesmo com grande aumento na concentração de Co^{2+} em solução, de aproximadamente 1 mM até 0,11 M, a resposta do microeletrodo manteve-se sensível apenas à concentração de H^+ .

Figura 65. Curva de calibração para microeletrodo de IrOx, obtida a partir de solução contendo glicina (0,20 M) e CoSO_4 (1 mM), pH 5,4, à qual alíquotas de solução concentrada de CoSO_4 foram adicionadas.

Os resultados apresentados nas *Figura 64* e *65* permitem concluir que o microeletrodo de Au/IrO_x responde bem a variações no pH da solução, e sua resposta não é afetada por variações nas concentrações de glicina/glicinato ou Co²⁺ e seus complexos. Os valores de sensibilidade obtidos (-65 a -78 mV/pH) mantiveram-se estáveis. As medidas de pH serão precisas caso cuidados sejam tomados para minimizar os problemas de variação nos potenciais em tempos longos.

Para a determinação correta da distância microeletrodo-substrato nas medidas de pH *in situ*, o microeletrodo é submetido a um potencial de -600 mV e a corrente de redução do oxigênio é acompanhada (cf. detalhes na *Seção 4.3*). Com o término do procedimento de aproximação, um potencial de +400 mV é aplicado para acelerar a recuperação do sensor. Deste modo, para o sucesso do estudo, o microeletrodo indicador de pH não pode ter sua resposta alterada após estas perturbações.

Em todos os experimentos apresentados, as curvas de calibração obtidas antes e depois das medidas apresentaram o mesmo coeficiente angular. Entretanto, a variação do coeficiente linear foi expressiva, como esperado. Um exemplo é mostrado na *Figura 66*. Com isso, apenas o valor do coeficiente angular foi de fato utilizado, ou seja, no primeiro experimento após a aproximação, considerou-se que o potencial do microeletrodo corresponde ao pH inicial da solução, previamente determinado.

Figura 66. Curvas de calibração, potencial em função do pH, para um microeletrodo Au/IrO_x em solução contendo CoSO₄ 0,050 mol L⁻¹, glicina 0,20 mol L⁻¹ e Na₂SO₄ 0,30 mol L⁻¹. ■ = calibração inicial; ● = calibração após 4 horas, após obtenção de dados. Quadro: equações de ajuste de reta.

5.4.2. Sistema CGS

Medições do pH em região interfacial durante experimentos eletroquímicos em soluções contendo CoSO₄ 0,050 mol L⁻¹, Na₂SO₄ 0,30 mol L⁻¹ e glicina 0,20 mol L⁻¹ foram realizadas, para valores de pH 6 e 4. As medidas de pH local foram efetuadas com o microeletrodo posicionado a uma distância de **50 μm** de um substrato de carbono vítreo.

Resultados para soluções com valor de **pH 6** podem ser observados nas *Figura 67* e *68*. Durante experimentos de voltametria cíclica (*Figura 67*), nota-se que o aumento do pH interfacial se torna acentuado a partir do início da eletrodeposição de cobalto. Este resultado está de acordo com discussão realizada previamente (*Seção 5.2.2.2*): a reação de despreendimento de hidrogênio (RDH) é muito lenta sobre eletrodo de carbono vítreo. Com a deposição de Co sobre o eletrodo, a RDH é catalisada, e a redução da água causa elevação no pH. O pH atinge valores maiores com limites catódicos mais negativos, como esperado. Algumas perturbações de origem desconhecida surgem em valores de pH superiores a 8.

Na varredura reversa, para $E > -0,9$ V, o pH decai para o valor inicial de 6,0. Na *Figura 67*, as oscilações observadas para o valor do pH na região de pico anódico ($-0,4 < E < -0,2$ V) são artefatos originários da correção de queda ôhmica, devido à acidental falta de sincronia entre os dados.

Figura 67. Voltamogramas cíclicos e medição simultânea do pH a uma distância de 50 μm do substrato. Solução $CoSO_4$ 0,050 mol L^{-1} , glicina 0,20 mol L^{-1} , Na_2SO_4 0,30 mol L^{-1} , pH 6,0. Limites catódicos: -1,10 V (A) e -1,16 V (B). Varredura inicial em sentido catódico, partindo de 0,1 V, a 10 mV/s.

Figura 68. Cronoamperogramas e medições simultâneas de pH ($z = 50 \mu\text{m}$) em solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, **pH 6,0**. Saltos potencioestáticos para $-0,8 \text{ V}$ (A), $-0,9 \text{ V}$ (B), $-1,0 \text{ V}$ (C) e $-1,1 \text{ V}$ (D). Após salto potencioestático, o circuito foi aberto. Entre os experimentos, houve oxidação para limpeza do substrato.

O pH próximo da interface eletroquímica também foi investigado durante experimentos de saltos de potenciais (*Figura 68*). Para todos os experimentos, o salto potencioestático provocou aumento no pH local. Ao final do experimento, o controle de célula é desligado (circuito aberto, $I = 0$). Em todos os casos, o pH retornou a valor muito próximo do valor inicial.

Para o potencial de $-0,8 \text{ V}$, não há deposição de Co sobre carbono vítreo. O processo predominante neste potencial no eletrodo de carbono vítreo é a reação de redução de O_2 (RRO). Embora as soluções eletrolíticas sejam previamente borbulhadas com N_2 , o sistema de MEQV utilizado é aberto e não há como manter atmosfera de N_2 acima da solução. Um

pequeno aumento no valor do pH é observado na distância de 50 μm do substrato, e que corresponde a diminuição de aproximadamente 15% na concentração de H^+ .

Para potencial de -0,9 V, a eletrodeposição de Co ocorre em baixa velocidade. O aumento do pH local ocorre lentamente conforme o depósito de Co cresce sobre o eletrodo de carbono vítreo e atua como catalisador da RDH.

Em -1,0 e -1,1 V os processos de nucleação e crescimento do Co sobre o substrato ocorrem de modo rápido o suficiente para que o pH local aumente bruscamente com o salto de potencial. Novamente acima de pH 8,0 são observadas flutuações na medição (a perturbação na *Figura 68C*, em $75 < t < 100$ s, foi provavelmente causada pela formação de bolhas de H_2).

Resultados para **pH 4** foram semelhantes (*Figura 69 e 70*).

As voltametrias cíclicas em solução com pH 4 também apresentaram aumento significativo no pH próximo do substrato, evidenciando a ocorrência de RDH juntamente com o processo de eletrodeposição do Co. Uma vez que Co metálico é depositado sobre o substrato, a redução da água é catalisada e grande aumento no pH é observado.

Quando o experimento de voltametria cíclica a 10 mV/s foi realizado com limite catódico -1,16 V (*Figura 69-A*), o pH a 50 μm do substrato elevou-se até 6,5. Para voltametria cíclica realizada com limite catódico bastante negativo de -1,24 V, o valor do pH da solução a 50 μm do substrato elevou-se até 9,5, tendendo a estabilizar-se na varredura reversa. Isto pode indicar efeito tampão da glicina presente em alta concentração (pK_a 9,7).

Em todos experimentos de voltametria cíclica, o pH tende a retornar a valor muito próximo do inicial, quando o potencial é feito suficientemente positivo para diminuir a intensidade da RDH.

Figura 69. Voltamogramas cíclicos e medição simultânea do pH a uma distância de 50 μm do substrato. Solução CoSO_4 0,050 mol L^{-1} , glicina 0,20 mol L^{-1} , Na_2SO_4 0,30 mol L^{-1} , **pH 4,0**. Limites catódicos: -1,16 V (A) e -1,24 V (B). Varredura inicial em sentido catódico, partindo de 0,2 V, a 10 mV/s.

Experimentos de saltos potenciostáticos também foram realizados em pH 4 (*Figura 70*). Para o potencial de -0,8 V, apenas um pequeno aumento no valor de pH é observado (ao redor de 0,05 unidades de pH), devido a RRO. O cronoamperograma obtido para -0,9 V mostra que a eletrodeposição de Co ocorre lentamente neste potencial. Novamente, é possível observar que a RDH se torna relevante apenas quando Co é depositado no substrato. Saltos para potenciais mais negativos mostram tendência de estabilização do valor do pH ao redor de

9. Dependendo do tempo de eletrólise, também surgem interferências provocadas por bolhas de H_2 (como observado na *Figura 70-C* após 45s).

Figura 70. Cronoamperogramas e medições simultâneas de pH ($z = 50 \mu\text{m}$) em solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, glicina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, **pH 4,0**. Saltos potencioestáticos para $-0,8 \text{ V}$, $-0,9 \text{ V}$ (**A**), $-1,0 \text{ V}$ (**B**), $-1,1 \text{ V}$ (**C**) e $-1,2 \text{ V}$ (**D**). Após salto potencioestático, abriu-se o circuito. Entre os experimentos, houve oxidação para limpeza do substrato.

O significativo aumento no valor do pH durante a eletrodeposição indica que, como esperado, a glicina inibe a formação de hidróxidos que poderiam impedir o aumento de pH. A formação de hidróxidos em pequena quantidade ou de modo transiente, por outro lado, não pode ser descartada, principalmente pela presença de flutuações na corrente/pH. A presença da RRO, ainda que discreta, pode ser um fator complicador.

É interessante notar que, ao menos partindo de um substrato de carbono vítreo, onde a nucleação não é muito favorável, não é possível eletrodepositar cobalto sem substancial RDH paralela em soluções contendo glicina, mesmo em pH 6. A presença de glicina deve favorecer a RDH, e como discutido na *Seção 5.2.2.1*, o aumento em sua concentração diminui a eficiência de corrente.

5.4.3. Sistema CS

Estudos do pH em região interfacial durante experimentos eletroquímicos em soluções contendo CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ foram realizados. As medidas de pH local foram realizadas com o microeletrodo posicionado a uma distância de $50 \text{ }\mu\text{m}$ do substrato de carbono vítreo. Em oposição aos experimentos apresentados previamente, os resultados das medições de pH em soluções sem glicina foram mais complexos do que em sistema contendo glicina.

Experimentos de voltametria cíclica foram realizados em solução com pH 4 (*Figura 71*). Quando os potenciais atingem valores na qual a RRO é intensificada ($E < -0,3 \text{ V}$), um aumento no pH local é observado, ou seja, para soluções sem glicina, a concentração inicial de H^+ diminui em aproximadamente um terço – variação maior do que na solução contendo glicina.

Em soluções sem glicina, o crescimento do depósito de Co é muito mais “explosivo” e os voltamogramas cíclicos apresentam picos catódicos bastante agudos e com variação brusca na escala de corrente. Tal fato atrapalha a correção da queda ôhmica no sinal potenciométrico, e provavelmente os picos agudos de aumento de pH observados no início da eletrodeposição do Co não são reais (artefatos). Ainda assim, um aumento mais pronunciado no valor do pH local é observado com o início da eletrodeposição.

Figura 71. Voltamogramas cíclicos e medição simultânea do pH a uma distância de 50 μm do substrato. Solução CoSO_4 0,050 mol L^{-1} , Na_2SO_4 0,30 mol L^{-1} , **pH 4,0**. Limites catódicos: -1,0 V (A) e -1,1 V (B). Varredura inicial em sentido catódico, partindo de 0,1 V, a 10 mV/s.

O aumento do pH registrado durante a eletrodeposição do cobalto foi muito menor do que o observado em soluções contendo glicina. Também são claramente observadas *oscilações* no pH. Na varredura reversa, mesmo após o término da eletrodeposição de Co e da RDH, um aumento no pH é observado novamente, na região de oxidação do depósito. Entretanto, aproximadamente um minuto após o experimento o pH retornou ao valor inicial.

A interpretação dos dados encontra algumas dificuldades. O aumento no valor do pH a 50 μm do substrato foi pequeno. Isto pode ocorrer se a redução da água for muito lenta ou se a alteração na concentração de H^+ se restringir a uma distância inferior a 50 μm , por exemplo pela ação de reação homogênea envolvendo H^+ .

Figura 72. Voltamogramas cíclicos (10 mV/s) em eletrodo de cobalto eletrodepositado sobre carbono vítreo. *Soluções:* (i) Na_2SO_4 0,33 mol L^{-1} ; (ii) glicina 0,20 mol L^{-1} , Na_2SO_4 0,33 mol L^{-1} ; ambas em **pH 6,1**. *Preparo do eletrodo:* deposição partindo de **sistema CS** ($E = -0,9$ V, $Q = 0,1$ C/ cm^2), eletrodo rapidamente enxaguado com H_2O antes de imersão na solução sob estudo, sem contato com ar (secagem). O mesmo eletrodo foi usado nos dois experimentos mostrados.

Figura 73. Voltamogramas cíclicos (10 mV/s) em eletrodo de cobalto eletrodepositado sobre carbono vítreo. *Soluções:* (i) Na_2SO_4 0,33 mol L^{-1} ; (ii) glicina 0,20 mol L^{-1} , Na_2SO_4 0,33 mol L^{-1} ; ambas em **pH 6,1**. *Preparo do eletrodo:* deposição partindo de **Sistema CGS** ($E = -0,9$ V, $Q = 0,1$ C/ cm^2), eletrodo rapidamente enxaguado com H_2O antes de imersão na solução sob estudo, sem contato com ar (secagem). O mesmo eletrodo foi usado nos dois experimentos mostrados.

Como já observado, a RDH é menos intensa sobre cobalto em sistema sem glicina. Entretanto, as *Figuras 72 e 73* mostram que a redução de água não deve ser insignificante sobre eletrodo de Co em $E < -1,0$ V.

No sistema CS, a hidrólise do Co^{2+} pode ocorrer e mitigar o aumento no pH (*Eq. 37*).

Por outro lado, a concentração de CoOH^+ que pode ser atingida é pequena (*Figura 9, p. 55*), e este equilíbrio confere baixo “poder tamponante” à solução.

A formação de Co(OH)_2 , por sua vez, pode ocorrer em grande extensão em solução, e impedir aumento no pH de maneira efetiva. Entretanto, os valores de pH registrados nos experimentos ficaram bem abaixo do necessário para a formação de Co(OH)_2 . Para que o pH não se eleve de modo significativo a 50 μm do eletrodo, os hidróxidos, caso sejam formados pela redução da água devem se incluir no depósito (ou ter cinética de dissolução muito lenta).

As oscilações observadas durante a eletrodeposição do cobalto em sistema CS também podem estar ligadas à precipitação de hidróxidos sobre o eletrodo. Considerando as reações abaixo:

A formação de $\text{Co(OH)}_2(\text{s})$, além de ter efeito “tampão”, também pode causar certa passivação no eletrodo, o que prejudica a ocorrência da RDH. Com a diminuição da RDH, o equilíbrio da *Eq. 39* pode se reverter e se deslocar para a esquerda. O processo de dissolução do Co(OH)_2 , por outro lado, reativa a *Eq. 38*, que causou sua formação em primeiro lugar. Este esquema já foi utilizado para explicar oscilações observadas durante a eletrodeposição do zinco em certas condições [97]. O fato de algumas oscilações também serem visualizadas nos voltamogramas cíclicos durante a eletrodeposição do Co também favorece esta explicação.

Por último, mas não menos importante, a ocorrência da RRO (ainda que discreta) pode introduzir complicações na química interfacial, e estimular a formação de hidróxidos.

Experimentos de voltametria cíclica em solução com **pH 3** também foram realizados (*Figura 74*). O aumento do pH registrado durante a eletrodeposição do Co também foi pequeno, e as oscilações na medida se mantiveram.

Figura 74. Voltamogramas cíclicos e medição simultânea do pH a uma distância de 50 μm do substrato. Solução CoSO_4 0,050 mol L^{-1} , Na_2SO_4 0,30 mol L^{-1} , **pH 3,0**. Limites catódicos: -1,1 V (A) e -1,2 V (B). Varredura inicial em sentido catódico, partindo de 0,25 V, a 10 mV/s.

Para sistema com pH 3, durante a oxidação do depósito, não houve perturbação significativa no valor do pH medido. O mesmo não acontece em pH 4 (*Figura 71*), onde um novo aumento no pH foi observado durante a oxidação, e isto pode se relacionar com a liberação de hidróxidos presentes no depósito. Para a *Figura 71-A*, com limite catódico -1,0 V, temos um caso mais simples no qual a dissolução termina e o pH retorna ao seu valor inicial. Por outro lado, para a *Figura 71-B*, com limite catódico -1,1 V e com maior corrente de dissolução, o processo de oxidação do Co não termina mesmo em potenciais positivos, devido a processo de passivação. Com dissolução mais lenta, o pH medido também levou mais tempo para retornar ao valor inicial.

Experimentos envolvendo saltos de potencial foram realizados em pH 4 (*Figura 75*). Em -0,7 V, quando o processo predominante deve ser a RRO, o aumento do pH foi significativo, superando o aumento observado para sistemas com glicina. Em -0,7 V, a mudança de pH implica que a concentração de H^+ diminui em 40%. Ao término do salto de potencial, o pH retornou ao valor inicial.

Quando o potencial aplicado foi -0,8 V houve eletrodeposição de Co em baixa velocidade. O aumento no pH local foi praticamente igual ao observado para -0,7 V. Tal fato indica que, para a solução sem glicina em pH 4, é possível eletrodepositar Co sobre carbono vítreo sem que a RDH atinja grau elevado. Ao contrário do observado em -0,7 V, o pH não retornou ao valor inicial ao término do salto de potencial. Uma explicação possível é a corrosão do filme de Co pela RRO. Quando o depósito foi oxidado eletroquimicamente, o pH retornou ao valor inicial.

Figura 75. Cronoamperogramas e medições simultâneas de pH ($z = 50 \mu\text{m}$) em solução CoSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, **pH 4,0**. Saltos potenciostáticos para $-0,7 \text{ V}$ (A), $-0,8 \text{ V}$ (B), $-0,9 \text{ V}$ (C) e $-1,0 \text{ V}$ (D). Após salto potenciostático, abriu-se o circuito. Entre os experimentos, houve oxidação para limpeza do substrato.

Quando saltos potenciostáticos são realizados para potenciais mais negativos (*Figura 75-C-D*), o valor de pH não se eleva muito mais, de acordo com o já observado, e aparecem oscilações no valor de pH. As oscilações podem estar relacionadas a formação de $\text{Co(OH)}_2(\text{s})$ durante a eletrólise, como já discutido. A posterior dissolução dos hidróxidos formados pode explicar a tendência do pH *aumentar* ao término do salto de potencial, ao contrário do observado até agora.

5.4.4. Conclusões Parciais

Microeletrodos baseados em filmes de óxido de irídio eletrodepositado anodicamente foram construídos. Os sensores apresentaram resposta super-nernstiana, e insensibilidade à concentração de glicina e cobalto em solução. Flutuações significativas foram observadas no potencial do eletrodo em tempos relativamente longos, mas a manutenção da sensibilidade permitiu a realização dos experimentos de medida de pH próximo ao eletrodo.

Os experimentos realizados em soluções contendo cobalto e glicina mostraram aumento bastante significativo no valor do pH da região interfacial durante a eletrodeposição. Na ausência de deposição, a RDH sobre carbono vítreo é bastante lenta e o aumento no valor do pH discreto. Durante a eletrodeposição, a RDH é significativa mesmo em solução com pH 6 e baixos sobrepotenciais. Em pH 4, a elevação do pH foi mais do que suficiente para favorecer a formação de complexos cobalto-glicina, inicialmente inexistentes. Em soluções contendo glicina houve um aumento expressivo no pH, com valores até 9,5 sendo registrados a 50 μm da interface.

Experimentos em soluções sem glicina também foram realizados em pH 3 e 4. Durante a eletrodeposição, o aumento no pH local foi menor do que para sistema contendo glicina. A eletrodeposição de Co em baixos sobrepotenciais (-0,8 V) foi possível sem grande intensificação da RDH, ao contrário do observado para soluções contendo glicina. Por outro lado, oscilações bastante aparentes nas medidas de pH podem indicar a formação de hidróxidos na superfície do eletrodo. Desta modo, o comportamento do pH próximo ao substrato durante a eletrodeposição de cobalto em soluções *sem glicina* levanta questões que precisam ser melhor estudadas.

6. CONCLUSÕES

A investigação dos efeitos da glicina no processo de eletrodeposição do cobalto foi realizada, com uma caracterização geral dos processos em função da presença ou não de glicina, de sua concentração e do pH da solução. Para uma melhor compreensão dos fenômenos interfaciais, estudos auxiliares foram realizados, envolvendo espectroscopia de absorção no infravermelho *in situ*, e medição do pH próximo a interface com uso de microeletrodo indicador de pH.

Os estudos realizados evidenciaram que a presença de glicina em solução provoca aumento da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), com consequente diminuição da eficiência de corrente para a eletrodeposição do cobalto. Maiores concentrações de glicina levam a deposição com menor eficiência, e isto deve se relacionar a presença de “prótons disponíveis” para redução (participantes dos equilíbrios ácido-base).

Por outro lado, as capacidades complexantes e estabilizantes da glicina, esperadas pelos dados termodinâmicos, foram efetivas em situações operacionais. A glicina se mostrou eficaz em inibir a formação de hidróxidos de cobalto, ao menos em extensão apreciável. Isto pôde ser verificado na supressão de passivação do eletrodo durante dissolução do cobalto, mesmo em baixas concentrações de glicina e altos valores de pH; pela obtenção de depósitos de boa qualidade, sem precipitação de hidróxidos (em grande quantidade) em sobrepotenciais relativamente altos; na elevação do pH da região interfacial durante a eletrodeposição para valores superiores ao da formação de Co(OH)_2 caso a glicina não estivesse presente em solução; na ausência de modificações nas bandas relativas ao estiramento O-H em potenciais negativos, que de modo especulativo, podem se relacionar com formação de hidróxidos.

Em comparação com sistemas sem glicina, a cinética de redução do Co^{2+} é mais lenta em presença de glicina, ou de outro modo, o favorecimento cinético observado em $\text{pH} > 3$ não ocorre em soluções contendo concentrações suficientes de glicina. Este fato pode se relacionar

com a inibição da formação de hidróxidos, uma vez que a espécie CoOH^+ é proposta por vários autores como a espécie eletroativa em meio não ácido ($\text{pH} > 3$, de modo geral).

A eletrodeposição do cobalto torna-se mais difícil com aumento do número de glicinatos ligados ao Co^{2+} . Dois picos catódicos foram observados nos experimentos de voltametria cíclica realizados em valores suficientemente elevados de pH ($\text{pH} > 6$), com o segundo pico (em maiores sobrepotenciais) tornando-se mais relevante com aumento no pH. O comportamento da corrente de pico catódico em função da velocidade de varredura foi estudado, com a velocidade de varredura variando mais de quatro ordens de grandeza, e evidenciou a eletroatividade da espécie complexa $[\text{Co}(\text{gly})]^+$, com $\text{Co}(\text{gly})_2$ provavelmente também sofrendo redução direta, sem dissociação prévia.

Um estudo detalhado da cinética de deposição do cobalto em função das espécies presentes em solução foi dificultado pela RDH e alteração das concentrações das espécies de glicina em equilíbrio durante a eletrodeposição.

As medições de pH próximo a interface eletroquímica revelaram aumento bastante significativo no pH durante a eletrodeposição do cobalto em soluções contendo glicina. Este aumento foi verificado mesmo em soluções com pH 4, onde inicialmente não há complexos cobalto-glicina. Deste modo, a participação de espécies complexas durante a eletrodeposição em pH 4 deve ser significativa, mesmo em sobrepotenciais não muito elevados. O aumento na concentração de complexos também foi observado diretamente por espectroscopia de absorção no infravermelho *in situ*, ainda que em situação diferenciada de camada fina.

Indícios de adsorção de glicina sobre ouro em potenciais negativos não foram observados nos estudos FTIR *in situ*. Ainda assim, a adsorção não pode ser descartada, pois pode dar origem a absorções pouco intensas ou ocultas por bandas originárias de alterações na solução.

Os depósitos de Co obtidos em pH 3 a partir de soluções contendo glicina apresentaram morfologia diferente da observada em depósitos obtidos em pH 4 ou superior, e

também de banhos sem glicina. Uma compreensão ainda mais refinada dos processos interfaciais é necessária para explicar as diferenças observadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. Osaka, T. Asashi, J. Kawaji e T. Yokoshima, *Electrochim. Acta*, vol. 50, p. 4576, 2005.
- [2] P. C. Andricacos, *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 8, n. 1, p. 32, 1999.
- [3] D. Schwartz, *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 15, n. 1, p. 34, 2006.
- [4] W. Schwarzacher, *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 15, n. 1, p. 32, 2006.
- [5] P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans e H. Deligianni, *IBM J. Res. Develop.*, vol. 42, n. 5, p. 567, 1998.
- [6] T. J. Pricer, M. J. Kushner e R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, n. 8, p. C406, 2002.
- [7] D. Josell, D. Wheeler, W. H. Huber e T. P. Moffat, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, n. 1, p. 16102, 2001.
- [8] D. Josell, D. Wheeler e T. P. Moffat, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n. 10, p. D570, 2012.
- [9] T. P. Moffat e D. Josell, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n. 4, p. D208, 2012.
- [10] P. Enghag, *Encyclopedia of the Elements*, Wiley, 2008.
- [11] F. Cardarelli, *Materials Handbook: A concise desktop reference*, 2ª ed., Londres: Springer, 2008, p. 141.
- [12] M. Ciureanu, F. Beron, L. Clime, P. Ciureanu, A. Yelon, T. A. Ovari, R. W. Cochrane, F. Normandin e T. Veres, *Electrochim. Acta*, vol. 50, p. 4487, 2005.
- [13] P. L. Cavallotti, M. Bestetti e S. Franz, *Electrochim. Acta*, vol. 48, p. 3013, 2003.
- [14] X. Xu, M. Ghidini e G. Zangari, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n. 4, p. D240, 2012.
- [15] O. Ergeneman, K. M. Sivaraman, S. Pané, E. Pellicer, A. Teleki, A. M. Hirt, M. D. Baró e B. J. Nelson, *Electrochim. Acta*, vol. 56, p. 1399, 2011.
- [16] G. Inzelt, "Standard, Formal and Other Characteristic Potentials os Selected Electrode Reactions," em *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 7A, A. J. Bard, M. Stratmann, F. Scholz e C. J. Pickett, Eds., Wiley-VCH, 2006, p. 17.
- [17] M. S. Khatri, H. Schlörb, S. Fahler, L. Schultz, B. Nandan, M. Böhme, R. Krennek e M. Stamm, *Electrochim. Acta*, vol. 54, p. 2536, 2009.
- [18] I. Mizushima, P. T. Tang, H. N. Hansen e M. A. J. Somers, *Electrochim. Acta*, vol. 51, p. 6128, 2006.
- [19] L. Huang, H. Wei, F. Ke, X. Fan, J. Li e S. Sun, *Electrochim. Acta*, vol. 54, p. 2693, 2009.
- [20] A. E. Mohamed, S. M. Rashwan, S. M. Abdel-Wahaab e M. M. Kamel, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 33, p. 1085, 2003.
- [21] S. M. Rashwan, A. E. Mohamed, S. M. Abdel-Wahaab e M. M. Kamel, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 33, p. 1035, 2003.
- [22] M. Schwartz, N. V. Myung e K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n. 7, p. C468, 2004.
- [23] M. C. Esteves e P. T. A. Sumodjo, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n. 8, p. C540, 2006.
- [24] F. A. Cotton e F. R. S. G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3ª ed., Interscience Publishers, 1972.

- [25] D. C. Harris e M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*, New York: Dover Publications Inc., 1989, pp. 1-4.
- [26] A. Bewick, K. Kunimatsu e B. S. Pons, *Electrochim. Acta*, vol. 25, p. 465, 1980.
- [27] A. Bewick e K. Kunimatsu, *Surf. Sci.*, vol. 101, p. 131, 1980.
- [28] T. Iwasita e F. C. Nart, *Progress in Surf. Sci.*, vol. 55, n. 4, p. 271, 1997.
- [29] R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.*, vol. 44, p. 310, 1966.
- [30] T. Iwasita e F. C. Nart, "In-Situ Fourier Transform Spectroscopy," em *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, vol. 4, VCH: Weinheim, 1995, p. 122.
- [31] K. Márquez, R. Ortiz, J. W. Schultze, O. P. Márquez, J. Márquez e G. Staikov, *Electrochim. Acta*, vol. 48, p. 711, 2003.
- [32] P. Christensen e A. Hamnett, *Electrochim. Acta*, vol. 45, p. 2443, 2000.
- [33] K. E. Heusler, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, vol. 66, p. 177, 1962.
- [34] K. E. Heusler, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, vol. 71, p. 620, 1967.
- [35] K. E. Heusler e L. Gaiser, *Electrochim. Acta*, vol. 13, p. 59, 1968.
- [36] M. L. Kronenberg, J. C. Banter, E. Yeager e F. Hovorka, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 110, p. 1007, 1963.
- [37] N. Sato e G. Okamoto, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 111, p. 897, 1964.
- [38] V. I. Kravtsov e O. G. Lokshanova, *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 36, p. 1281, 1962.
- [39] Z. A. Iofa e W. Pao-ming, *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 36, p. 1395, 1962.
- [40] M. V. Simonova e A. L. Rotinyan, *J. Appl. Chem. USSR*, vol. 37, p. 1936, 1964.
- [41] I. Epelboin e R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 118, n. 10, p. 1577, 1971.
- [42] J. Scoyer e R. Winand, *Surf. Technol.*, vol. 5, p. 169, 1977.
- [43] C. Q. Cui, S. P. Jiang e A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, p. 3418, 1990.
- [44] R. Bertazzoli e M. F. B. Sousa, *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 8, n. 4, p. 357, 1997.
- [45] A. Vincenzo e P. L. Cavallotti, *Electrochim. Acta*, vol. 49, p. 4079, 2004.
- [46] O. E. Kongstein, G. M. Haarberg e J. Thonstad, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 37, p. 669, 2007.
- [47] M. I. Jeffrey, W. L. Choo e P. L. Breuer, *Minerals Engineering*, vol. 13, n. 12, p. 1231, 2000.
- [48] J. O. Bockris, D. Drazic e A. R. Despic, *Electrochim. Acta*, vol. 4, p. 325, 1961.
- [49] J. T. Matsushima, F. Trivinho-Strixino e E. C. Pereira, *Electrochim. Acta*, vol. 51, p. 1960, 2006.
- [50] M. Lafouresse, A. Medvedev, K. Kutuso, W. Schwarzacher e A. Masliy, *Russ. J. Electrochem.*, vol. 43, n. 7, p. 856, 2007.
- [51] J. Vazquez-Arenas e M. D. Pritzker, *Electrochim. Acta*, vol. 55, p. 8376, 2010.
- [52] J. Vazquez-Arenas e M. D. Pritzker, *Electrochim. Acta*, vol. 56, p. 8023, 2011.
- [53] E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 660, p. 247, 2011.
- [54] J. O. Bockris, A. K. N. Reddy e M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry*, 2^a ed., vol. 2A, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2000, p. 1499.
- [55] E. Gileadi, *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, p. 1359, 2011.
- [56] L. M. C. Pinto, P. Quaino, E. Santos e W. Schmickler, *Chem. Phys. Chem.*, vol. 15, p. 132, 2014.

- [57] F. M. Takata e P. T. A. Sumodjo, *Electrochim. Acta*, vol. 52, p. 6089, 2007.
- [58] J. L. Ortiz-Aparicio, Y. Meas, G. Trejo, R. Ortega, T. W. Chapman, E. Chainet e P. Ozil, *Electrochim. Acta*, vol. 52, p. 4742, 2007.
- [59] M. C. Esteves, P. T. A. Sumodjo e E. J. Podlaha, *Electrochim. Acta*, vol. 56, p. 9082, 2011.
- [60] G. Davies, K. Kustin e R. F. Pasternak, *Inorg. Chem.*, vol. 8, p. 1535, 1969.
- [61] J. C. Wei, M. Schwartz e K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n. 10, p. D660, 2008.
- [62] K. Chouarbi, M. Woytasik, E. Dufour-Gergam, E. Lefevre e J. Moulin, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n. 10, p. D592, 2012.
- [63] K. M. Sivaraman, O. Ergeneman, S. Pané, E. Pellicer, J. Sort, K. Shou, S. Suriñach, M. D. Baró e B. J. Nelson, *Electrochim. Acta*, vol. 56, p. 5142, 56.
- [64] I. Puigdomenech, "Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software," KTH Royal Institute of Technology, 2004.
- [65] A. E. Martell, R. M. Smith e R. J. Motekaitis, "NIST Critically selected stability constants of metal complexes database, Version 4.0," Texas A&M University, College Station, 1997.
- [66] K. Yamanaka, *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 28, n. 4, p. 632, 1989.
- [67] S. A. M. Marzouk, S. Ufer, R. P. Buck, T. A. Johnson, L. A. Dunlap e W. E. Cascio, *Anal. Chem.*, vol. 70, p. 5054, 1998.
- [68] S. A. M. Marzouk, *Anal. Chem.*, vol. 75, p. 1258, 2003.
- [69] H. A. Elsen, C. F. Monson e M. Majda, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, n. 1, p. F1, 2009.
- [70] E. Bitziou, D. O'Hare e B. A. Patel, *Anal. Chem.*, vol. 80, p. 8733, 2008.
- [71] B. R. Horrocks, M. V. Mirkin, D. T. Pierce, A. J. Bard, G. Nagy e K. Toth, *Anal. Chem.*, vol. 65, p. 1213, 1993.
- [72] P. Allongue, L. Cagnon, C. Gomes, A. Gündel e V. Costa, *Surface Science*, vol. 557, p. 41, 2004.
- [73] M. Kleinert, H. F. Waibel, G. E. Engelmann, H. Martin e D. M. Kolb, *Electrochim. Acta*, vol. 46, p. 3129, 2001.
- [74] S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin e G. Nelson, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 159, p. 267, 1983.
- [75] G. M. Jenkins e K. Kawamura, *Nature*, vol. 231, p. 175, 1971.
- [76] P. J. F. Harris, *Philosophical Magazine*, vol. 84, p. 3159, 2004.
- [77] J. Yang, H. Liu, W. N. Martens e R. L. Frost, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, p. 111, 2010.
- [78] R. S. Nicholson e I. Shain, *Anal. Chem.*, vol. 36, n. 4, p. 706, 1964.
- [79] G. G. Hammes e J. I. Steinfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 84, p. 4639, 1962.
- [80] N. Shinohara e J. Lilie, *Inorg. Chem.*, vol. 29, p. 3812, 1990.
- [81] J. M. Savéant e F. Xu, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 208, p. 197, 1986.
- [82] A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications*, 2^a ed., John Wiley & Sons, 2001, p. 488.
- [83] D. G. Leaist, *Electrochim. Acta*, vol. 34, n. 5, p. 651, 1989.
- [84] I. T. Bae, X. Xing, E. B. Yeager e D. Scherson, *Anal. Chem.*, vol. 61, n. 10, p. 1164, 1989.
- [85] R. A. Nyquist e R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, vol. 4, Wiley, 1997, p. 3.

- [86] M. Morita, H. Takahashi, S. Yabushita e K. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, p. 23143, 2014.
- [87] M. K. Kim e A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, p. 3080, 1963.
- [88] J. Max, M. Trudel e C. Chapados, *Appl. Spectroscopy*, vol. 52, n. 2, p. 226, 1998.
- [89] M. T. Rosado, M. L. T. S. Duarte e R. Fausto, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 16, p. 35, 1998.
- [90] S. Kumar, A. K. Rai e S. B. R. V. B. Singh, *Spectrochim. Acta Part A*, vol. 61, p. 2741, 2005.
- [91] K. Nakamoto, Y. Morimoto e A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, p. 4528, 1961.
- [92] A. P. Sandoval, J. M. Orts, A. Rodes e J. M. Feliu, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, p. 16439, 2011.
- [93] L. Chen, T. Uchida, H.-C. Chang e M. Osawa, *Electrochem. Comm.*, vol. 34, p. 56, 2013.
- [94] E. Prats-Alfonso, L. Abad, N. Casañ-Pastor, J. Gonzalo-Ruiz e E. Baldrich, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 39, p. 163, 2013.
- [95] M. L. Hitchman e S. Ramanathan, *Analyst*, vol. 113, p. 35, 1988.
- [96] J. Hendrikse, W. Olthuis e P. Bergveld, *Sens. Actuators B*, vol. 53, p. 97, 1998.
- [97] H. Yan, J. Downes, P. J. Boden e S. J. Harris, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, n. 5, p. 1577, 1996.
- [98] E. Gileadi, *Electrode Kinetics for chemists, chemical engineers, and material scientists*, New York: VCH, 1993, pp. 127-148.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Renan Armando Judica Critelli

Local e data de nascimento: São Paulo, 02 de agosto de 1987

EDUCAÇÃO

➤ Ensino Médio

E. E. Horácio Manley Lane, São Roque (2003 a 2005)

➤ Bacharelado e Licenciatura em Química

Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo (2006 a 2010)

OCUPAÇÃO

Bolsista de Iniciação Científica, CNPq-RUSP, 2009

Bolsista de Doutorado, CNPq, de 01/03/2010 a 31/11/2010

Bolsista de Doutorado FAPESP, de 01/12/2010 a 31/09/2013 e 01/04/2014 a 30/07/2015

CONGRESSOS E SIMPÓSIOS

Artigos Publicados em Anais de Congressos (Proceedings)

- Critelli, R. A. J.; Sumodjo, P. T. A., Influence of Glycine as Additive on Cobalt Electrodeposition. *ECS Transactions* (Online), v. 50, p. 75-82, 2013.

Resumos Expandidos Publicados em Anais de Congressos

- CRITELLI, Renan A. J.; SUMODJO, P. T. A., Estudo da eletrodeposição de cobalto a partir de banhos contendo glicina como aditivo, Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Lajeado: Univates, 2011. p.693-695.
- CRITELLI, Renan A. J., BENEDETTI, Tânia M., ISOLANI, Paulo C., TORRESI, Roberto M., SUMODJO, P. T. A., Eletrodeposição de Cobalto e Samário a partir de líquido iônico, *XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, 2009, Fortaleza. CD com resumos expandidos, 2009. p. ME019.

Resumos de Congressos Publicados

- CRITELLI, Renan A. J., SUMODJO, P. T. A., Influência da glicina como aditivo na eletrodeposição de cobalto. In: *XX Sibee - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2015*, Uberlândia - MG. XX Sibee - Programa Completo, 2015. p. 439.
- CRITELLI, Renan A. J., SUMODJO, P. T. A., In situ FTIRS Study of Glycine Effects on Cobalt Electrodeposition on Gold Electrodes, *ECS Meeting Abstracts* v. MA2015-01, p. 1172.
- CRITELLI, Renan A. J., SUMODJO, P. T. A., Influence of Glycine as Additive on Cobalt Electrodeposition. *ECS Meeting Abstracts* v. MA2012, p. 3286.
- CRITELLI, Renan A. J., BENEDETTI, Tânia M., PORTE JR., R., ISOLANI, Paulo C., TORRESI, Roberto M., SUMODJO, P. T. A., Eletrodeposição de cobalto e samário a partir de líquido iônico. In: *34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis*.
- CRITELLI, Renan A. J., BENEDETTI, Tânia M., ISOLANI, Paulo C., TORRESI, Roberto M., SUMODJO, P. T. A., Eletrodeposição de cobalto e samário a partir de líquido iônico. In: *33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindoia*.

OUTROS

- Participação no Programa de Estágio de Aperfeiçoamento Didático do Instituto de Química (ESTADIQ), como aluno-monitor de graduação na disciplina QFL 2441 – Físico-Química I sob a supervisão do Prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo, no 2º semestre de 2009.
- Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE), da Universidade de São Paulo, como assistente de ensino estagiário na disciplina QFL 2441 – Físico-Química I, sob a supervisão do Prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo, no 2º semestre de 2010.
- Representante discente da Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química – USP, em 2011 e 2012.