

ALAN MASSAYUKI PERDIZIO SAKITA

Filmes de Co obtidos por deslocamento galvânico e suas
propriedades magnéticas

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti

Coorientador: Dr. Rodrigo Della Noce

Araraquara


2014

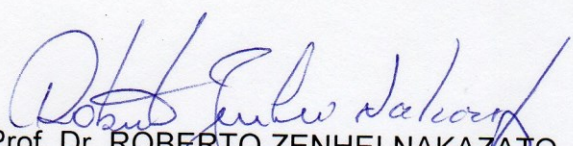
ALAN MASSAYUKI PERDIZIO SAKITA

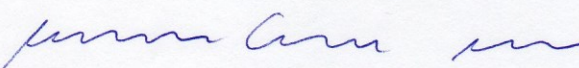
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 27 de fevereiro de 2014.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. ASSIS VICENTE BENEDETTI (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara


Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá / UNESP / Guaratinguetá


Prof. Dr. HERCÍLIO GOMES DE MELO
Escola Politécnica / USP / São Paulo

Alan Massayuki Perdizio Sakita

Nome Alan Massayuki Perdizio sakita

Filiação Mauro Tadao Sakita e Maria Aparecida Perdizio Sakita

Nascimento 04/04/1990

Endereço residencial Rua Fernando Albarello, Quadra I Lote 16
Campus Ville - Araraquara 14800-719, SP - Brasil
Telefone: 16 981735800
E-mail: ampsakita@gmail.com

Endereço profissional Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de
Química de Araraquara, Departamento de Físico-Química
Rua Professor Francisco Degni nº55
Quitandinha - Araraquara
14800-900, SP - Brasil
Telefone: 16 33016600
E-mail: ampsakita@gmail.com

Formação Acadêmica/Titulação

2012-atual Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
Título: Filmes de Co obtidos por deslocamento galvânico e suas propriedades magnéticas.
Orientador: Assis Vicente Benedetti
Coorientador: Rodrigo Della Noce
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

2008 - 2012 Graduação em Bacharelado Em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
Título: Adição de W à ligas de Co-Ni obtidas por eletrodeposição
Orientador: Assis Vicente Benedetti
Coorientador: Rodrigo Della Noce
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Trabalhos resumidos publicados em anais de evento

1. SAKITA, A.M.P. ; NOCE, R.D. ; FUGIVARA, C.S. ; BENEDETTI, A.V. . A new approach for the synthesis of Co thin films: Galvanic Displacement. In: XII Encontro da SBPMAT, 2013, Campos do Jordão. Livro de Resumos do XII Encontro da SBPMAT, 2013.
2. SAKITA, A. M. P. ; NOCE, R.D. ; FUGIVARA, C.S.; BENEDETTI, A.V. Eletrodeposição de Ni, Co e CoNi com adição de glicina: Voltametria Cíclica. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013, Campos do Jordão.
3. SAKITA, A. M. P.; NOCE, R.D.; BENEDETTI, A.V. Influence of additives on the electrodeposition of Co- Ni-W alloys. In: XX Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica, 2012, Fortaleza.
4. SAKITA A. M. P.; NOCE, R.D.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A.V. Electrodeposition of CoNiW Alloys: HCP-FCC Structural Transition. In: 222nd ECS Meeting - The Electrochemical Society of Japan 2012 Fall Meeting, 2012, Honolulu. PRIME 2012, 2012.
5. SAKITA, A. M. P.; BENEDETTI, A.V. ; NOCE, R.D. ; FUGIVARA, C. S. Influência da adição de agentes complexantes e do ph do banho na eletrodeposição de ligas de Co-Ni-W. In: XXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2011, Araraquara.
6. SAKITA, A. M. P.; BENEDETTI, A.V.; NOCE, R.D.; FUGIVARA, C. S. . Influência da adição de tungstênio na eletrodeposição de ligas de Co-Ni: efeito da densidade de corrente e do pH. In: XXII Congresso de Iniciação Científica, 2010, Araraquara. XXII Congresso de Iniciação Científica, 2010.

Artigos completos publicados em periódicos

- 1.SAKITA, A.M.P. ; PASSAMANI, E.C. ; KUMAR, H. ; CORNEJO, D.R. ; FUGIVARA, C.S. ; NOCE, R.D. ; BENEDETTI, A.V. . Influence of current density on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited Co-rich CoNiW alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, p. 576-581, 2013.2.

Artigos aceitos para publicação

- 1.SAKITA, A. M. P.; NOCE, R. D.; MAGNANI, M.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Electrodeposition of Ni-B and Ni-Co-B Alloys by Using Boric Acid as Boron Source. *ECS Electrochemistry Letters*, v. X, p.X-X, 2014.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por todo apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti e ao Dr. Rodrigo Della Noce pela amizade, paciência e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara pelas discussões e ajudas no laboratório.

Ao Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo e ao Dr. Hardeep Kumar pelas análises de propriedades magnéticas.

Aos funcionários da seção de pós-graduação Célia, Wennia, Sandra, Ana Paula e Cíntia.

As funcionárias da biblioteca Cris e Bel pelas diversas ajudas com a dissertação.

Aos integrantes, ex-integrantes e agregados da república Xurupitas Farm da qual fiz parte durante esses anos.

Aos amigos da república Espanha 1515.

A Capes pela bolsa concedida.

RESUMO

Este trabalho aborda a deposição de cobalto sobre zinco utilizando a técnica de deslocamento galvânico. Inicialmente foi feito um estudo detalhado do zinco nas diversas condições em que foram depositados os filmes de cobalto. Os filmes de cobalto foram sintetizados em banhos de cloreto e sulfato com e sem glicina em pH 3 e 5 e analisados por SEM, MO, EDXS, XDR e VSM. Durante o processo de deposição foi monitorado o potencial em circuito aberto e adicionalmente foram realizadas medições de espectroscopia de impedância eletroquímica com a finalidade de elucidar os possíveis processos que ocorrem durante a deposição. Os filmes de cobalto obtidos mostram que a adição de glicina resulta numa deposição mais homogênea e sem a formação de produtos secundários como $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$ e $Zn_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 4H_2O$. A adição da glicina ainda revela uma maior evolução de hidrogênio no sistema, possivelmente relacionada à desprotonação do íon glicinato. O estudo eletroquímico do processo de deposição através de medições de potencial em circuito aberto revela maior estabilidade de potencial com a utilização de glicina no banho. O monitoramento da deposição de cobalto utilizando EIS mostra que os íons Co^{2+} facilitam o processo de dissolução de Zn. Com o aumento da concentração de glicina e do tempo de deposição aumenta os valores de capacitância da dupla camada elétrica e diminui a resistência à transferência de carga, sugerindo que ambas variáveis induzem o crescimento da área do eletrodo. As medidas das propriedades magnéticas mostram uma maior deposição de material metálico magnético em pH 3 em cloreto e sem a utilização de glicina, sendo que com a adição da mesma foi observado maior quantidade de cobalto metálico depositado em pH 5. Já em sulfato observa-se maior deposição de cobalto metálico na presença e ausência de glicina ambos em pH 5.

Palavras-chave: Deslocamento galvânico, cobalto, filmes finos.

ABSTRACT

This work comprises the cobalt deposition onto zinc by using the galvanic displacement technique. The cobalt films were prepared from chloride and sulfate baths with and without glycine, and at pH 3 and 5. The deposits were characterized by: SEM, OM, EDXS, XRD and VSM. During the deposition process, it was monitored the open circuit potential and subsequently were conducted electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements in order to elucidate the possible processes that may occur during the galvanic deposition. The results showed that the glycine addition leads to a more homogeneous deposition and no byproducts, such as $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$ and $Zn_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 4H_2O$, are formed. Furthermore, the glycine addition to the bath revealed a higher hydrogen evolution during the deposition process, possibly related to the deprotonation of glycinate ion. The electrochemical study of the galvanic displacement process by measuring the open circuit potential revealed a higher potential stability when glycine was employed in the bath. The monitoring of cobalt deposition by EIS showed that the Co^{2+} ions facilitate the process of Zn dissolution. By increasing the glycine concentration and the deposition time, the capacitance values, related to the double electric layer, increase and the charge transfer resistance decreases, suggesting that both parameters induce an increase in the electrode area. The magnetic properties of the Co deposits, extracted from the VSM measurements, exhibited the highest saturation magnetization for the deposit obtained from chloride bath at pH 3 without the glycine addition, indicating the presence of a higher amount of metallic Co in this condition. In the case of the sulfate bath, the highest saturation magnetization was reached for the deposits obtained at pH 5 in the presence of glycine.

Keywords: Galvanic displacement, cobalt, thin films.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	10
LISTA DE TABELAS	24
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	26
2 Introdução, conceitos e objetivos	27
2.1 Filmes finos de cobalto	29
2.2 Deposição de metais por deslocamento galvânico.....	31
2.3 Alguns conceitos sobre magnetismo e medidas magnéticas.....	32
2.4 Objetivos.....	38
3 Revisão bibliográfica.....	38
3.1 Deposição por deslocamento galvânico	38
3.2 Propriedades magnéticas de eletrodepósitos de cobalto	41
3.3 Estudo eletroquímico do substrato de zinco	43
4 Materiais e Métodos.....	48
4.1 Preparo do substrato de zinco.....	48
4.2 Células eletroquímicas	48
4.3 Reagentes e soluções.....	50
4.4 Metodologia de deslocamento galvânico dos filmes de Co	50
4.5 Equipamentos	51
4.5.1 Estudo eletroquímico	51
4.5.2 Microscopia óptica.....	52
4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	52
4.5.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios x (EDXS)	52
4.5.5 Difratomia de raios x (DRX).....	52
4.5.6 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)	53
5 Resultados e Discussão.....	53
5.1 Estudo Preliminar de deposição por deslocamento galvânico.....	53
5.1.1 Deposição de Co sobre Zn por deslocamento galvânico	53
5.1.2 Utilização de glicina nos banhos de deposição.....	53
5.2 Estudo eletroquímico do processo de deslocamento galvânico do cobalto.....	56
5.2.1 Potencial em circuito aberto durante a deposição de cobalto	56
5.3 Relações da variação de massa na deposição de cobalto	62

5.4	Microscopia Óptica.....	64
5.4.1	Microscopia óptica in situ durante a deposição de cobalto	64
5.5	Caracterização Estrutural dos Filmes de cobalto	75
5.5.1	Filmes obtidos com sais de cloreto	75
5.5.2	Filmes obtidos com sais de sulfato	78
5.6	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	81
5.6.1	Microscopia eletrônica de varredura dos depósitos de cobalto obtidos com sais de cloreto.....	81
5.6.2	Microscopia eletrônica de varredura dos depósitos de cobalto obtidos com sais de sulfato	90
5.7	Espectroscopia de impedância eletroquímica durante o período de imersão utilizando eletrólito de suporte.....	98
5.7.1	EIS para o Zn em solução de cloreto pH 3	98
5.7.2	EIS para o Zn em solução de cloreto pH 5	123
5.7.3	EIS para o Zn em solução de sulfato pH 3.....	147
5.7.4	EIS para o Zn em solução de sulfato pH 5.....	169
5.8	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica durante o periodo de deposição de cobalto.....	192
5.8.1	Deposição de cobalto em solução de cloreto pH 3	192
5.8.2	Deposição de cobalto em solução de cloreto pH 5	211
5.8.3	Deposição de cobalto em solução de sulfato pH 3	225
5.8.4	Deposição de cobalto em solução de sulfato pH 5	239
5.9	Análise das propriedades magnéticas dos depósitos de cobalto.....	251
6	Conclusões	258
	Trabalhos Futuros	260
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	261
	APÊNDICE A	270
	APÊNDICE B	271
	APÊNDICE C	272
	APÊNDICE D.....	273
	APÊNDICE E	274
	APÊNDICE F	275

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Representação esquemática do processo de deposição por deslocamento galvânico de um íon metálico M^{n+} (vermelho) com potencial mais nobre, sobre o metal M^0 (preto) com potencial $<$ do que o par que contém o íon M^{n+}	28
Figura 2. Curva de histerese magnética de um material ferromagnético (em preto). M_s é a magnetização de saturação, M_r a magnetização remanescente ou remanência e H_c é o campo magnético coercivo ou coercividade [27]. Em azul a curva de histerese magnética para um material diamagnético e em vermelho para um material paramagnético.	34
Figura 3. Representação do Magnetômetro de Amostra Vibrante elaborado por Foner. 1) Transdutor, 2) Suporte de papel cônico, 3) Braço do amostrador, 4) Amostra referencial, 5) Amostra, 6) Bobina referencial, 7) Bobina amostral, 8) Polos do eletroímã e 9) Contêiner de metal [28]	36
Figura 4. Dependência da temperatura na magnetização espontânea do níquel. A temperatura de Curie (T_c) exibe valor de 628 K.	37
Figura 5. Célula eletroquímica do tipo Tait e a) eletrodo de trabalho de Zn, b) eletrodo auxiliar de Pt, c) eletrodo de referência de $Ag AgCl KCl$ (sat) e d) disco de Pt (quarto eletrodo)	49
Figura 6. Célula eletroquímica com observação da superfície em tempo real [59].....	49
Figura 7. Representação gráfica da fração molar das espécies de complexos com glicina em função do pH: A) Co e B) Zn. [61].....	55
Figura 8. Diferentes formas iônicas assumidas pela glicina e seus pK_a [62] e P_I (ponto isoelétrico)	56
Figura 9. Variação do potencial de circuito aberto do substrato de zinco com o tempo de imersão de 48 horas para os banhos de $CoCl_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos pH 1, 3 e 5.....	57
Figura 10. Variação do potencial de circuito aberto do substrato de zinco com o tempo de imersão de 48 horas para os banhos de $CoCl_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ nos pH 1, 3 e 5.	59
Figura 11. Variação do potencial de circuito aberto do substrato de zinco com o tempo de imersão de 48 horas para os banhos de $CoSO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos pH 1, 3 e 5.....	59
Figura 12. Variação do potencial de circuito aberto do substrato de zinco com o tempo de imersão de 48 horas para os banhos de $CoSO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ nos pH 3 e 5.	61
Figura 13. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução $CoCl_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.	65
Figura 14. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução $CoCl_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Glicina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3 nos	

tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.	66
Figura 15. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.	66
Figura 16. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Glicina $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.	67
Figura 17. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH5 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.	68
Figura 18. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Glicina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH5 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.	68
Figura 19. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH5 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.	69
Figura 20. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Glicina $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH5 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.	69
Figura 21. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.	71
Figura 22. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + glicina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.	71
Figura 23. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.	72
Figura 24. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + glicina $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.	72
Figura 25. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH5 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d)	

102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.	73
Figura 26. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + glicina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH5 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.	74
Figura 27. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH5 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.	74
Figura 28. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + glicina $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH5 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.	75
Figura 29. Difractometria de raios x (DRX) dos filmes sintetizados utilizando banho de cloreto nos pH 3 e 5, com e sem a adição de glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. As linhas em vermelho representam a posição dos picos de Bragg para o Zn sendo 1- (002), 2- (100), 3-(101), 4- (102), e 5- (103). [87-713]	76
Figura 30. Difractometria de raios x dos filmes sintetizados utilizando banho de cloreto nos pH 3 e 5, com e sem a adição de glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. As linhas em vermelho representam a posição dos picos de Bragg para o $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sendo 1- (119), 2- (125), 3- (217), 4- (220), 5- (223), 6- (0 2 13), 7- (309) e 8- (226) [16-563].	78
Figura 31. Difractometria de raios x dos filmes sintetizados utilizando banho de cloreto nos pH 3 e 5, com e sem a adição de glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. As linhas em vermelho representam a posição dos picos de Bragg para o Zn sendo 1- (002), 2- (100), 3-(101), 4- (102), e 5- (103) e para o $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ A- (322) [87-713, 11-280].	78
Figura 32. Difractometria de raios x dos filmes sintetizados utilizando banho de sulfato nos pH 3 e 5, com e sem a adição de glicina. As linhas em vermelho representam a posição de pico de Bragg para o $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sendo 1- (221), 2- (222), 3- (322), 4- (411) [16-563].	80
Figura 33. Micrografias eletrônicas de superfície obtidas dos filmes de cobalto depositados sobre zinco utilizando banho de cloreto em pH: a) e b) 1, c) e d) 3, e) e f) 5. À esquerda estão os filmes obtidos sem glicina e a direita os filmes obtidos com adição de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina.	82
Figura 34. Micrografias eletrônicas de superfície obtidas dos filmes de cobalto depositados utilizando banho de cloreto em pH: a) 1 e b) 5 sem a adição de glicina.	83
Figura 35. Micrografia da seção transversal de Zn polido com suspensão de diamante $1 \mu\text{m}$	83
Figura 36. Micrografia da seção transversal e mapeamento de EDXS do depósito obtido utilizando banho de cloreto pH 3 sem adição de glicina.	85

Figura 37. Micrografia da seção transversal e mapeamento de EDXS do depósito obtido utilizando banho de cloreto pH 3 com adição de glicina.	86
Figura 38. Micrografia da seção transversal e mapeamento de EDXS do depósito obtido utilizando banho de cloreto pH 5 sem adição de glicina.	87
Figura 39. Micrografia da seção transversal e mapeamento de EDXS do depósito obtido utilizando banho de cloreto pH 5 com adição de glicina.	88
Figura 40. Micrografias obtidas dos filmes de cobalto depositados utilizando banho de sulfato em pH: a) e b) 1, c) e d) 3, e) e f) 5. À esquerda estão os filmes obtidos sem glicina e a direita os filmes obtidos com adição da mesma.	91
Figura 41. Micrografia da seção transversal e mapeamento de EDXS do depósito obtido utilizando banho de sulfato pH 3 sem adição de glicina.	92
Figura 42. Micrografia da seção transversal do depósito obtido utilizando banho de sulfato pH 3 sem adição de glicina.	93
Figura 43. Micrografia da seção transversal e mapeamento de EDXS do depósito obtido utilizando banho de sulfato pH 3 com adição de glicina.	94
Figura 44. Micrografia da seção transversal e mapeamento de EDXS do depósito obtido utilizando banho de sulfato pH 5 sem adição de glicina.	95
Figura 45. Micrografia da seção transversal do depósito obtido utilizando banho de sulfato pH 5 sem adição de glicina.	95
Figura 46. Micrografia da seção transversal e mapeamento de EDXS do depósito obtido utilizando banho de sulfato pH 5 com adição de glicina.	97
Figura 47. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em NaCl 0,28 mol L ⁻¹ em pH 3. O tempo em que o E _{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	99
Figura 48. Diagramas de Nyquist do eletrodo de Zn/solução de NaCl 0,28 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão. ...	100
Figura 49. Diagramas de Bode para o sistema Zn/solução de NaCl 0,28 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	100
Figura 50. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de NaCl 0,28 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	101
Figura 51. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de NaCl 0,28 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	101
Figura 52. Esquema da superfície e o circuito equivalente proposto para o sistema simples de Zn com camada superficial de ZnO poroso.	103
Figura 53. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em NaCl 0,28 mol L ⁻¹ e 0,05 mol L ⁻¹ de Gly em pH 3. O tempo em que o E _{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	105
Figura 54. Diagramas de Nyquist sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,05 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão. ...	107

Figura 55. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,05 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão. ...	108
Figura 56. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,05 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	108
Figura 57. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,05 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão. ...	109
Figura 58. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em NaCl 0,28 mol L ⁻¹ e 0,2 mol L ⁻¹ de Gly em pH 3. O tempo em que o E _{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	111
Figura 59. Diagrama de Nyquist do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,2 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão. ...	112
Figura 60. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,2 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão. ...	112
Figura 61. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,2 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	114
Figura 62. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,2 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	114
Figura 63. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em NaCl 0,28 mol L ⁻¹ e 0,5 mol L ⁻¹ de Gly em pH 3. O tempo em que o E _{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	117
Figura 64. Diagrama de Nyquist do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,5 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão. ...	119
Figura 65. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,5 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão. ...	119
Figura 66. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,5 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	120
Figura 67. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,5 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	120
Figura 68. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em NaCl 0,28 mol L ⁻¹ em pH 5. O tempo em que o E _{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	123
Figura 69. Diagramas de Nyquist do eletrodo de Zn/solução de NaCl 0,28 mol L ⁻¹ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão. ...	124
Figura 70. Diagramas de Bode para o sistema Zn/solução de NaCl 0,28 mol L ⁻¹ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	125

Figura 71. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de NaCl 0,28 mol L ⁻¹ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	125
Figura 72. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de NaCl 0,28 mol L ⁻¹ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	126
Figura 73. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em NaCl 0,28 mol L ⁻¹ e 0,05 mol L ⁻¹ de Gly em pH 5. O tempo em que o E _{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	129
Figura 74. Diagramas de Nyquist complexo do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,05 mol L ⁻¹ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	130
Figura 75. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,05 mol L ⁻¹ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	131
Figura 76. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,05 mol L ⁻¹ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	131
Figura 77. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,05 mol L ⁻¹ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	132
Figura 78. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em NaCl 0,28 mol L ⁻¹ e 0,2 mol L ⁻¹ de Gly em pH 5. O tempo em que o E _{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	135
Figura 79. Diagrama de Nyquist do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,2 mol L ⁻¹ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	136
Figura 80. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,2 mol L ⁻¹ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	137
Figura 81. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,2 mol L ⁻¹ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	137
Figura 82. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,2 mol L ⁻¹ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	138
Figura 83. Circuito equivalente proposto para os ajustes realizados utilizando três constantes de tempo.	138
Figura 84. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em NaCl 0,28 mol L ⁻¹ e 0,5 mol L ⁻¹ de Gly em pH 5. O tempo em que o E _{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	141
Figura 85. Diagrama de Nyquist do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,5 mol L ⁻¹ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	142
Figura 86. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,5 mol L ⁻¹ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	143

Figura 87. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,5 mol L ⁻¹ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	143
Figura 88. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,5 mol L ⁻¹ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	144
Figura 89. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ em pH 3. O tempo em que o E _{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	148
Figura 90. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão. .	148
Figura 91. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	149
Figura 92. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ em pH 3. para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131, 2819 minutos de imersão.	149
Figura 93. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ em pH 3. para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131, 2819 minutos de imersão.	150
Figura 94. Diagramas de Nyquist, Transformada de Kramers-Kroning e ajuste dos diagramas de EIS para Zn/solução em Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 540 e 2819 minutos de imersão.	151
Figura 95. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,05 mol L ⁻¹ em pH 3. O tempo em que o E _{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	153
Figura 96. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,05 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	154
Figura 97. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,05 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	154
Figura 98. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,05 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131, 2819 minutos de imersão.	155
Figura 99. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,05 mol L ⁻¹ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131, 2819 minutos de imersão.	155
Figura 100. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,2 mol L ⁻¹ em pH 3. O tempo em que o E _{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	158

Figura 101. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	159
Figura 102. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	159
Figura 103. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131, 2819 minutos de imersão.	160
Figura 104. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131, 2819 minutos de imersão.	160
Figura 105. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	163
Figura 106. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	164
Figura 107. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	165
Figura 108. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131, 2819 minutos de imersão.	165
Figura 109. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131, 2819 minutos de imersão.	166
Figura 110. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	169
Figura 111. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	171
Figura 112. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	171
Figura 113. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	172
Figura 114. Diagramas de Bode do sistema sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	172
Figura 115. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em	

pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	175
Figura 116. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} + Gly 0,05 mol L^{-1} em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	176
Figura 117. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} + Gly 0,05 mol L^{-1} em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	177
Figura 118. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} + Gly 0,05 mol L^{-1} em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	177
Figura 119. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} + Gly 0,05 mol L^{-1} em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	178
Figura 120. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} + Gly 0,2 mol L^{-1} em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	181
Figura 121. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} + Gly 0,2 mol L^{-1} em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	182
Figura 122. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} + Gly 0,2 mol L^{-1} em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	182
Figura 123. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} + Gly 0,2 mol L^{-1} em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	183
Figura 124. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} + Gly 0,2 mol L^{-1} em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	183
Figura 125. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} + Gly 0,5 mol L^{-1} em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	186
Figura 126. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} + Gly 0,5 mol L^{-1} em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	187
Figura 127. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} + Gly 0,5 mol L^{-1} em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	188
Figura 128. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} + Gly 0,5 mol L^{-1} em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	188

Figura 129. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.....	189
Figura 130. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	193
Figura 131. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.....	194
Figura 132. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	195
Figura 133. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	195
Figura 134. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.....	196
Figura 135. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	199
Figura 136. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.....	200
Figura 137. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.....	201
Figura 138. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.....	201
Figura 139. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.....	202
Figura 140. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	205
Figura 141. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.....	206

Figura 142. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	206
Figura 143. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	207
Figura 144. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	207
Figura 145. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/banho $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	211
Figura 146. Diagramas de Nyquist do sistema de Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de deposição.	212
Figura 147. Diagramas de Bode do sistema de Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de deposição.	213
Figura 148. Diagramas de Nyquist do sistema de Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de deposição.	213
Figura 149. Diagramas de Bode do sistema de Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de deposição.	214
Figura 150. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/banho $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	217
Figura 151. Diagramas de Nyquist do sistema de Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de deposição.	218
Figura 152. Diagramas de Bode do sistema de Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de deposição.	218
Figura 153. Diagramas de Nyquist do sistema de Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de deposição.	219
Figura 154. Diagramas de Bode do sistema de Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de deposição.	219
Figura 155. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em	

pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	222
Figura 156. Diagramas de Nyquist do sistema de Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de deposição.	223
Figura 157. Diagramas de Bode do sistema de Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de deposição.	223
Figura 158. Diagramas de Nyquist do sistema de Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de deposição.	224
Figura 159. Diagramas de Bode do sistema de Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de deposição.	224
Figura 160. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	225
Figura 161. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	226
Figura 162. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	227
Figura 163. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	227
Figura 164. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	228
Figura 165. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	229
Figura 166. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	230
Figura 167. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	230
Figura 168. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	231

Figura 169. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	231
Figura 170. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	234
Figura 171. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	235
Figura 172. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	235
Figura 173. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	236
Figura 174. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	236
Figura 175. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	239
Figura 176. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	240
Figura 177. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	241
Figura 178. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	241
Figura 179. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	242
Figura 180. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	243
Figura 181. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	245

Figura 182. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	246
Figura 183. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	246
Figura 184. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	247
Figura 185. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.	248
Figura 186. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	249
Figura 187. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.	249
Figura 188. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	250
Figura 189. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.	250
Figura 190. Curvas de histerese magnética obtidas paralelamente ao campo para os filmes depositados com CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 e 5 com e sem adição de glicina.	252
Figura 191. Curvas de histerese magnética obtidas perpendicularmente ao campo para os filmes depositados com CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 e 5 com e sem adição de glicina.	253
Figura 192. Curvas de histerese magnética obtidas paralelamente ao campo para os filmes depositados com CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 e 5 com e sem adição de glicina.	254
Figura 193. Curvas de histerese magnética obtidas perpendicularmente ao campo para os filmes depositados com CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 e 5 com e sem adição de glicina.	255
Figura 194. Curvas de histerese magnética das amostras obtidas em meio de cloreto e sulfato com e sem adição de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina em pH 3. A) curva não normalizada e B) curva normalizada.	257

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição detalhada em mol L ⁻¹ dos banhos de deposição de Co. CoC são os banhos que utilizam sais de cloreto e CoS utilizam sais de sulfato. À adição da glicina é mostrada com o sufixo Gly no nome dos banhos.	50
Tabela 2. Constantes de equilíbrio iônico para glicina e as espécies Co[Gly] _x e Zn[Gly] _x em KCl 0,5 mol L ⁻¹ . [62]	55
Tabela 3. Variação da massa do substrato após o processo de deposição de cobalto utilizando sais de cloreto e sulfato em pH 3 e 5 com e sem adição de glicina.....	64
Tabela 4. Composição em porcentagem atômica dos filmes obtidos a partir do banho de cloreto com e sem a adição de glicina.	90
Tabela 5. Composição em porcentagem atômica dos filmes obtidos a partir do banho de sulfato com e sem a adição de glicina.	96
Tabela 6. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de NaCl 0,28 mol L ⁻¹ em pH 3.....	106
Tabela 7. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de NaCl 0,28 mol L ⁻¹ +Gly 0,05 mol L ⁻¹ , em pH 3.	113
Tabela 8. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de NaCl 0,28 mol L ⁻¹ +Gly 0,2 mol L ⁻¹ , em pH 3.	116
Tabela 9. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de NaCl 0,28 mol L ⁻¹ +Gly 0,5 mol L ⁻¹ , em pH 3.	122
Tabela 10. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de NaCl 0,28 mol L ⁻¹ em pH 5.....	128
Tabela 11. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de NaCl 0,28 mol L ⁻¹ +Gly 0,05 mol L ⁻¹ , em pH 5.	134
Tabela 12. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de NaCl 0,28 mol L ⁻¹ +Gly 0,2 mol L ⁻¹ , em pH 5.	140
Tabela 13. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de NaCl 0,28 mol L ⁻¹ +Gly 0,5 mol L ⁻¹ , em pH 3.	146
Tabela 14. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para o sistema Zn/solução em Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ em pH 3.	152
Tabela 15. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para o sistema Zn/solução em Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,05 mol L ⁻¹ em pH 3.	157
Tabela 16. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para o sistema Zn/solução em Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,2 mol L ⁻¹ em pH 3.	162
Tabela 17. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para o sistema Zn/solução em Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ + Gly 0,5 mol L ⁻¹ em pH 3.	168
Tabela 18. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de Na ₂ SO ₄ 0,28 mol L ⁻¹ em pH 5.....	174

Tabela 19. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ +Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5	180
Tabela 20. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ +Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5	185
Tabela 21. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ +Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5.	191
Tabela 22. Parâmetros do CEE para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ +Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3.....	198
Tabela 23. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ +Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. .	204
Tabela 24. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ +Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3.....	210
Tabela 25. Parâmetros do CEE para os dados de EIS obtidos para Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ +Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5.....	216
Tabela 26. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ +Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 ..	221
Tabela 27. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ +Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3.	233
Tabela 28. Parâmetros do CEE para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ +Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3.....	238
Tabela 29. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ +Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5.	244
Tabela 30. Valores da massa depositada estimada de acordo com a magnetização de saturação dos depósitos obtidos em banho de cloreto e sulfato com e sem a adição de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly.....	254
Tabela 31. Dados de espessura utilizados para o cálculo estimado da magnetização de saturação das amostras obtidas em meio de cloreto e sulfato com e sem adição de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina em pH 3.	257

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

SEM – Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica e Varredura)

XRD – X Ray Diffraction (Difratometria de Raios X)

CVD – Chemical Vapour Deposition

HD – Hard Disk

MEMS – Microelectromechanics Systems (Sistemas Microeletromecânicos)

VSM – Vibrating Sample Magnetometer (Magnetômetro de Amostra Vibrante)

AC – Alternate Current (Corrente Alternada)

EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica)

CEE – Circuitos Elétricos Equivalentes

EDXS - Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (Espectroscopia de Dispersão de Energias de Raios X)

ICP – Inductively Couple Plasma (Plasma Indutivamente Acoplado)

XPS – X Ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia de Fotoeletrônica de Raios X)

AFM – Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atômica)

RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry (Espectrometria de Retrodisperção de Rutherford)

MOKE – Magneto-Optic Kerr Effect (Efeito Magneto-Óptico de Kerr)

CPE – Constant Phase Element (Elemento de Fase Constante)

Gly – Glycine (Glicina)

Oe - Oersted

2 Introdução, conceitos e objetivos

O Grupo de Eletroquímica e Materiais (GEMAT) do Instituto de Química da UNESP, em Araraquara, iniciou os estudos de eletrodeposição de metais e ligas metálicas com propriedades magnéticas com os estudos realizados por Silva [1], onde foram investigadas a cinética de eletrodeposição, estrutura, morfologia e propriedades magnéticas de filmes finos da liga Co-Fe. Outro trabalho que foi desenvolvido no grupo foi o de Noce [2], que abordou a caracterização de ligas de cobalto, entre elas as ligas de Co-W, Co-Sm e Co-Pd com propriedades magnéticas obtidas por eletrodeposição. Neste trabalho, as diferentes ligas foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e difratometria de raios x (XDR), e após a análise da composição e caracterização física foram realizados estudos sobre suas propriedades magnéticas obtidas a partir das curvas de histerese destes materiais. Foi observada uma significativa influência do pH do banho e da densidade de corrente nas propriedades magnéticas das ligas Co-Pd. No estudo de Noce [2] não foram realizados experimentos eletroquímicos, somente a análise composicional, caracterização física e magnética dessas ligas. Recentemente, Setti [3] estudou a eletroquímica envolvida no processo de eletrodeposição de ligas de Co-Pd e também fez a caracterização física dos depósitos dessas ligas.

Nos últimos anos tem crescido o interesse na utilização de vários procedimentos eletroquímicos para a preparação de ligas metálicas em substituição a alguns processos físicos, que geralmente são mais dispendiosos. Dentre os procedimentos eletroquímicos / químicos mais comuns encontram-se a eletrodeposição com corrente contínua ou pulsada, com potencial controlado, por voltametria cíclica, e a deposição na ausência de corrente externa e por deslocamento galvânico dentre outros. Neste contexto, o presente trabalho busca expandir o conhecimento na área de deposição de metais por métodos eletroquímicos, empregando a técnica de deslocamento galvânico do cobalto sobre substrato de Zn. Assim o principal objetivo deste

trabalho é obter depósitos na forma de filmes deste metal sobre Zn assim como sua caracterização física e magnética.

Deslocamento galvânico é um processo eletroquímico espontâneo no qual os íons do metal nobre são reduzidos e depositados na superfície de um metal ativo como consequência da oxidação deste metal [4]. A reação global que descreve o processo de deslocamento galvânico é relativamente simples e pode ser expressa da seguinte maneira:



envolvendo também o deslocamento da reação do metal mais ativo M_2

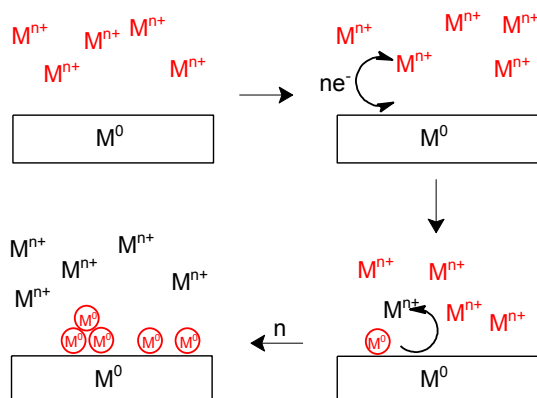


por um metal mais nobre, M_1 .



A *Figura 1* mostra a representação clássica do processo de deslocamento galvânico.

Figura 1. Representação esquemática do processo de deposição por deslocamento galvânico de um íon metálico M^{n+} (vermelho) com potencial mais nobre, sobre o metal M^0 (preto) com potencial < do que o par que contém o íon M^{n+} .



Fonte: A.M.P. Sakita, 2014

Desta maneira, comparando-se o processo de deslocamento galvânico com a deposição por *electroless*, o metal menos nobre (com potencial menos positivo) age como um agente redutor de íons do metal mais positivo. Em um caso termodinâmico ideal, tão logo a superfície do metal menos nobre esteja totalmente coberta com um filme do metal mais nobre, o processo de deposição cessa. Contudo, se tratando de um sistema real o filme não é perfeito e existem poros e fraturas que deixam o substrato ainda em contato com a solução, dando continuidade à reação, o que possibilita a obtenção de camadas mais espessas ou de pós destes materiais [5,6].

A deposição galvânica é também conhecida como cementação, deposição galvânica ou espontânea, conversão ou deposição por imersão [7]. Esta técnica se mostra mais barata que as demais técnicas de deposição existentes devido aos equipamentos utilizados. Mesmo com a vantagem de ser um método barato na deposição de metais, poucos são os estudos relativos à formação de filmes utilizando esta técnica, sendo grande parte destes estudos relacionada à redução de íons de metais com potenciais elevados como Au^{3+} [8], Ag^+ , [9], Bi^{3+} , Te^{4+} [10], Cu^{2+} [4], Pt^{4+} [11], Pd^{4+} [12], entre outros. Outra vertente de estudos que mostra um número maior de trabalhos publicados refere-se à recuperação de metais em solução [13] que visa principalmente um estudo relativo à eficiência de recuperação, não sendo o foco principal deste trabalho a discussão das características do produto depositado, nem do processo. Nesta sessão serão também abordados alguns conceitos importantes sobre as propriedades magnéticas e como são realizadas as medidas neste caso.

2.1 Filmes finos de cobalto

O cobalto e suas ligas apresentam propriedades como alta resistência à corrosão, ferromagnetismo e propriedades mecânicas que lhes garantem diversas aplicações nos mais diversos campos da atividade industrial [14-16]. Algumas das aplicações que mais se destacam para esses materiais são em dispositivos de gravação magnética, sensores magnéticos e mídias ótico-

magnéticas. Estudos recentes mostram que os óxidos de cobalto exibem propriedades de supercapacitor que garantem a esses materiais aplicações no ramo de baterias e armazenamento de hidrogênio [17,18].

O início das pesquisas relacionadas a filmes finos de cobalto e suas ligas se deu na década de 50 do século passado com a utilização de técnicas como eletrodeposição, *electroless* e deposição por vapor químico (CVD). Grande parte destes trabalhos está relacionada com a investigação somente das propriedades magnéticas dos filmes, perdurando nesse campo de estudos até meados dos anos 70. Neste período, estes estudos focaram o desenvolvimento de dispositivos de gravação magnética e armazenamento magnético, e alguns foram mais finamente desenvolvidos e se mantêm até os dias de hoje como o *hard disk* (HD) dos computadores [15]. Esses dispositivos de gravação e armazenamento magnético funcionam através de induções de campo magnético de uma cabeça gravadora / leitora sobre uma mídia, ambos magnéticos. A indução de campo magnético gerado pela cabeça gravadora orienta as partículas magnéticas ou domínios magnéticos presentes na mídia com consequente armazenamento dos dados.

A partir do fim dos anos 70 até os anos 90, os estudos de filmes finos de cobalto avançaram nas propriedades magneto-ópticas, na deposição epitaxial e na investigação de processos de eletrodeposição, gerando com isso uma nova gama de produtos relacionados ao armazenamento de informações e melhorias na produção dos mesmos. Os produtos que mais se destacaram nesse período foram as mídias de gravação magneto-ópticas que se fundamentam no efeito Kerr [19]. Nestes, uma fonte de radiação aquece regiões estipuladas da mídia ferromagnética atingindo a chamada temperatura de Curie, se transformando em uma fase paramagnética. Essas duas fases do sistema refletem a luz de maneira diferente, portanto, uma radiação incidente nas fases paramagnéticas ou ferromagnéticas é refletida e analisada como os valores binários 0 ou 1. Essa tecnologia possibilitou a miniaturização dos dispositivos de armazenamento de dados, bem como a ampliação da capacidade de dados.

Outras aplicações recentes dos filmes finos de cobalto são os dispositivos magnéticos microeletromecânicos (MEMS), que são por sua vez aplicados em microatuadores, sensores, micromotores, correntes de microengrenagens, entre outros [20]. Esses dispositivos despertam grande interesse de pesquisa devido ao seu pequeno tamanho, necessidade de baixo potencial (tensão) e ao baixo consumo de energia para que os mesmos possam exibir as deformações e movimentos necessários para a função em questão.

Os filmes finos de óxidos e hidróxidos de cobalto também vêm sendo muito estudados com o objetivo de obter filmes com supercapacitância para o armazenamento de energia [17,18,21]. Os filmes de óxido/hidróxidos têm mostrado bons resultados para a utilização nesses dispositivos quando comparados aos materiais carbonáceos devido ao limitado potencial da célula e a sua baixa densidade de energia. Existem diversas formas de se depositar esses filmes sobre a superfície, sendo os métodos eletroquímicos como a eletrodeposição os mais estudados atualmente.

2.2 Deposição de metais por deslocamento galvânico

O processo de deslocamento galvânico se fundamenta na diferença dos potenciais das espécies envolvidas, sendo que o potencial da célula deve ser positivo para que termodinamicamente a reação seja espontânea. As equações (4) e (5) mostram que:

$$E_{célula} = E_R - E_O \quad (4)$$

sendo o potencial E_R das espécies a serem reduzidas e E_O o das espécies a serem oxidadas.

$$\Delta G = -nFE_{célula} \quad (5)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação por mol de espécie reagente e F a constante de Faraday em $C \text{ mol}^{-1}$; se o valor de ΔG da reação for negativo a reação ocorre espontaneamente. Com isso é possível prever a possibilidade da deposição de metais pela técnica de deslocamento galvânico.

No entanto, a termodinâmica não revela as informações cinéticas, sendo essa uma componente de grande importância no processo.

Cineticamente pode-se dizer que no início do processo de deslocamento galvânico, após a imersão do substrato na solução eletrolítica, a velocidade de deposição do metal mais nobre atinge seu valor máximo, pois a superfície inteira ou sítios mais ativos estão disponíveis para a reação. Conforme a superfície do metal com potencial menos positivo vai sendo coberta, a velocidade de deposição do metal mais nobre vai progressivamente diminuindo porque um número menor de sítios do metal menos nobre está em contato com a solução. Devido à porosidade ou mesmo à formação de camadas irregulares, a deposição do metal mais nobre continuará tão longo que a superfície do metal menos nobre estiver em contato com a solução. Por outro lado, quando o metal menos nobre for completamente consumido, elétrons não podem mais ser produzidos como consequência da sua total oxidação sendo interrompido assim o processo de deposição por descolamento galvânico. Desta forma, o processo de deposição por deslocamento galvânico pode conduzir a depósitos com diferentes tipos de morfologias e até mesmo à formação de pós [4,5]. Neste caso, a deposição do metal mais nobre dependerá de uma série de fatores incluindo o tipo de eletrólito a ser utilizado, metal a ser depositado, temperatura, pH, entre outros. Exemplos de deslocamento galvânico são diversos na literatura como Cu^{2+}/Fe [13], Cu^{2+}/Zn , Cu^{2+}/Al [22], assim como a deposição de metais ditos nobres (Pt, Pd, Au, Rh) [8,23-25] por esta técnica além do uso de substratos semicondutores como Si e Ge [26,27].

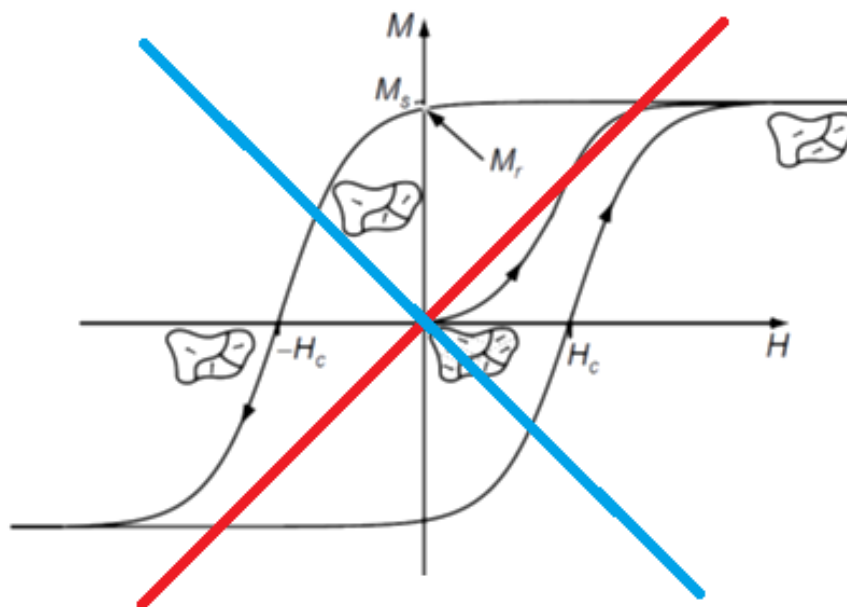
2.3 Alguns conceitos sobre magnetismo e medidas magnéticas

Nesta sessão serão abordados alguns conceitos importantes sobre as propriedades magnéticas de materiais ferromagnéticos, tendo em vista as medidas de curvas de histerese magnética presentes neste trabalho. A prática mais comumente aplicada para a caracterização macroscópica média de materiais ferromagnéticos é a curva de histerese que mede a irreversibilidade

não linear da resposta à magnetização M a um campo magnético aplicado H . A *Figura 2* ilustra uma curva de histerese para um material ferromagnético.

A imagem ilustrada na *Figura 2* mostra uma típica curva de histerese magnética de um material ferromagnético. A magnetização de saturação (M_s) está relacionada ao valor máximo de magnetização que o material pode assumir. Já a magnetização de remanência (M_r) mostra valores que correspondem à indução magnética que permanece no material magnético durante a remoção do campo magnético ou sua mudança de direção. O campo coercivo ou coercividade (H_c) é a grandeza magnética que permite diferenciar um material magnético mole ou duro de acordo com os valores de H_c . Desta forma, materiais ferromagnéticos com valores acima de 200 Oe são considerados como duros e abaixo deste valor considerados como moles. No caso de um material apresentar diamagnetismo, na curva de histerese é observada uma reta com coeficiente angular negativa. Para o caso de materiais que apresentam paramagnetismo, na curva de histerese é observado uma reta com coeficiente angular positiva. As curvas de histerese magnética para esses três tipos de materiais podem ser observadas na figura. Maiores informações sobre caracterizações magnéticas de materiais podem ser encontradas no trabalho de Noce [2].

Figura 2. Curva de histerese magnética de um material ferromagnético (em preto). M_s é a magnetização de saturação, M_r a magnetização remanescente ou remanência e H_c é o campo magnético coercivo ou coercividade [27]. Em azul a curva de histerese magnética para um material diamagnético e em vermelho para um material paramagnético.



Fonte: Adaptado de J.M.D.Coey, 2010 [27].

No início da medida, um campo magnético positivo é aplicado para que os domínios magnéticos do metal, que exibem posições aleatórias, se alinhem paralelamente ao campo magnético (H) aumentando a magnetização (M) e a indução magnética (B). A equação (6) mostra a relação entre a magnetização e a indução magnética

$$B = \mu_0(H + M) \quad (6)$$

onde a componente μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo. A total organização dos domínios se dá na magnetização de saturação (M_s), onde com o aumento do campo aplicado o material não tem como organizar mais seus domínios magnéticos, atingindo um patamar. Na varredura reversa do campo, a magnetização tende a cair e ter início uma nova organização dos domínios magnéticos de modo que o campo magnético da amostra inverta sua direção. Quando o valor de H for zero a magnetização não diminui para o valor de $M=0$, assumindo um valor positivo também chamado de magnetização remanescente

ou remanência (M_r). Outros parâmetros importantes são a permeabilidade (μ) e susceptibilidade (χ) magnéticas que relacionam a capacidade de magnetização de um material sob a ação de um campo magnético externo. Essas duas grandezas se relacionam entre si como mostram as equações (7), (8) e (9).

$$\mu = \frac{B}{M} \quad (7)$$

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (8)$$

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (9)$$

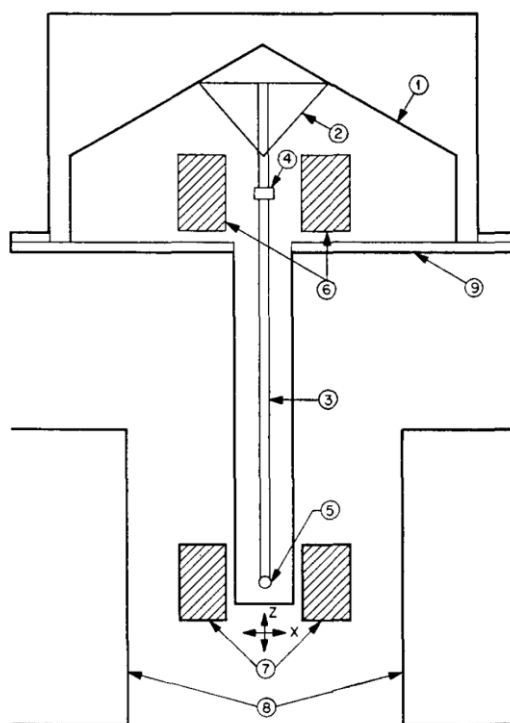
Outra importante informação é relativa à coercividade, que está relacionada ao campo magnético necessário para que a magnetização (H_c) de um material ferromagnético mude sua direção. A coercividade é uma propriedade que mostra influência de diversas variáveis intrínsecas dos materiais, tais como microestrutura, tamanho de grão e composição, alterando assim a capacidade do mesmo em se magnetizar e desmagnetizar. Um dos critérios de classificação de materiais magnéticos em moles e duros é estabelecido pelo valor de coercividade.

Os materiais magnéticos duros por sua vez são conhecidos como ímãs permanentes, pois possuem um campo magnético que persiste após cessar a aplicação de um campo externo. Já os materiais magnéticos moles não exibem campo magnético persistente após aplicação do campo magnético externo, desmagnetizando-se com certa facilidade.

Acerca das medidas magnéticas será comentado um pouco sobre as medidas utilizando o magnetômetro de amostra vibrante (VSM). O VSM é um equipamento de medida de fluxo magnético desenvolvido por Simon Foner no fim da década de 50 do século passado. As medidas realizadas pelo equipamento se baseiam na lei de Faraday de indução de campo elétrico. A *Figura 3* mostra um esquema do VSM apresentado no trabalho de Foner [28]. A amostra é fixada no ponto 5 (*Figura 3*) que consiste de um material não magnético. Ao lado da amostra, no ponto 7, ficam as bobinas de amostragem que captam o fluxo magnético da amostra vibrante, convertendo em corrente elétrica alternada (AC). Esta corrente elétrica alternada relacionada à amostra

é comparada com uma corrente registrada para um material de referencia localizado no ponto 4. O ponto 8 consiste dos polos de um eletroímã que produzirá um campo magnético externo à amostra, para assim induzir a magnetização da mesma.

Figura 3. Representação do Magnetômetro de Amostra Vibrante elaborado por Foner. 1) Transdutor, 2) Suporte de papel cônico, 3) Braço do amostrador, 4) Amostra referencial, 5) Amostra, 6) Bobina referencial, 7) Bobina amostral, 8) Polos do eletroímã e 9) Contêiner de metal [28]

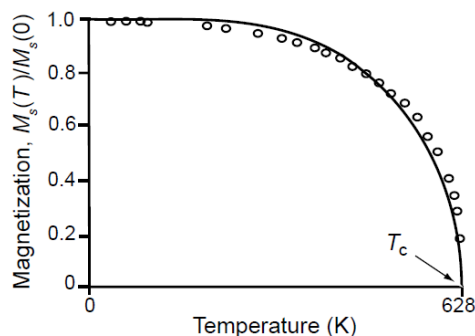


Fonte: S. Foner, 1959 [29].

O VSM permite estudar as propriedades magnéticas com variações de temperatura, possibilitando, assim, analisar as propriedades de um material em função da temperatura. Os estudos em função da temperatura são de grande valia para a medição da temperatura de Curie de uma amostra ferromagnética, onde existe a transição de ferromagnético para paramagnético, assim perdendo suas propriedades de magnetizar-se com aplicação de campo magnético. A *Figura 4* mostra a influência da temperatura na magnetização espontânea do níquel. A *Figura 4* mostra que a magnetização do níquel tende a diminuir com o aumento da temperatura, tão logo a temperatura atinja a

temperatura de Curie o níquel deixa de ser ferromagnético e se torna paramagnético.

Figura 4. Dependência da temperatura na magnetização espontânea do níquel. A temperatura de Curie (T_c) exibe valor de 628 K.



Fonte: J.M.D.Coey, 2010 [27].

Um conceito importante que também merece alguma descrição é a anisotropia magnética que é observada em filmes e sólidos. A característica magnética destes materiais exibe uma grande influência dependente da posição em que se encontram em relação ao campo magnético. Isto é de suma importância no desenvolvimento tecnológico para a aplicação de materiais magnéticos em diversos dispositivos. De maneira geral a anisotropia magnética significa que um eixo ferromagnético da amostra encontra-se ao longo de uma direção fixa. Coey [27] descreve a existência de três anisotropias: a de forma, a magnetocristalina e a induzida. A anisotropia de forma, como o nome já diz, está relacionada à diferença de magnetização causada pela forma do material. A anisotropia magnetocristalina é uma propriedade intrínseca em que o campo magnético depende das direções cristalográficas do material. Por fim, a anisotropia induzida resulta da aplicação de uma variável externa ao material como, criação de stress, recozimento ou deposição desordenada, que se reflete na microestrutura do cristal alterando, assim, suas propriedades magnéticas. Uma maneira simples de se obter informações sobre a anisotropia magnética de um material é realizar medidas em diferentes eixos da amostra, como por exemplo, uma paralela ao campo magnético externo e outra perpendicular ao mesmo.

2.4 Objetivos

- 1) Investigar a influência do pH das soluções na obtenção dos filmes de Co, tanto do ponto de vista microestrutural como magnético dos depósitos obtidos;
- 2) Analisar o comportamento eletroquímico dos banhos de Co contendo cloreto ou sulfato e analisar o processo de deposição dos filmes sua morfologia, microestrutura e propriedades magnéticas.

3 Revisão bibliográfica

3.1 Deposição por deslocamento galvânico

A deposição por deslocamento galvânico é um assunto que apresenta poucas referências, especialmente quando o tema principal é a deposição de filmes. Por isso também serão discutidos trabalhos que utilizam a técnica de deslocamento galvânico para a purificação de sais de zinco, produção de catalisadores e filmes de metais mais nobres como Au e Ag.

Klein e Hercules [35] mostraram a preparação do catalisador de Urushibara formado pela deposição galvânica de íons Ni^{2+} sobre Zn. Neste trabalho, os autores sugerem também uma variação da preparação deste catalisador, substituindo o substrato de Zn por Al. Ambos os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de elétrons Auger juntamente com espectroscopia de dispersão de energia de raios x (EDXS) para a análise dos elementos presentes na superfície e na seção transversal de amostras. Para o sistema Ni/Zn foi encontrado que há presença de espécies como NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e ZnCl_2 na superfície do depósito assim como ZnO que aparece tanto na superfície do depósito de Ni como na interface entre o Ni depositado e o substrato de Zn. Já para o sistema Ni/Al foi verificada somente a presença de NiCl_2 e Al_2O_3 na superfície do depósito de Ni e uma camada de Al_2O_3 na interface Ni/Al.

Blander *et al.* [36] estudaram a influência da adição de antimônio e cobre no processo de deslocamento galvânico do zinco pelo cobalto em processos de

eletrorefino de Zn. Neste processo de deposição do cobalto foi verificado que a presença de íons Zn^{2+} em solução é responsável pela inibição da deposição de Co. Como as condições de trabalho, neste processo industrial, são de pH em torno de 5,1 a 5,4 e temperatura em torno de $70^{\circ}C$, foi suposto que há a formação de hidróxido de Zn na superfície do zinco que dificulta assim a deposição de Co. Já quando $CuSO_4$ e Sb_2O_3 são adicionados à solução no papel de aditivos observa-se que há um favorecimento da reação catódica de Co, sendo que o sulfato de cobre apresenta um efeito mais pronunciado nesta reação em relação ao antimônio. Um estudo semelhante foi desenvolvido por Bockman e Ostvold [37] com o intuito de investigar os produtos formados durante a cementação de cobalto sobre zinco. Os autores empregaram as técnicas de SEM e ICP (inductively coupled plasma) para estudar os produtos do processo de cementação. Também foram realizadas cementações com variação do tamanho da partícula de zinco. Os resultados obtidos mostraram que existe a formação de sais de cobalto básicos sobre a superfície do zinco, fato que está relacionado ao aumento do pH local e à formação de ligas de Co ou cobalto em solução sólida de Co-Zn.

A cementação de íons Ni^{2+} sobre zinco foi estudada por Makhloufi *et al.* [38] empregando soluções ácidas e eletrodo de disco rotatório. No trabalho foram analisados a dependência do tempo na concentração de íons Ni^{2+} da solução por espectroscopia de absorção atômica, mostrando-se linear nas curvas $\log(C_0/C)$ vs. tempo, sugerindo uma reação de primeira ordem. As análises de SEM mostraram que a superfície exibe grande modificação após o processo de cementação, com a formação de poros. A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada como ferramenta para estudar a área superficial do eletrodo, sendo observado que o aumento da concentração de Ni^{2+} e do tempo de reação também aumenta a capacitância da dupla camada elétrica indicando que a rugosidade da superfície cresce com o aumento destas duas variáveis.

Djokic *et al.*, em um de seus trabalhos iniciais, apresentam o estudo da deposição de cobre em meio alcalino sobre substrato de alumínio em forma de pó [4]. Análises da concentração de cobre em função do tempo possibilitaram estudar a cinética do processo mostrando que a velocidade da reação segue

uma reação de primeira ordem. As caracterizações estruturais e morfológicas dos depósitos de Cu mostraram que o produto era composto de cobre puro e na forma de bolhas, respectivamente. Em outro trabalho dos mesmos autores foi proposta a deposição de cobre, ouro e prata sobre substratos de um semiconductor, no caso foi utilizado o germânio [26]. Para a deposição destes metais foram utilizadas soluções ácidas e básicas livres de fluoreto para que houvesse a dissolução do óxido de germânio, que se mostra estável em valores de pH próximos da neutralidade. Este trabalho mostra que é possível obter filmes porosos e pós destes metais sobre a superfície do germânio, comprovado por medidas de difratometria de raios x e por microscopia que revelaram uma camada dos metais juntamente com o germânio e seus óxidos.

A deposição por deslocamento galvânico de níquel sobre zinco foi também estudada por Velichenko *et al.* [39]. Neste trabalho os autores utilizaram um banho de deposição contendo NiCl_2 , ZnCl_2 e NH_4Cl em pH 5,6 para a deposição sobre Zn. As análises do potencial em circuito aberto revelaram um aumento do potencial após uma hora de imersão com oscilações do potencial relacionadas à evolução de hidrogênio sobre a superfície do Ni depositado, que exibe menor sobrepotencial para a reação de descarga de hidrogênio. A reação de evolução de hidrogênio por sua vez e as diversas hidrólises ligadas aos íons metálicos, que em um momento inicial diminuem o pH local devido à formação de H^+ e posteriormente aumentam o pH local na superfície devido ao consumo do mesmo íon durante a dissolução do Zn, gerando a formação de hidróxidos. Os autores também observaram por medidas de SEM, XPS (X ray photoelectron microscopy) e XDR que o filme depositado, dependendo do tempo de reação, exibe três camadas distintas, sendo a primeira uma camada de Zn(OH)_2 , a segunda com alta concentração de zinco metálico e uma terceira camada composta de uma liga de $\alpha\text{-Zn-Ni}$ dopado com hidróxidos ou hidroxicloretos de zinco.

Estudos de deslocamento galvânico localizado foram realizados por Mullane *et al.* [40] com a deposição de ouro sobre cobre e prata utilizando microscópio de varredura eletroquímico para assistir a deposição. Os autores montaram um microeletrodo de ouro que foi posicionado próximo à superfície do substrato. O microeletrodo foi submetido a uma corrente anódica para que

houvesse a dissolução de ouro, assim ficando disponível para a reação de deslocamento galvânico entre Au/Cu. O trabalho mostra que a distância entre o microeletrodo e o substrato e o tempo de dissolução de ouro modificam o depósito formado. O aumento da distância entre eletrodos gera uma menor quantidade de depósito e que o aumento do tempo de dissolução favorece a quantidade depositada. Quanto à morfologia dos depósitos, os autores mostraram que há uma tendência à formação de dendritas na deposição sobre cobre, enquanto que a deposição sobre prata mostra a formação de pequenos clusters de ouro com diâmetros de 250-500 nm.

A influência do substrato no deslocamento galvânico de ouro foi estudado por Magagnin *et al.* [8], utilizando eletrodos monocristais de Si e Ge com as orientações (100) e (111). Os autores utilizaram soluções com fluoretos para deposição de Au e através da técnica de AFM (Atomic Force Microscopy) mostraram o processo de nucleação com formação inicial de clusters de 10 a 30 nm para ambos os substratos e com posterior crescimento tridimensional após a formação da primeira camada. As micrografias obtidas por SEM revelaram que os filmes são compactos para o caso do Si(111) e Ge(100) e (111) e apresentam crescimento dendrítico com o substrato de Si(100), sendo observado por XDR (X-Ray Diffraction) que os filmes de ouro apresentaram deposição preferencial nos planos do substrato, sugerindo um crescimento epitaxial. Os estudos utilizando XPS revelaram que a adesão filme-substrato está relacionada às ligações químicas Au-Ge na interface, fato que não é observado para o caso Au-Si.

3.2 Propriedades magnéticas de eletrodepósitos de cobalto

Nesta seção serão apresentados trabalhos relativos às propriedades magnéticas de filmes de Co. Diversos trabalhos mostram a obtenção destes materiais por deposição física: *sputtering* [41], feixe molecular [42], deposição por vapor [43]. Porém, essas metodologias apresentam um alto custo de produção além do requerimento de vácuo para a produção dos depósitos, o que justifica a crescente busca por técnicas com um custo bem mais reduzido, que é o caso das técnicas eletroquímicas, entre elas a eletrodeposição e o deslocamento galvânico.

Em um recente estudo Szmaja *et al.* [44] investigaram a morfologia e estruturas magnéticas de filmes de cobalto nanocristalino obtidos por eletrodeposição. Utilizando um banho de CoSO_4 com aditivo de citrato de sódio em pH 4,5, os autores depositaram galvanostaticamente filmes de cobalto sobre um policristal de ouro. Os autores caracterizaram a superfície do material utilizando SEM, sendo observada uma morfologia na forma de faixas com cerca de 100 μm de largura com rachaduras na superfície. As análises de AFM revelaram grãos nanocristalinos da ordem de 100 a 130 nm para as espessuras de 14 μm e 23 μm respectivamente. A investigação magnética dos filmes foi realizada utilizando a técnica de MFM (magnetic force microscopy). Esta revelou que a espessura do filme exibe influência sobre o tamanho dos domínios magnéticos, tendo este 360 nm para o filme menos espesso e 480 nm para o com maior espessura.

A eletrodeposição de cobalto também foi estudada em substratos semicondutores, como no trabalho de Munford [45] no qual foi realizada a deposição sobre Si (100). Foram realizadas deposições com banhos de sulfato de cobalto contendo 26×10^{-3} ou $104 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Os depósitos foram caracterizados utilizando-se as técnicas de AFM, RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), MOKE (Magneto-Optic Kerr Effect) e VSM (Vibrating Sample Magnetometer). As análises de AFM foram realizadas somente para o filme depositado com $104 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de eletrólito de cobalto e revelou que um filme depositado a -1,15 V e com espessura de aproximadamente 300 nm exibe baixa rugosidade. As análises de RBS revelaram uma taxa de crescimento da espessura linear com o tempo, sendo de $0,6 \text{ nm s}^{-1}$ para $26 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Co e de $2,8 \text{ nm s}^{-1}$ para $104 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Co. As medidas de MOKE e VSM revelaram que o campo coercivo depende da espessura dos filmes depositados, porém, não mostraram anisotropia para medidas no plano e fora do plano.

Chaure *et al.* [46] estudaram as propriedades magnéticas de nanofios de cobalto preparados por eletrodeposição utilizando membranas de alumina como molde. Os depósitos de cobalto foram sintetizados potenciostaticamente a -1,0 V (vs. Ag|AgCl) com a aplicação de um campo magnético de 1,5 e 5 Tesla paralela e perpendicularmente respectivamente. Também foram realizadas deposições sem aplicação de campo. Utilizando a técnica de

difratometria de raios x os autores observaram que existe uma influência do campo magnético nos planos cristalinos do cobalto eletrodepositado, sendo que a imposição de campo magnético de 1,5 T favorece o crescimento dos planos (100) e (200) e com aplicação de 5 T observaram que existe o aparecimento de outros planos, os quais não foram observados nas demais condições de síntese. As curvas de VSM mostraram que os depósitos obtidos com e sem aplicação de campo apresentam uma baixa coercividade tanto em paralelo quanto perpendicular. A partir de medidas de VSM também foram obtidas as medidas de padrão de torque, que revela que os nanofios exibem uma anisotropia magneto-cristalina em um único eixo.

3.3 Estudo eletroquímico do substrato de zinco

A oxidação de zinco é um importante aspecto que deve ser abordado, uma vez que neste trabalho foram realizados estudos sobre o substrato de zinco e o mesmo é utilizado como o agente redutor no processo de deposição por deslocamento galvânico. Nesta seção serão comentados alguns trabalhos relacionados aos processos do eletrodo de zinco em solução contendo íons cloreto e sulfato e também alguns estudos de eletrodo de zinco poroso.

Hurlen e Fischer [47] estudaram a cinética das reações de Zn/Zn^{2+} em soluções acidificadas de cloreto de potássio por meio de técnicas estacionárias de pulso simples galvanostático e curvas de polarização com potencial controlado. Os autores mostram neste trabalho que são observadas duas etapas de transferência de carga tendo o Zn^+ como intermediário da reação, sendo a etapa Zn/Zn^+ muito rápida para ser estudada. A transferência de carga da etapa Zn^+/Zn^{2+} ocorre acoplada a espécies complexadas dos íons Zn^+ e Zn^{2+} com cloreto e com isso possibilitam a observação da cinética do processo. Outro fator também analisado foi a concentração de cloreto na solução, que revela que em concentrações abaixo de 2 mol L^{-1} de Cl^- é possível observar claramente os efeitos na dupla camada elétrica na cinética de dissolução do zinco devido à formação de complexos com e sem cloreto, que podem levar a

um potencial elétrico externo, ϕ_2 , que resulta em estímulo ou inibição da reação de dissolução.

A cinética de dissolução de zinco em solução contendo cloreto foi também avaliada por Cachet e Wiart [48] em um estudo em que foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura. Os autores utilizaram soluções contendo NH_4Cl e $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{ZnCl}_2$ para estudar a dissolução anódica do zinco em diferentes potenciais; os diagramas de Nyquist revelaram três processos de relaxação em baixas frequências que foram atribuídos a dois intermediários adsorvidos. Em solução contendo cloreto, o aumento do potencial anódico implica em uma lenta ativação do eletrodo, sendo que em potenciais anódicos menores é dificultada a observação de intermediários da dissolução. Outro fator também investigado foi a adição do sal NBu_4Br , que inibe a dissolução de zinco, desacelerando as etapas de dissolução, e exibe a formação de um produto de oxidação solúvel. Em outro trabalho dos mesmos autores [49] foi sugerido um mecanismo para a reação de dissolução de zinco por meio da interpretação das medidas de impedância eletroquímica e curvas de polarização com base na comparação com um modelo matemático que tem como variáveis as constantes de velocidade, os coeficientes de Tafel e o grau de cobertura da superfície. Esse trabalho sugere a formação de intermediários Zn^+ , Zn^{2+} e ZnOH^+ adsorvidos na superfície do eletrodo durante a dissolução anódica de zinco. O efeito dos íons cloreto também foi investigado e revelou que estimulam a corrosão do zinco e os íons cloretos devem ser responsáveis pelas diferenças observadas nas curvas de impedância; a variação da composição do eletrólito sugere uma mudança no caminho da reação.

A influência de uma camada fina de eletrólito no processo de corrosão de zinco em solução contendo cloreto foi estudada por Keddam *et al* [33]. Neste trabalho os autores utilizaram uma célula eletroquímica com camada de solução de pelo menos 10 μm para realização de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, FTIR e RAMAN *in situ*. As análises de EIS obtidas com variação da espessura da camada de solução mostraram que existe uma forte influência da espessura em relação ao consumo de oxigênio,

sendo que a diminuição da espessura da camada de solução tende a aumentar a resistência à transferência de carga (R_{ct}) e a deslocar positivamente o potencial de corrosão. A caracterização dos produtos de corrosão por FTIR e RAMAN revelou que existe a formação de produtos de corrosão como hidroxidocloreto, hidroxicarbonato e óxidos de zinco, sendo que esses produtos são somente observados quando a espessura da solução é inferior a 1 mm. Esse trabalho mostra-se muito importante no entendimento do processo difusional do oxigênio, uma vez que em camadas muito finas observa-se um maior valor de R_{ct} que estaria relacionado à menor distância a ser percorrida pelo oxigênio para se aproximar da superfície e acumular produtos de corrosão.

Em um trabalho mais recente, Thomas *et al.* [50] investigaram a influência do pH na corrosão do zinco utilizando a técnica de polarização eletroquímica e imagens de microscopia eletrônica de varredura para a caracterização dos produtos de corrosão. Neste trabalho os autores utilizaram solução contendo NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito e variaram o pH entre 1 e 13. Os resultados revelam que em meio ácido (pH 1 a 4) a corrosão é controlada por processos cinéticos relacionados à reação catódica, predominantemente a reação de evolução de hidrogênio (REH). No intervalo de pH entre 4 e 11 a REH é diminuída e com isso as taxas de corrosão também, uma vez que existe uma camada de óxidos que protege parcialmente a superfície do zinco. Em pH > 11 os autores observaram que a corrosão do zinco mostra ser preferencialmente devida à formação de hidróxidos e óxidos que protegem a superfície do metal efetivamente. Outra importante contribuição deste estudo foi a caracterização da superfície do zinco que mostra a existência de nódulos de óxido de zinco que poderiam inibir a REH ou contribuir para a corrosão localizada do zinco, sendo necessário maiores informações sobre o sistema para comprovar qual das possibilidades é correta.

A dissolução anódica de zinco foi estudada por Giménez-Romero *et al.* [51] por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica. Neste trabalho os autores comparam os modelos matemáticos baseados na cinética do processo de dissolução e os resultados experimentais obtidos utilizando eletrólito de cloreto ou sulfato em solução tamponada de ácido bórico. O

desenvolvimento teórico neste estudo se baseia no mecanismo proposto por Cachet e Wiart [48] e as equações que relacionam a concentração das espécies na superfície com a constante cinética de transferência de carga. A partir das equações teóricas e dos resultados experimentais os autores mostram que as teorias desenvolvidas permitem explicar o mecanismo de dissolução de zinco por EIS, porém algumas considerações elementares devem ser seguidas, como: a formação de óxido/hidróxido de zinco deve ser negligenciada, a taxa de difusão segue uma lei de primeira ordem com respeito à concentração de Zn^{2+} na superfície e a constante cinética de transferência de elétron tem dependência do potencial aplicado. A teoria proposta permite também associar o modelo cinético a circuitos equivalentes, sendo o circuito proposto pelos autores $[R_s(C_{dl}[R_{ct}(R_1L)(R_2C)])]$ no qual os autores não mostram maiores informações sobre as atribuições dos elementos do circuito.

A corrosão do zinco em meio de sulfato foi estudada por Deslouis *et al.* [52] em um trabalho que utiliza as técnicas de polarização eletroquímica e espectroscopia de impedância eletroquímica para elucidação do processo de corrosão em meio neutro aerado. Os resultados obtidos mostraram que em potenciais entre -1,5 e -1,6 V a corrosão ocorre através de uma camada passiva, e que com aplicação de sobrepotenciais maiores ($>-1,7$ V) o eletrodo se comporta como um eletrodo uniformemente ativo, ou seja, com uma distribuição de cargas homogênea sobre a superfície. As medidas de impedância realizadas mostram comportamento que sugere a formação de uma camada superficial sobre o zinco em sobrepotenciais próximos a -1,5 V. Além disso, os autores estudaram o efeito da adição de benzoquinona/hidroquinona ao sistema para comprovar a existência de uma camada de óxidos/hidróxidos utilizando fotoeletroquímica, uma vez que o ZnO mostra comportamento de semiconductor.

Um estudo mais recente da dissolução de zinco em meio de sulfato foi realizado por Cachet *et al.* [53,54] em um trabalho de duas partes que mostra o comportamento do zinco e seus revestimentos em meios aerados contendo eletrólito de sulfato. No trabalho que trata do comportamento do zinco (bulk) [53] foram investigados quatro diferentes procedimentos experimentais para avaliação da dissolução do zinco e realizado o tratamento dos resultados

utilizando um modelo derivado dos trabalhos de Cachet e Wiart [49]. Os resultados obtidos mostram que o processo de dissolução de zinco é complexo devido à existência de três caminhos que a reação pode prosseguir e devido as três possíveis espécies intermediárias adsorvidas: Zn^{2+} , Zn^+ e $ZnOH^+$. Os procedimentos avaliados mostraram diferenças nas concentrações das espécies intermediárias adsorvidas e ainda revelaram que existe certa dificuldade em se eliminar a camada de óxidos e hidróxidos da superfície, detectados por RAMAN, que interferem nas reações anódicas. O estudo de revestimentos de zinco por sua vez [54] trata da dissolução anódica e da corrosão de zinco depositado (eletrodepositado ou por imersão a quente) sobre aço. Os resultados desse trabalho foram analisados de acordo com os modelos descritos no artigo que relata o comportamento do zinco (bulk). As análises de espectroscopia RAMAN da superfície juntamente com os diagramas impedância eletroquímica revelam que existe uma forte influência da superfície na espécie intermediária adsorvida e em sua concentração. Em comparação com a primeira parte do trabalho que trata do zinco (bulk), os revestimentos de zinco mostraram-se menos susceptíveis à corrosão, que estaria relacionado à formação de uma camada de $Zn_{1+x}O$, o que é reforçado pelas medidas de impedância quando se observa as componentes indutivas do processo que sugerem diferentes caminhos para a dissolução do Zn.

Cachet e Wiart [55] também investigaram a influência dos poros na superfície do eletrodo de zinco em solução de $LiClO_4$ em carbonato de propileno utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Neste trabalho os autores utilizam eletrodo de trabalho plano e pó de zinco empacotado, observando nos diagramas de Nyquist que os eletrodos porosos mostravam dois domínios (constantes de tempo) aparentes nas curvas, sendo que em mais alta frequência atribuído ao comportamento dos poros e em frequências menores outro domínio atuando como um eletrodo plano. Deste modo Cachet e Wiart relacionaram as componentes capacitivas e resistivas às equações de poros cilíndricos para determinar parâmetros como a área específica, o raio, a densidade de poros e a profundidade desses poros. Essas determinações por sua vez foram realizadas utilizando um meio com baixa

corrosividade que não simulava o comportamento real na formação de sais alcalinos de zinco.

4 Materiais e Métodos

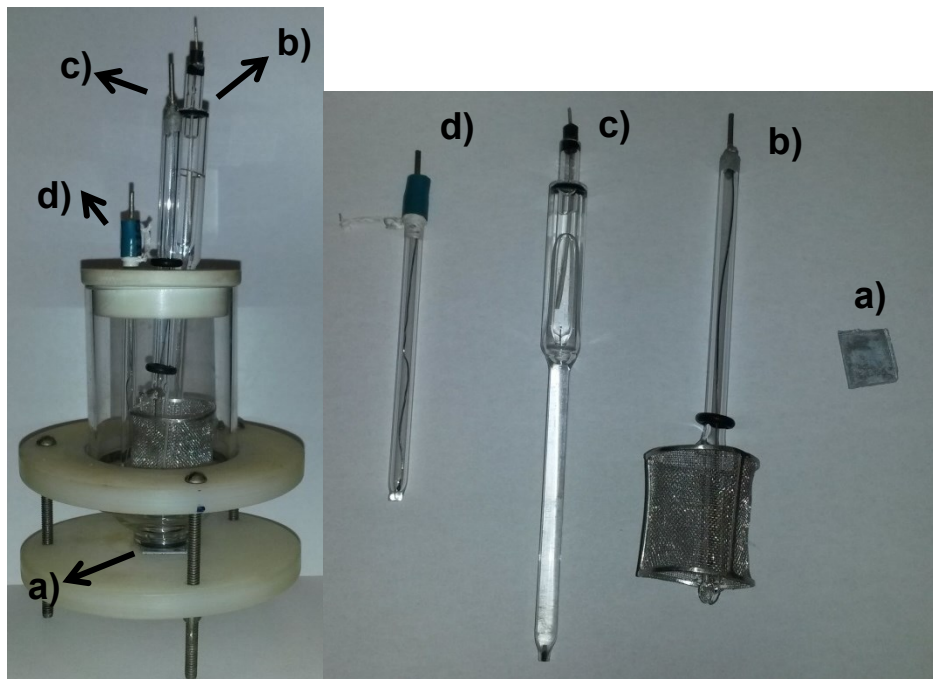
4.1 Preparo do substrato de zinco

Chapas de zinco (99%) de aproximadamente 1,5 cm x 1,5 cm x 0,3 cm foram polidas em lixas diamantadas Buehler de granulometria 600, 1200, 1500 e 4000 e, posteriormente, em suspensão de diamante com partículas de 1 μm de diâmetro. Após polimento, substrato foi submetido à lavagem com álcool isopropílico em banho de ultrassom durante 1 minuto. Azmat *et al.* [56] mostraram que este procedimento de pré-tratamento do zinco forma menores e mais compactas camadas de óxido nativo na superfície.

4.2 Células eletroquímicas

Os ensaios eletroquímicos bem como o preparo das amostras foram desenvolvidos em célula eletroquímica do tipo Tait como mostrado na *Figura 5*. A célula é composta por 4 eletrodos: o eletrodo de trabalho, o substrato de zinco com área exposta ao eletrólito igual a 1 cm^2 , delimitada por um o-ring de silicone; o eletrodo auxiliar uma espiral de Ti|Rh com 10 cm^2 ; o eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl_(sat) (0,197 V/ENH) [57]; um disco de platina conectado ao referência por um capacitor para uso nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. O capacitor não eletrolítico de 10 μF tem por finalidade minimizar o deslocamento de fase nas medidas em alta frequência [58]. Para as medidas realizadas utilizando sais de sulfato o capilar de Lugging foi preenchido com solução de Na₂SO₄ saturado para evitar contaminação por cloreto.

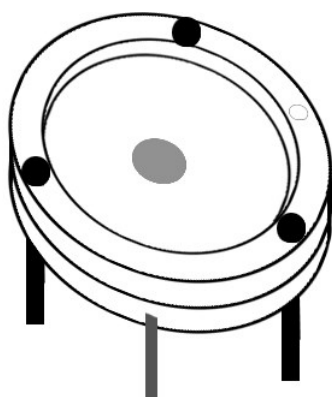
Figura 5. Célula eletroquímica do tipo Tait e a) eletrodo de trabalho de Zn, b) eletrodo auxiliar de Pt, c) eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl (sat) e d) disco de Pt (quarto eletrodo)



Fonte: A. M. P. SAKITA, 2014.

Para aquisição das fotos durante a deposição foi utilizada uma célula de Teflon com área de 1 cm^2 que permite a observação da superfície em tempo real (Figura 6)

Figura 6. Célula eletroquímica com observação da superfície em tempo real [59]



Fonte: Adaptada por A. M. P. Sakita, 2013 [Silva Alencar, 2010].

4.3 Reagentes e soluções

Para a síntese dos filmes e estudos eletroquímicos envolvidos no processo foram utilizados os seguintes sais: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (Gly), NaCl e Na_2SO_4 . Todos os sais utilizados foram de grau analítico. O pH das soluções foi ajustado utilizando soluções diluídas de NaOH , HCl ou H_2SO_4 de acordo com os sais escolhidos.

Foram usadas soluções com as concentrações entre 0,1 e 0,0005 mol L⁻¹ e fixou-se a concentração de 0,1 mol L⁻¹ para a síntese dos filmes de Co. Também foram efetuados os testes do substrato em solução com força iônica semelhante a dos eletrólitos de suporte com e sem glicina. Todas as soluções foram preparadas com água de qualidade Milli-Q. A composição dos banhos utilizados para a síntese dos filmes que foram posteriormente analisados é mostrada na *Tabela 1*.

Tabela 1. Composição detalhada em mol L⁻¹ dos banhos de deposição de Co. CoC são os banhos que utilizam sais de cloreto e CoS utilizam sais de sulfato. À adição da glicina é mostrada com o sufixo Gly no nome dos banhos.

Banho	CoC	CoCGly	CoS	CoSGly
CoCl_2	0,1	0,1	-	-
CoSO_4	-	-	0,1	0,1
Gly	-	0,2	-	0,2
pH	1, 3 e 5	1, 3 e 5	3 e 5	3 e 5

Fonte: A.M.P. Sakita, 2014

4.4 Metodologia de deslocamento galvânico dos filmes de Co

Os filmes de Co foram preparados em substrato de zinco, cuja superfície foi previamente preparada como descrito no item 4.1, por deslocamento galvânico utilizando os banhos descritos na Tabela 1 e um tempo de deposição de 48 horas.

4.5 Equipamentos

4.5.1 Estudo eletroquímico

Os estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizados empregando um galvanostato/potenciostato BioLogic VSP com aquisição de dados pelo software EC-LAB 10.32V. As medidas de EIS foram realizadas aplicando sobre o potencial em circuito aberto uma perturbação senoidal de potencial de 10 mV (rms). A aquisição de dados foi realizada no intervalo de frequência de 100000 a 0,005 Hz, registrando 8 pontos por década de frequência, visando obter uma medida de EIS em tempo curto. Isto é importante para que o sistema continue estável durante o tempo de medida.

Foram analisados por EIS os sistemas de deposição com diferentes concentrações de glicina e sistemas somente com os eletrólitos de suporte com e sem a adição de glicina e força iônica semelhante a dos banhos de deposição. Os espectros foram registrados nos seguintes tempos de deposição: 5 (0,08 h), 43 (0,72 h), 102 (1,70 h), 189 (3,15 h), 337 (5,62 h), 540 (9,0 h), 1114 (18,57 h), 1622 (27,03 h), 2131 (35,52 h) e 2819 (46,98 h) minutos, totalizando um tempo de aproximadamente dois dias de acompanhamento da deposição. Durante este período também foram realizadas medidas de potencial em circuito aberto nos intervalos entre as medições de impedância eletroquímica.

A evolução do processo de eletrodo foi monitorada durante a formação dos filmes de Co, ou seja, durante a deposição do cobalto, através de medição do potencial de circuito aberto. Essas medições foram realizadas utilizando uma interface NI-MyDAQ. Adicionalmente foi realizado um estudo do substrato de zinco em meio de eletrólito de suporte através de medidas de potencial em circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.5.2 Microscopia óptica

Os filmes de cobalto foram caracterizados por microscopia óptica utilizando um microscópio digital USB da marca Digimicro com 1,3 megapixel de resolução. Para aquisição dos vídeos foi utilizado o programa ContaCam V4.5.0, com aquisição de uma foto a cada minuto.

4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A topografia dos filmes foi analisada utilizando microscópio eletrônico de varredura JEOL-7600F. Para as análises foi utilizado um feixe eletrônico com intensidade de 20 keV e foram realizadas contagens de elétrons secundários.

4.5.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios x (EDXS)

A caracterização dos elementos químicos presentes na superfície do eletrodo foi realizada utilizando EDXS da Thermo Scientific NORAN System 7 EDS acoplado ao microscópio eletrônico de varredura JEOL-7600F. Para essa caracterização foi utilizado uma intensidade de 18 keV de aceleração de elétrons com tempo de aquisição de 360 segundos por espectro. A quantificação das espécies foi realizada utilizando padrão interno da base de dados do software com integração dos picos.

4.5.5 Difratometria de raios x (DRX)

A caracterização estrutural foi realizada utilizando um difratômetro de raios x Siemens D5000. Para as medidas foi utilizada radiação Cu K α ($\lambda=1,5418\text{Å}$), o passo ótico foi de $0,01^\circ/10\text{s}$ e o intervalo de medição foi 35° a 75° . Os dados de difratometria de raios X foram analisados utilizando o Software Crystallographica Search-Match V2.1.1.1 com o banco de dados PDF2-2003.

4.5.6 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

As medidas magnéticas foram conduzidas à temperatura ambiente utilizando um magnetômetro de amostra vibrante. Os ciclos de histerese foram obtidos com o campo magnético externo variando de -17 kOe a 17 kOe para ambas configurações, no plano e fora do plano. Essas medidas foram procedidas pelo Dr. Hardeep Kumar e pelo Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo do Instituto de Física –USP/SP.

5 Resultados e Discussão

5.1 Estudo Preliminar de deposição por deslocamento galvânico

5.1.1 Deposição de Co sobre Zn por deslocamento galvânico

Os estudos de deposição de cobalto pelo método de deslocamento galvânico se deram com variação da concentração do sal de CoCl_2 entre 5×10^{-4} e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e do pH entre 1 e 5 fixando-se, inicialmente, o tempo em 24 horas de deposição. Os estudos iniciais mostraram que a deposição de cobalto em $\text{pH} > 3$ é dificultada quando se utilizam concentrações de Co^{2+} abaixo de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, fato que deve ser atribuído ao aumento do pH local com a formação de hidróxicloreto de zinco que bloqueiam a superfície cessando a reação. O aumento da concentração de Co^{2+} para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ mostrou ser favorável para as deposições em $\text{pH} > 3$, sendo também possível depositar em $\text{pH} < 3$; com isso foi fixada a concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Co^{2+} para preparo dos filmes de cobalto. O tempo de deposição dos filmes analisados foi ampliado para 48 horas visando obter filmes mais espessos e que possibilitassem realizar análises posteriores.

5.1.2 Utilização de glicina nos banhos de deposição

Após a obtenção dos primeiros depósitos de cobalto foi observado que os filmes depositados exibiam formações com colorações brancas e com

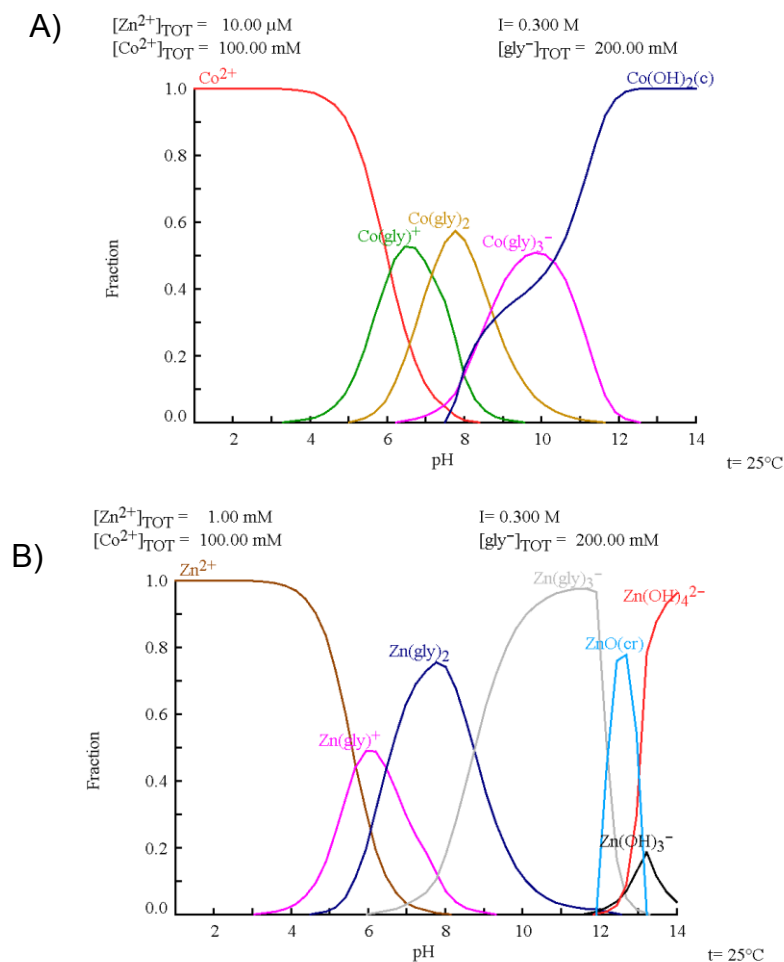
indícios da presença do que poderiam ser hidróxidos. Para evitar possíveis produtos de deposição indesejados estudaram-se alguns aditivos que poderiam ser adicionados ao banho de deposição e que apresentassem as características de tamponar o meio e complexar os metais em solução. A glicina foi escolhida devido a se encaixar dentro destes requisitos e por já ter sido estudada dentro do grupo de pesquisa [60].

A glicina é um aminoácido básico utilizado como agente complexante e tamponante. A atuação da glicina como agente complexante em função do pH pode ser observada na *Figura 7*.

A complexação da glicina com os íons metálicos dos banhos de deposição não se dá completamente, sugerindo que o processo de deslocamento galvânico com adição de glicina pode evoluir sem problemas nas soluções com os valores de pH propostos para a deposição. Outro fator que pode ser representativo para o processo de complexação são os valores das constantes de estabilidade dos complexos (*Tabela 2*).

Esses valores mostram a susceptibilidade à formação do complexo de diferentes íons metálicos. É possível observar que os valores das constantes de estabilidade são próximos, porém, os maiores valores de β são obtidos para o Zn. Isso pode sugerir que no deslocamento galvânico com deposição do Co sobre Zn exista uma forte influência da glicina, que neste caso pode atuar como um catalisador do processo, como ocorre na dissolução em meios com aditivos complexantes [63-65].

Figura 7. Representação gráfica da fração molar das espécies de complexos com glicina em função do pH: A) Co e B) Zn. [61]



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

Tabela 2. Constantes de equilíbrio iônico para glicina e as espécies $Co[Gly]_x$ e $Zn[Gly]_x$ em KCl $0,5 mol L^{-1}$. [62]

Componente	Constante*
Gly	* $K_1 = 9,63$
	$K_2 = 2,48$
Co	* $\beta_1 = 4,51$
	* $\beta_2 = 8,16$
	* $\beta_3 = 10,45$
Zn	$\beta_1 = 4,88$
	$\beta_2 = 9,11$
	$\beta_3 = 11,56$

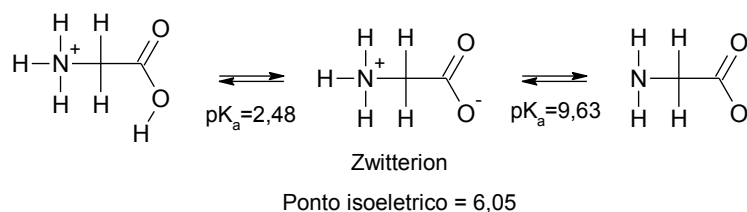
*K é o valor do pKa da glicina

** β é o valor das constantes de estabilidades dos complexos de glicina com os íons metálicos

Fonte: KISS, T.; SOVAGO, I.; GERGELY, A.; 1991

A ação tampão da glicina deve-se ao fato de apresentar diferentes formas iônicas com a variação do pH. A *Figura 8* mostra as três formas iônicas do aminoácido glicina [66]. Levando em consideração o pH dos banhos de deposição pode-se dizer que, provavelmente, grande parte da glicina no banho está totalmente protônica e na forma zwitteriônica. A forma de zwitterion, por sua vez, pode acabar atuando como um despolarizante da superfície, diminuindo assim a possibilidade de evolução de hidrogênio decorrente da oxidação ácida do substrato de zinco. Agentes despolarizantes como glicerol [67,68] e meios não aquosos [69] vêm sendo estudados para evitar a reação de descarga de hidrogênio (REH) durante a eletrodeposição, o que torna o filme mais resistente [70-72]. Os experimentos, porém, mostram que a glicina não atua como um despolarizante da superfície, mas na verdade acaba ativando a mesma e aumenta a velocidade da REH.

Figura 8. Diferentes formas iônicas assumidas pela glicina e seus pKa [62] e PI (ponto isoelétrico)



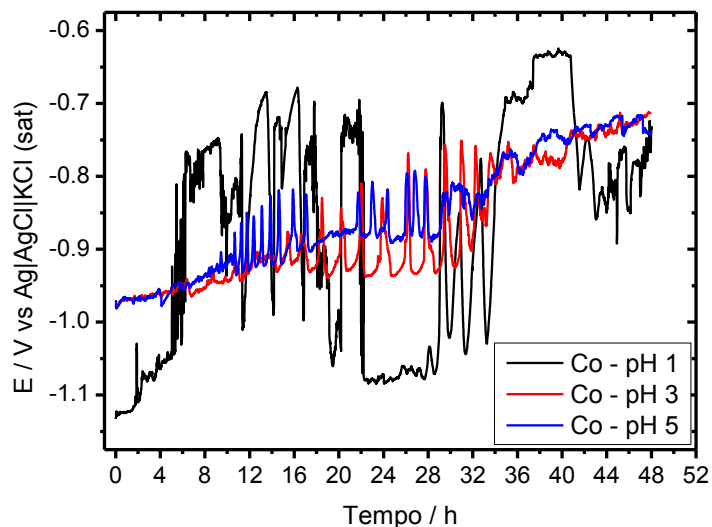
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

5.2 Estudo eletroquímico do processo de deslocamento galvânico do cobalto

5.2.1 Potencial em circuito aberto durante a deposição de cobalto

O potencial em circuito aberto foi medido para a deposição do cobalto utilizando os banhos descritos na *Tabela 1* por um período de 48 horas. A *Figura 9* mostra o gráfico de potencial em função do tempo para os sistemas de deposição utilizando banho de CoCl_2 0,1 mol L^{-1} em pH 1, 3 e 5.

Figura 9. Variação do potencial de circuito aberto do substrato de zinco com o tempo de imersão de 48 horas para os banhos de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos pH 1, 3 e 5.



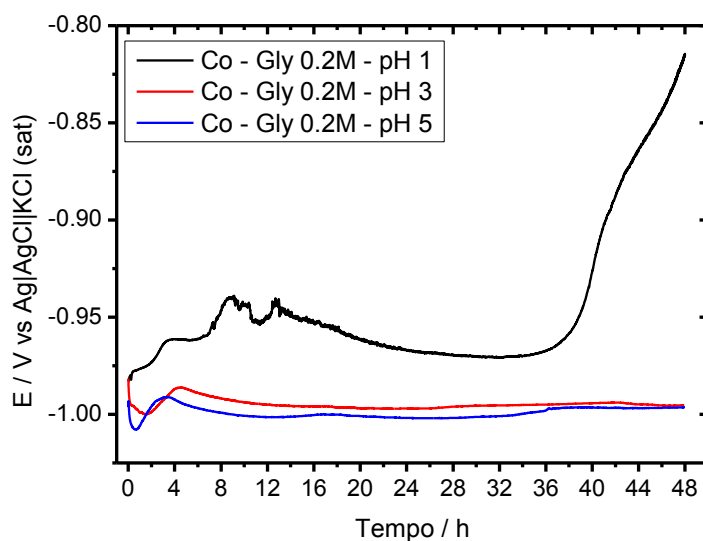
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

A *Figura 9* mostra que os banhos de composição mais simples para a deposição de cobalto por deslocamento galvânico exibem muitas oscilações do potencial, indicando ser um sistema instável. O potencial do zinco apresenta valor de aproximadamente $-0,99 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$ em meio de cloreto, o que sugere que, inicialmente (< 8 horas), em pH 3 e 5, o processo está relacionado com o cloreto ou pH da solução, é mais provável que as variações de potencial inicial sejam decorrentes do pH da solução. Após o período de 8 horas o sistema começa a apresentar oscilações de potencial, que podem estar relacionados a um potencial misto devido à formação do depósito de cobalto que apresenta potencial superior ao do zinco. Outros fatores que também podem ter gerado as oscilações do sistema são a evolução de hidrogênio decorrente da oxidação ácida do zinco, visto que as oscilações diminuem com o aumento do pH, desprendimento de material depositado (será mostrado e discutido na seção 5.4) e a corrosão localizada por pite que pode ocorrer em meio contendo cloreto [73], resultando na formação de uma área muito ativa que, por sua vez, pode ser coberta pelo depósito ou por hidroxícloreto de zinco [74], gerando a oscilação. Fato semelhante ocorre na corrosão do alumínio em que se observam oscilações de potencial em meio de cloreto devido ao mecanismo de repassivação, seguido pelo ataque do Cl^- [75].

A *Figura 10* mostra o gráfico de potencial em função do tempo para os sistemas de deposição utilizando banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1, 3 e 5 com a adição de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina.

As curvas de potencial *versus* tempo mostradas na *Figura 10* revelam um sistema com poucas oscilações de potencial e maior estabilidade do que os mostrados na *Figura 9*. Esta estabilidade do sistema com a adição da glicina resulta da possível inibição da formação produtos de passivação e por um controle da deposição de cobalto. Esses dois fatores levam, provavelmente, à formação de um filme mais compacto e homogêneo sem o desprendimento de material depositado sobre o substrato. Outra possível explicação para a estabilidade do sistema com glicina é a adsorção da glicina na superfície do zinco [76]. O deslocamento galvânico utilizando o banho em pH 1 com adição de glicina mostrou uma perfuração no substrato, que fica evidenciado na *Figura 10* com o aumento do potencial com o tempo de deposição de aproximadamente 38 horas, reforçando a ideia de que o complexante utilizado pode catalisar a deposição de cobalto e dissolução de zinco. A complexação em pH 1 se dá com aumento do pH local decorrente da redução de ions H^+ na superfície e da formação de sais básicos de Co [37]. As curvas apresentadas na *Figura 10* mostram um deslocamento do potencial influenciado pelo pH de forma que em soluções mais ácidas o potencial mostra valores maiores.

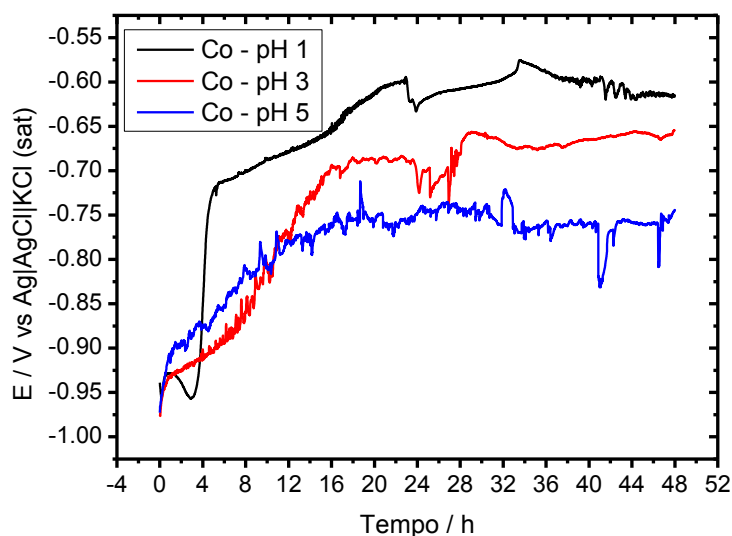
Figura 10. Variação do potencial de circuito aberto do substrato de zinco com o tempo de imersão de 48 horas para os banhos de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ nos pH 1, 3 e 5.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A Figura 11 mostra o gráfico de potencial em função do tempo para os sistemas de deposição utilizando banho de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1, 3 e 5 sem a adição de glicina.

Figura 11. Variação do potencial de circuito aberto do substrato de zinco com o tempo de imersão de 48 horas para os banhos de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos pH 1, 3 e 5.



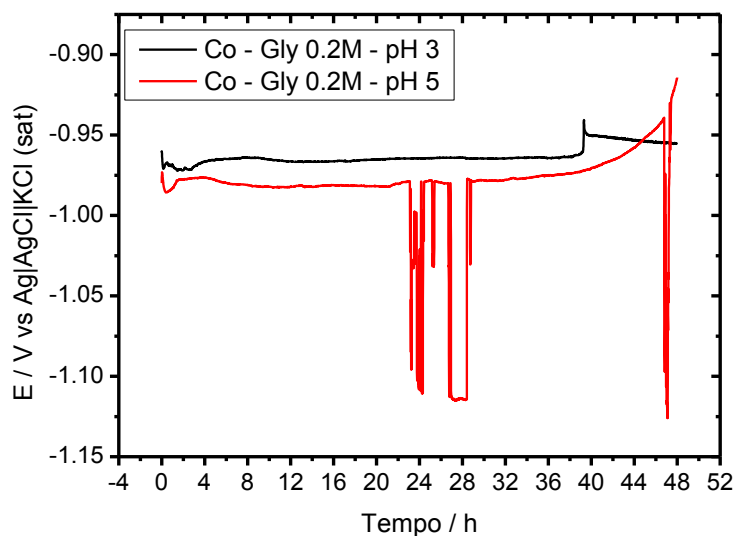
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

Para o caso apresentado na *Figura 11* observa-se que, contrariamente ao caso em que se utilizam sais de cloreto (*Figura 9*), para a deposição não são observadas oscilações de potencial da mesma magnitude. Esse fato mostra que, possivelmente, as oscilações de potencial observadas durante a deposição de cobalto utilizando sais de cloreto estão relacionadas à corrosão localizada do tipo pite com posterior precipitação de hidroxicloretos ou deposição de Co que continuamente acaba gerando essas oscilações. A formação de pite sobre zinco em meio de sulfato foi estudada por Foad El Sherbini *et al.* [77] e revela que é possível a formação de pites, sendo que o aumento da concentração de sulfato diminui o potencial de formação do pite. As análises de seção transversal dos depósitos mostraram corrosão localizada com perfuração do substrato, porém, devido à menor carga superficial que o sulfato gera, provavelmente, as perfurações são cobertas por um filme de hidrossulfato de zinco que não se dissolve posteriormente [78], não mostrando assim oscilações de potencial.

Quanto à variação do potencial, que se inicia por volta de $-0,97$ V e termina em $-0,60$ V ao final das 48 horas de deposição, pode-se dizer que é influência de um segundo potencial que cresce continuamente, no caso o do cobalto que se deposita mostrando assim um potencial misto no decorrer da deposição.

A *Figura 12* mostra o gráfico de potencial em função do tempo para os sistemas de deposição utilizando CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Para o caso da *Figura 12* não será apresentada a curva de potencial de circuito aberto da deposição utilizando o banho com pH 1 devido à perfuração do substrato.

Figura 12. Variação do potencial de circuito aberto do substrato de zinco com o tempo de imersão de 48 horas para os banhos de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ nos pH 3 e 5.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

As curvas de potencial tempo da *Figura 12* mostram que o pH influencia a variação do potencial em cerca de 20 mV de separação entre as curvas. Em ambos os valores de pH 3 e 5 se observou um potencial estável da ordem de -0,97 V. Pode-se observar na curva em pH 5 que a mesma exibe oscilações de potencial em tempos entre 24 e 28 horas e próximo das 48 horas de deposição, podendo ser este fenômeno devido à corrosão localizada por pites. A possível corrosão por pites se mostra presente somente na deposição em pH 5, pois em pH 3 ocorre corrosão generalizada, que não gera oscilações. Goodwin [79] mostrou que o zinco se dissolve em pH abaixo de 5 e superior a 12,5, e que a formação de regiões com hidróxidos localizados resulta na formação de pite.

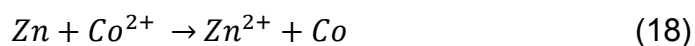
O potencial em circuito aberto também foi registrado para os banhos de deposição de cobalto contendo Gly $0,05$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Vide Figuras 130, 135 e 140) e revelam que utilizando concentração de Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ o potencial do sistema aumenta com o passar do tempo, enquanto que com a utilização de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ o potencial se estabiliza após 4 horas de imersão em valores próximos a -0,99 V. Já com a utilização de Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ o potencial em circuito aberto varia até ca. 8 horas de imersão, com a posterior queda do mesmo para valores em torno de -1,0 V. Essa diminuição do potencial com o

aumento da concentração de glicina sugere que existe uma ativação da superfície pela Gly, com a inibição da formação de óxidos e hidróxidos que bloqueiam a superfície do zinco. Esse comportamento do potencial com a variação de Gly é observado para pH 3 e 5.

5.3 Relações da variação de massa na deposição de cobalto

Nesta seção serão abordadas as relações de perdas e ganhos de massa na deposição utilizando cloreto e sulfato de cobalto nos pH 3 e 5 e a influência da adição de glicina.

A deposição por deslocamento galvânico de cobalto sobre zinco segue a reação descrita na equação (18),



onde o substrato de zinco é oxidado pelos íons cobalto (II), que se reduzem na superfície. Em um modelo ideal em que exista as duas espécies (Zn e Co) em um pH local que não favoreça a oxidação ácida do zinco e do cobalto, somente essa reação deveria ocorrer. Sendo a massa molar do zinco $65,4 \text{ g mol}^{-1}$ e a do cobalto $58,9 \text{ g mol}^{-1}$, se deveria obter uma diferença de massa negativa após o processo de deposição galvânica. Porém é observada uma forte influência do pH durante a deposição, com evolução de hidrogênio e, provavelmente, o aumento do pH local. Ocorre também a hidrólise dos íons Zn^{2+} próximos à superfície. Isso explica o fato de que, em alguns casos, é observado o aumento da massa do sistema substrato/depósito com a formação de hidróxidos. De modo geral é observado que o fenômeno de aumento de massa dos depósitos ocorre somente quando não é adicionada glicina aos banhos. Este fato leva a crer que a glicina se adsorve na superfície ou complexa com os íons metálicos, de modo a desfavorecer a formação de produtos indesejados. Outra possibilidade que também é plausível é a atuação da glicina como um agente tampão devido às suas três formas iônicas, que é mostrada na *Figura 8*, de forma que ela assim mantenha o pH superficial e desfavoreça o crescimento de hidróxidos.

A formação de ligas de Co-Zn durante o processo também é reportada em trabalhos de investigação do processo de cementação de cobalto sobre zinco [80], sendo este outro problema na estimativa de massa depositada de cobalto. Alguns autores revelam que neste processo há deposição em camadas, sendo estas constituídas por substrato/sais de zinco básico/liga Co-Zn/Co. Isso revela a complexidade em se obter valores de massa de cobalto deslocado no processo por meio de medidas de variação de massa, sendo necessária a utilização de técnicas que quantifiquem a concentração de Co^{2+} antes do processo de deposição e após para a obtenção da quantidade consumida de Co^{2+} no banho. A quantificação de Zn^{2+} também seria uma ferramenta útil para estimar a quantidade do zinco consumida durante o processo de oxidação ácida.

A complexação dos íons Co^{2+} e Zn^{2+} também deve ser considerada no processo de deposição, sendo os valores das constantes de estabilidade apresentados na *Tabela 2*. Os diagramas de fração das espécies de Co^{2+} e Zn^{2+} em função do pH são mostrados na *Figura 7*.

Os valores das constantes de estabilidade apresentados na *Tabela 2* mostram que existe maior afinidade do Zn em formar complexos com a glicina do que o cobalto. Tal fato influencia no sistema facilitando a oxidação ácida do zinco, uma vez que a complexação do mesmo com a glicina deixaria sempre a superfície livre de íons Zn^{2+} . A utilização de complexantes mostra este efeito em estudos de corrosão, em que a adição dos mesmos revela que existe a inibição da formação de hidróxidos e óxidos que passivam a superfície, e a oxidação torna-se facilitada pela complexação dos íons metálicos [63]. Os diagramas da *Figura 7* mostram que no intervalo de pH dos banhos de deposição existem espécies não complexadas que poderiam iniciar o processo de deposição, uma vez que, provavelmente, as espécies complexadas mostram potenciais de redução ou mais negativos que as espécies livres.

A variação da massa mostrou-se positiva para todos os depósitos obtidos sem a utilização da glicina, enquanto que quando esta foi utilizada a variação de massa, Δm , foi negativa (*Tabela 3*). O aumento da concentração de glicina mostrou um aumento na magnitude da perda de massa, porém esse

fenômeno não pode ser descrito como um aumento na massa de cobalto depositada, devido à maior evolução de hidrogênio que provém da dissolução de Zn (vide Figura 16)

Tabela 3. Variação da massa do substrato após o processo de deposição de cobalto utilizando sais de cloreto e sulfato em pH 3 e 5 com e sem adição de glicina

		Δm cloreto/mg	Δm sulfato/mg
pH 3	Sem gly	3	2,9
	0,05 mol L ⁻¹	-8	-8,4
	0,2 mol L ⁻¹	-11	-56*
	0,5 mol L ⁻¹	-64	-110
pH 5	Sem Gly	-8*	3,9
	0,05 mol L ⁻¹	-8,2	-6,3*
	0,2 mol L ⁻¹	-26	-41
	0,5 mol L ⁻¹	-44	-108

Fonte: A.M.P. Sakita, 2014

*Perderam massa durante a lavagem

5.4 Microscopia Óptica

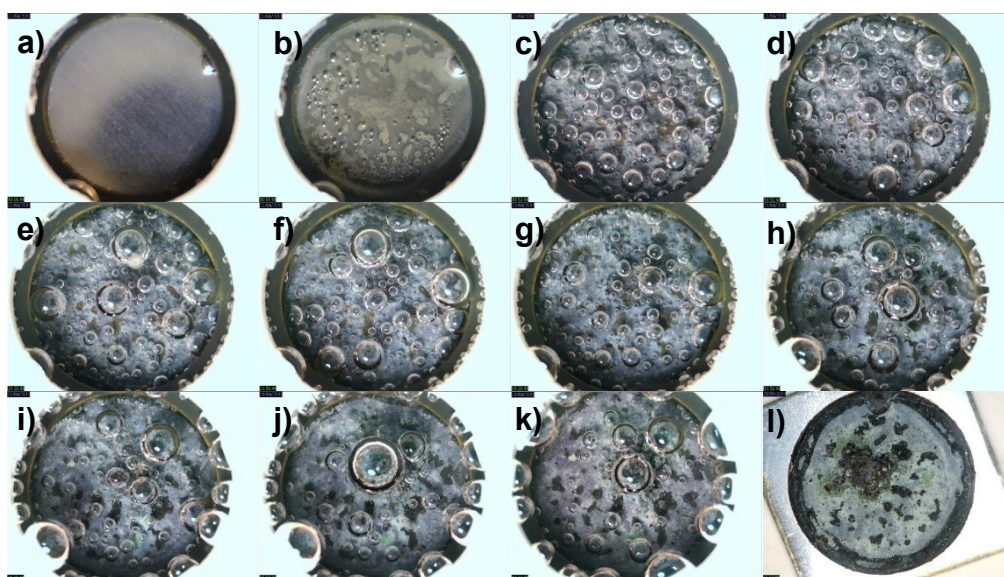
5.4.1 Microscopia óptica in situ durante a deposição de cobalto

As Figuras de 13 a 16 mostram as micrografias registradas em diferentes tempos durante a deposição de cobalto a partir do banho de CoCl_2 0,1 mol L⁻¹ com e sem glicina em pH 3.

Todas as imagens apresentadas mostram a formação de bolhas na superfície do eletrodo que são compostas de hidrogênio proveniente da oxidação ácida do zinco. Inicialmente no sistema são observadas macrobolhas (bolhas que são observadas a olho nu) em regiões próximas as bordas do eletrodo e em regiões onde se tem maior deposição de cobalto, uma vez que este apresenta maiores valores de corrente de troca para a REH do que o zinco. Para o caso em que se utiliza concentrações de glicina superiores a 0,05 mol L⁻¹ podem ser observadas bolhas mais homoganeamente distribuídas

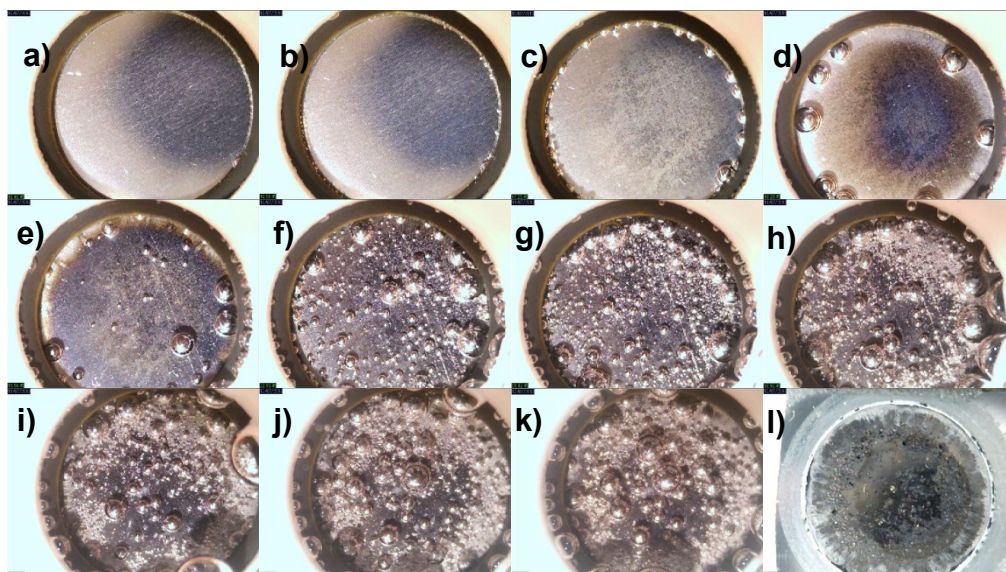
sobre a superfície e que com o aumento do tempo de deposição tem-se a formação de microbolhas de hidrogênio em grande intensidade resultando em uma névoa de gás acima da superfície. As micrografias (Figuras 13-28) não permitem observar a influência da glicina na taxa de evolução de hidrogênio, sendo necessário observar os vídeos da superfície, que podem ser acessados através dos links <http://youtu.be/8BXtQknSE5k> (deposição de Co utilizando banho CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Glicina $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3) e <http://youtu.be/zZKUW0mUxzY> (deposição de Co utilizando banho CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Glicina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3)

Figura 13. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.



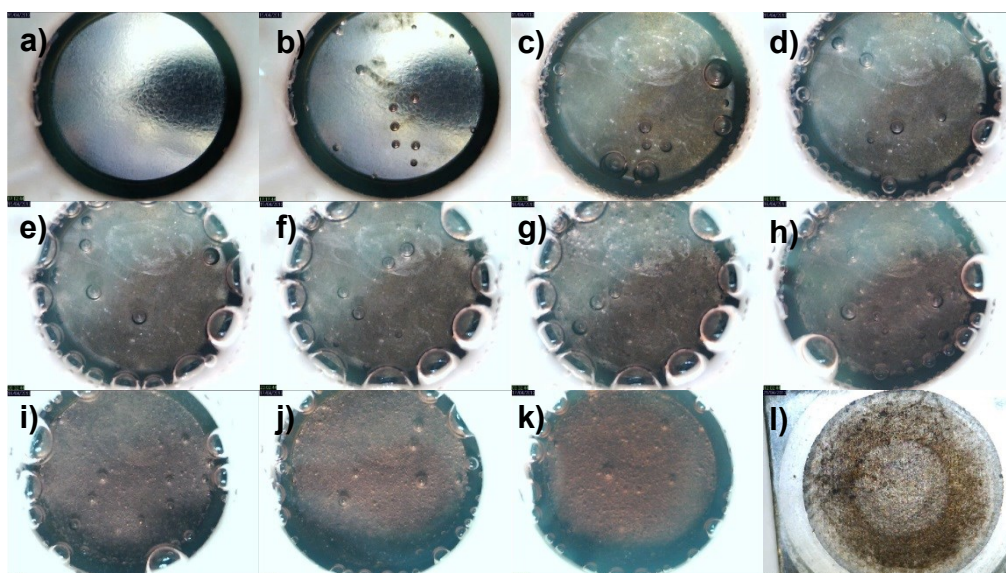
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

Figura 14. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Glicina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.



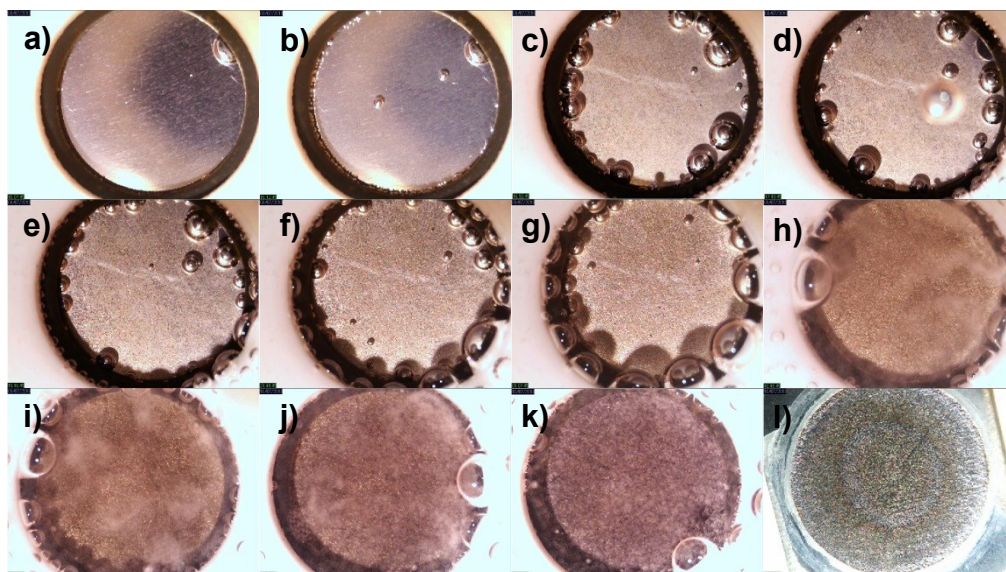
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

Figura 15. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

Figura 16. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Glicina $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

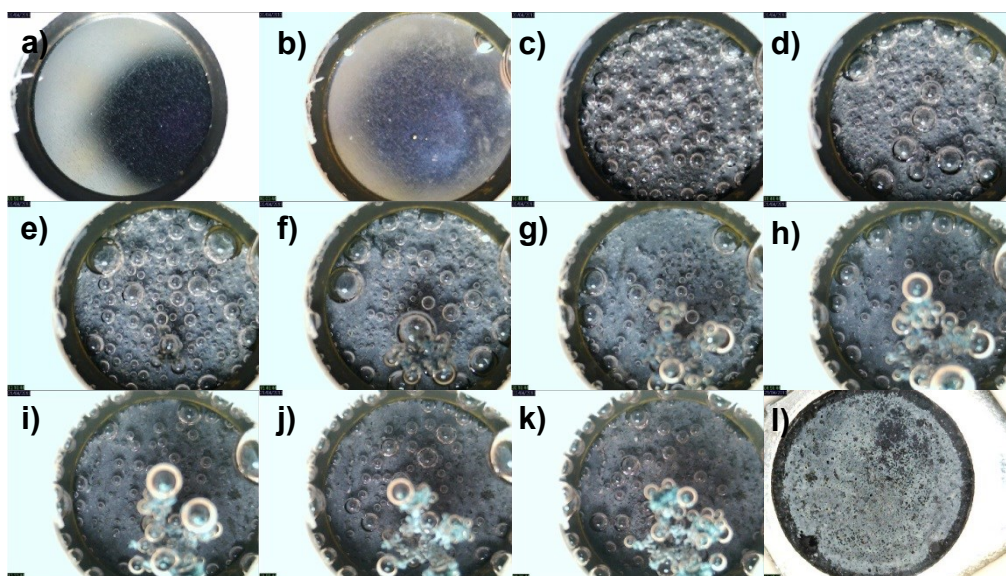
As micrografias apresentadas nas Figuras de 13 a 16 mostram que o processo de deposição inicia-se mais rapidamente para o banho sem a adição de glicina. Quando a glicina é adicionada aos banhos observa-se que existe uma maior evolução de hidrogênio (microbolhas evoluindo nas Figura 15 e Figura 16) com o aumento da concentração da glicina, o que está relacionada à maior constante de estabilidade da glicina com o zinco. A glicina forma complexos, deixando livre a superfície para oxidação ácida do zinco. Outro fator que também deve influir sobre a maior oxidação ácida com a adição de glicina é a inibição da formação de hidroxicloretos de zinco que passivam a superfície do zinco, o que diminui a área superficial ativa para a oxidação.

A homogeneidade dos filmes também pode ser avaliada durante o processo de deposição. Pode-se observar que a evolução localizada de hidrogênio sobre a superfície do eletrodo reflete a presença de defeitos no filme e heterogeneidades como se observa nas Figura 13i e 14i. Para o caso da Figura 13 fica evidente a formação de grandes bolhas em áreas da superfície onde houve um crescimento diferencial de cobalto, devido ao fato da corrente

de troca para a reação de evolução de hidrogênio ter maior valor para o cobalto do que para o zinco [81].

As Figuras de 17 a 20 mostram as micrografias registradas em diferentes tempos durante a deposição de cobalto utilizando o banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com e sem glicina em pH 5.

Figura 17. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH5 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.



Fonte: A. M. P. Sakita, 201

Figura 18. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Glicina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH5 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.

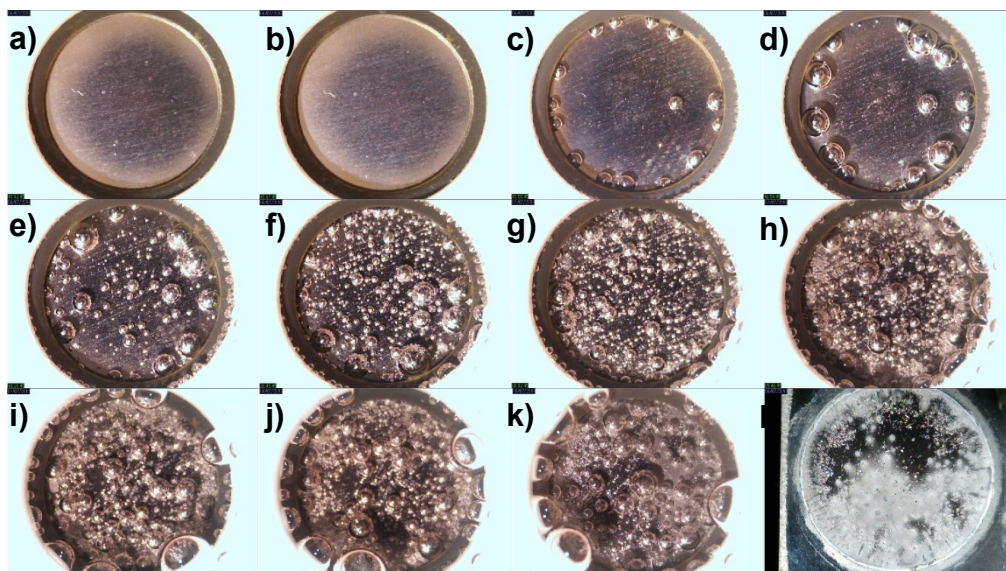
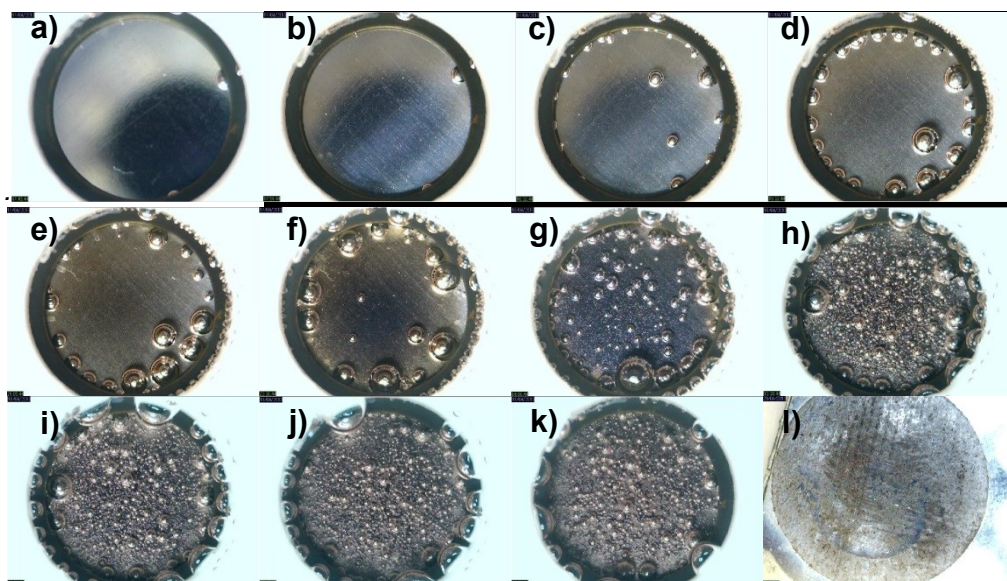
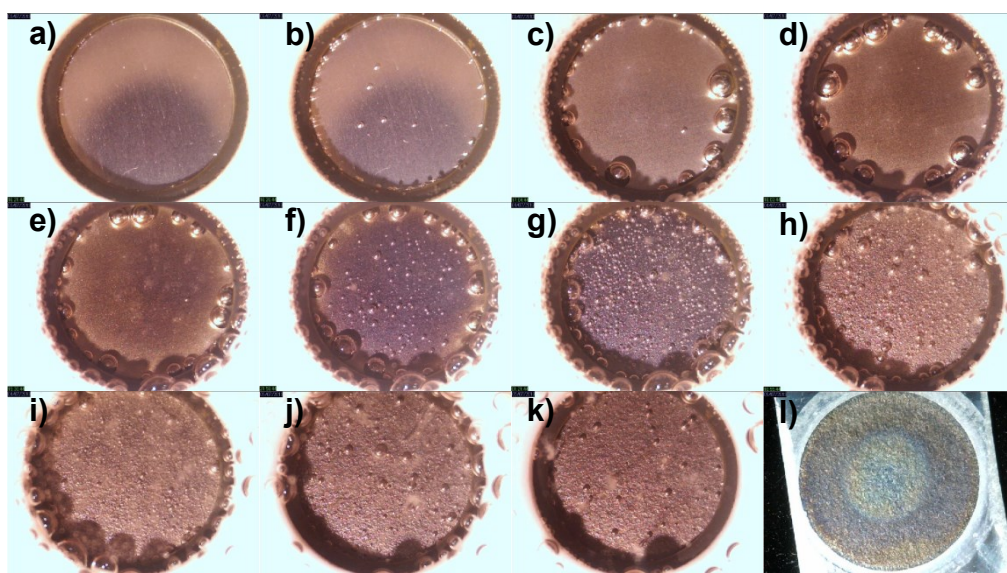


Figura 19. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH5 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

Figura 20. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Glicina $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH5 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

As Figuras de 17 a 20 mostram um processo de deposição com menor evolução de hidrogênio, se comparado aos mostrados nas Figuras de 13 a 16. Isso está relacionado tanto à concentração de H^+ quanto à passivação da superfície do zinco que dificulta a deposição de cobalto. O aumento na

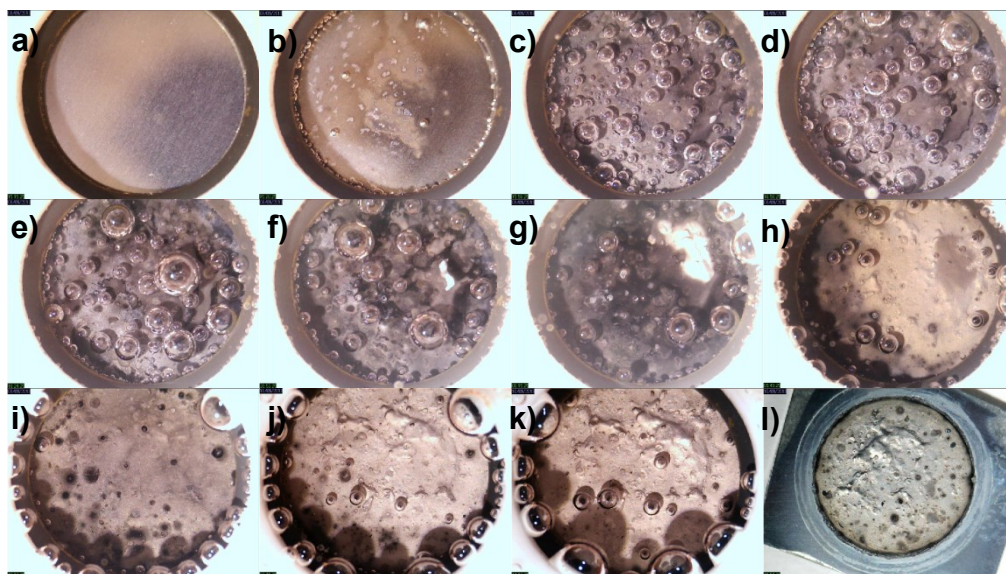
concentração de glicina no banho proporciona um depósito mais homogêneo e sem a formação do que deve ser hidroxicloretos como se observa nas *Figura 17* e *Figura 18* pelos aglomerados ou formações de cor branca após deposição.

A questão da homogeneidade pode ser considerada semelhante à apresentada para os casos com deposição em pH 3, porém observa-se nas *Figura 19* e *20* que existe uma distribuição homogênea de bolhas sobre a superfície, que sugere uma deposição também homogênea de cobalto. Nas *Figura 17* e *18*, em que os depósitos foram obtidos sem adição de glicina e com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina, respectivamente, é observada uma distribuição localizada de bolhas sobre a superfície, o que ressalta a ideia de que a observação da evolução de hidrogênio pode refletir a homogeneidade do filme.

As *Figuras de 21 a 24* mostram as micrografias obtidas durante as deposições utilizando sais de sulfato em pH 3 com variação da concentração de glicina. A *Figura 21* mostra uma tendência de diminuição da evolução de hidrogênio após 1114 minutos de deposição, fato não observado na deposição utilizando as mesmas condições com sais de cloreto. Isso ressalta a agressividade do íon cloreto que provavelmente ataca as camadas passivas formadas pelo aumento do pH superficial, deixando o Zn puro livre para a dissolução ácida.

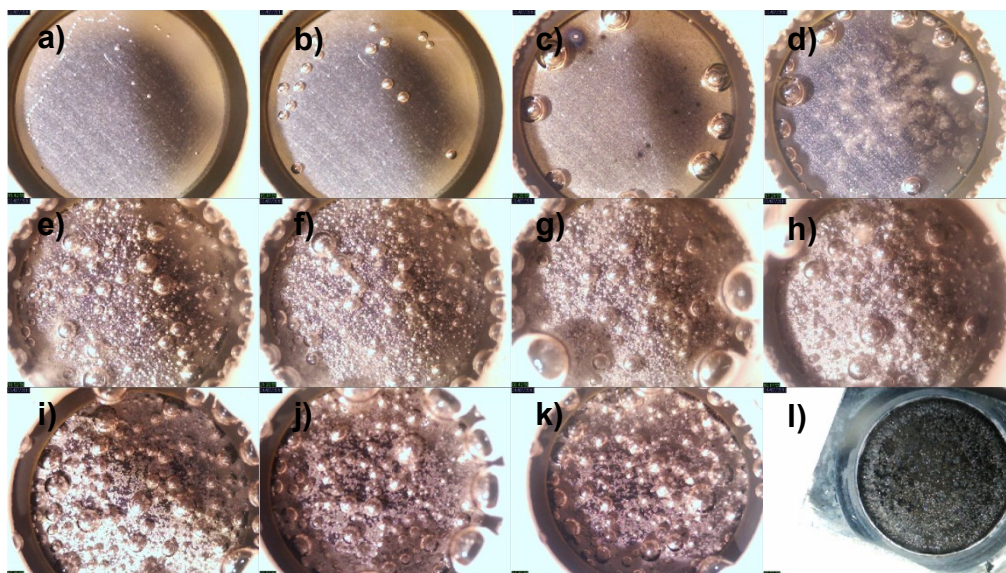
Quanto à adição da glicina aos banhos de deposição observa-se um aumento na evolução de hidrogênio quando comparada à deposição realizada sem glicina. Isso mostra que a glicina realmente atua na superfície com a inibição da formação de óxidos e hidróxidos que podem passivar a superfície, uma vez que na utilização de banho de sulfato observa-se passivação da superfície com tendência à diminuição da evolução de hidrogênio com o tempo. O aumento da concentração de glicina revela um aumento na evolução de hidrogênio como mostram as *Figuras 22, 23 e 24*. Isso pode estar relacionado ao aumento de pH local que desloca o equilíbrio da glicina para sua forma zwitteriônica, ocorrendo assim a desprotonação da glicina, que gera H^+ para a reação de dissolução de zinco. O Zn^{2+} proveniente dessa dissolução se complexa à glicina, mantendo esse processo cíclico.

Figura 21. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.



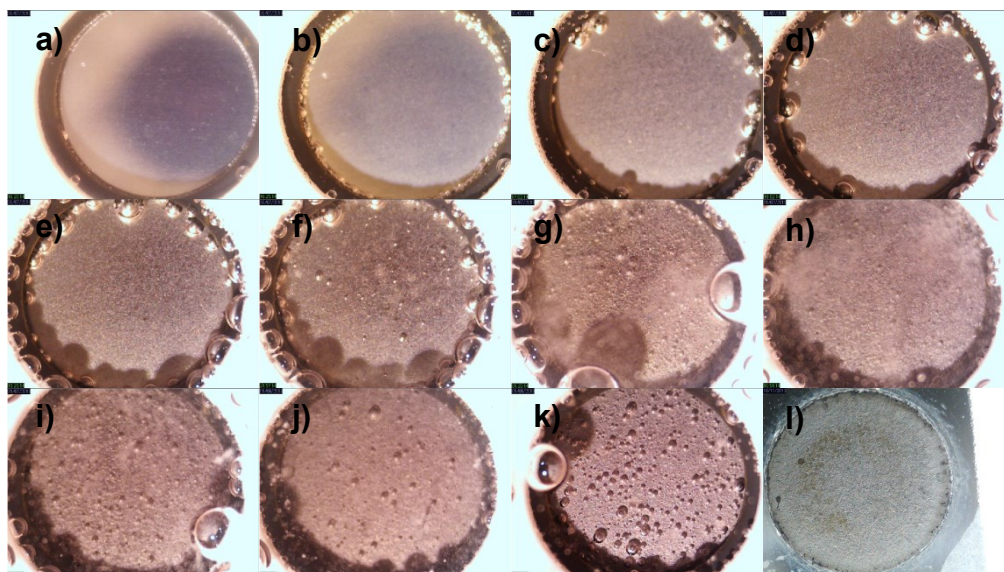
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

Figura 22. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + glicina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.



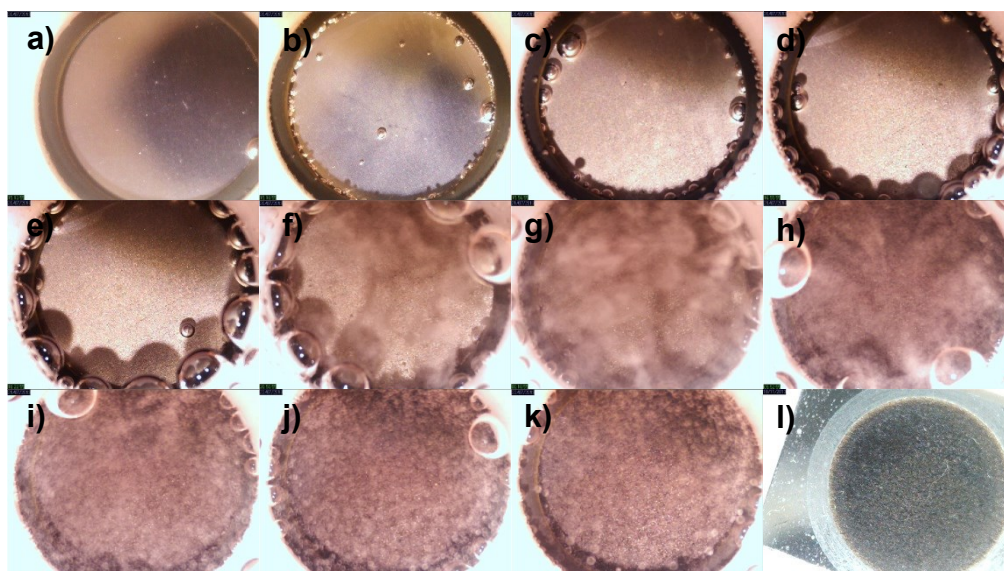
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

Figura 23. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

Figura 24. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + glicina $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH3 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.

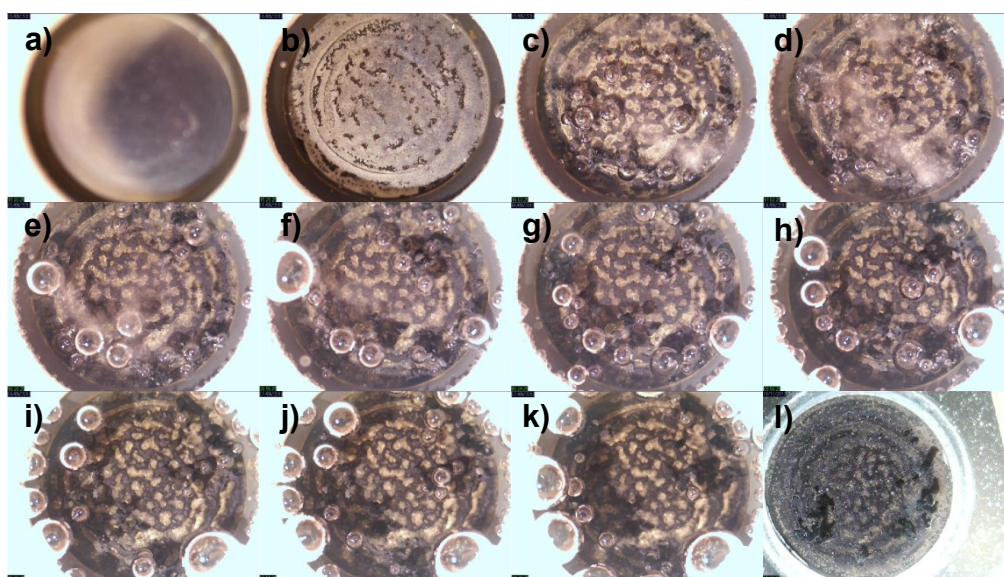


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

As Figuras 25-28 mostram as micrografias obtidas durante o processo de deposição do cobalto utilizando banho de sulfato em pH 5 com variação da concentração de glicina. Observa-se que a variação do pH de 3 para 5

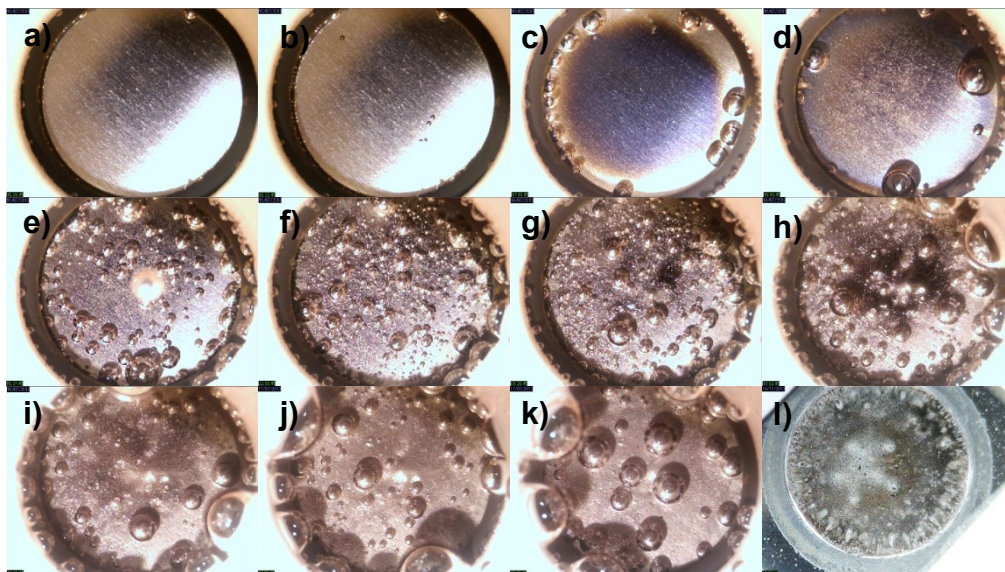
influência fortemente a evolução de hidrogênio durante o processo de deposição, sendo esta maior em pH 3. A deposição em pH 5 sem a utilização de glicina (*Figura 25*) mostra-se heterogênea com o crescimento pontual do depósito de cobalto. Isso provavelmente ocorre devido à menor energia livre (ΔG) para se depositar cobalto sobre zinco, gerando assim áreas de grande irregularidade durante o crescimento do filme. A adição de glicina ao banho de deposição mostra que o depósito tende a ter maior homogeneidade com o aumento da concentração de glicina, semelhante ao ocorrido no caso em que os filmes foram sintetizados a partir de banho de cloreto.

Figura 25. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH5 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.



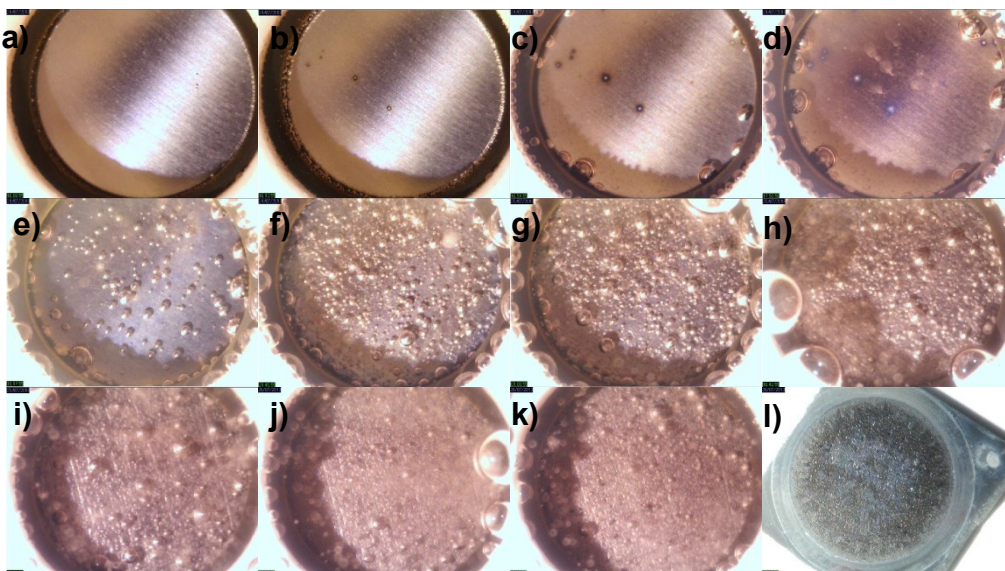
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

Figura 26. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + glicina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH5 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.



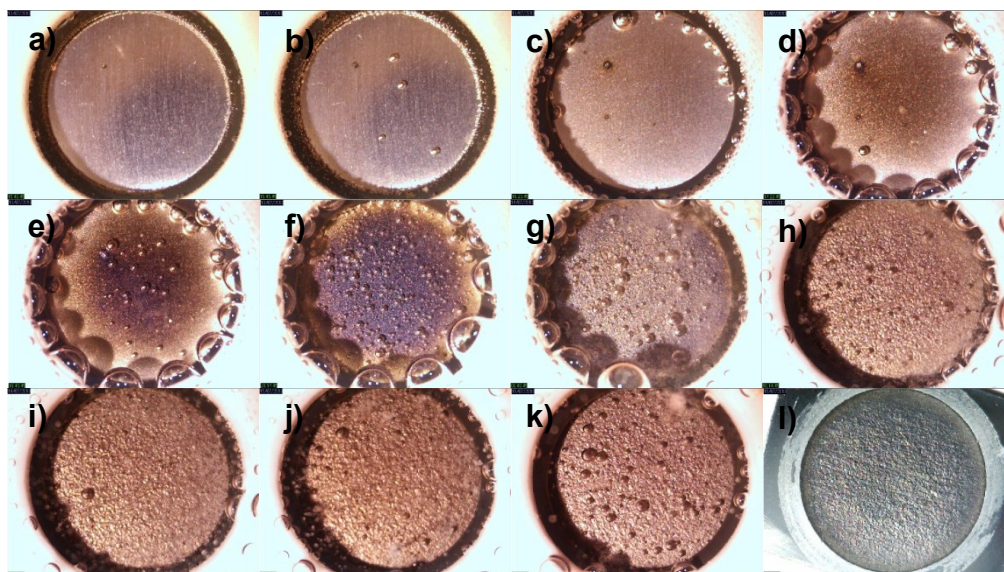
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

Figura 27. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH5 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

Figura 28. Micrografias registradas durante o deslocamento galvânico utilizando a solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + glicina $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH5 nos tempos: a) 0, b) 5, c) 43, d) 102, e) 189, f) 337, g) 540, h) 1114, i) 1622, j) 2131, k) 2819 minutos e l) Após o processo.



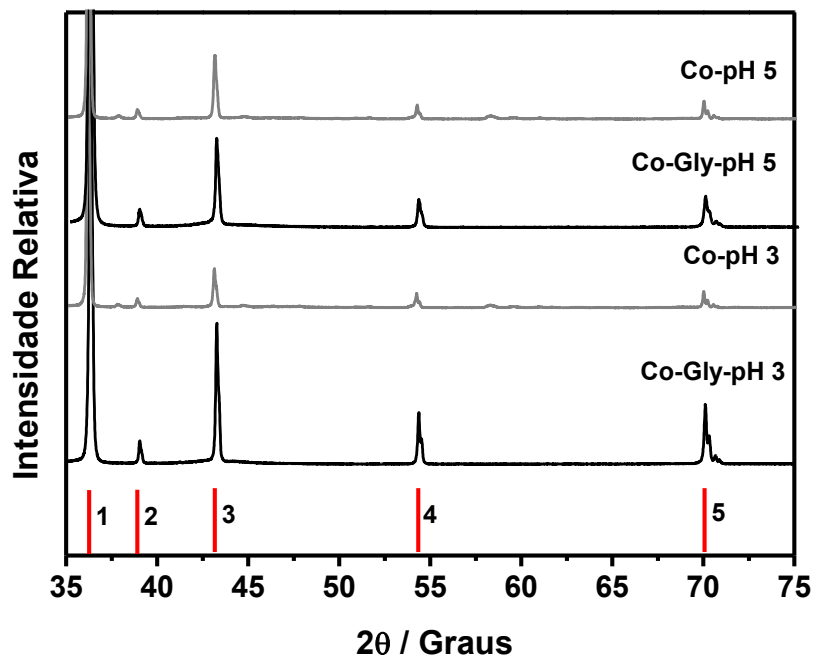
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

5.5 Caracterização Estrutural dos Filmes de cobalto

5.5.1 Filmes obtidos com sais de cloreto

A caracterização estrutural dos filmes foi realizada utilizando a técnica de difratometria de raios x (DRX). A *Figura 29* mostra os difratogramas para os filmes sintetizados utilizando sais de cloreto.

Figura 29. Difratometria de raios x (DRX) dos filmes sintetizados utilizando banho de cloreto nos pH 3 e 5, com e sem a adição de glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. As linhas em vermelho representam a posição dos picos de Bragg para o Zn sendo 1- (002), 2- (100), 3-(101), 4- (102), e 5- (103).[87-713]



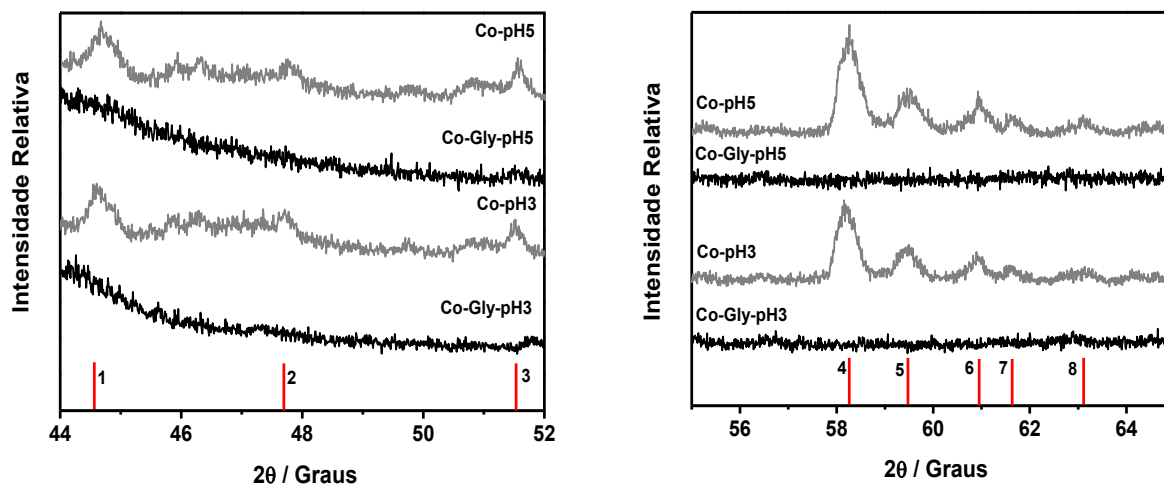
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

Os difratogramas mostrados na *Figura 29* revelam que todos os filmes depositados utilizando ou não glicina apresentam picos intensos referentes aos planos cristalinos do Zn HCP. Um tênue deslocamento dos picos é observado, da ordem de $0,30^\circ$, para valores maiores de 2θ . Tal fato pode estar relacionado à intrusão de átomos de Co ($0,79 \text{ \AA}$) na rede cristalina do Zn, ($0,88 \text{ \AA}$) [82], ocasionando assim uma contração da rede. Quanto à intensidade dos picos atribuídos ao zinco pode-se observar que os filmes que foram preparados utilizando glicina exibem os picos referentes aos planos (101), (102) e (103) com maiores intensidades devido à menor espessura desses filmes, ou seja, maior resposta do substrato. Esses difratogramas não mostram picos referentes ao cobalto, o que deveria ser esperado em função das quantidades de cobalto detectado nos espectros de EDXS (ver apêndices), nos mapas de distribuição dos elementos e até mesmo nas micrografias ópticas onde se observa que há a formação de um filme com características metálicas na superfície do zinco. Possivelmente a não observação de picos referentes ao

cobalto está relacionado com a deposição de cobalto na forma de nanocristais ou material amorfo.

Outras informações estruturais podem ser observadas com uma ampliação de algumas regiões do difratograma, como mostra a *Figura 30*. Na região apresentada no difratograma da *Figura 30* podem ser observados diversos picos referentes aos planos cristalinos de hidroxicloreto de zinco ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$) para os filmes sintetizados sem a adição de glicina ao banho. Este produto formado na ausência de glicina também foi reportado por Keddam *et al.* [33] que estudaram o processo de corrosão de zinco em meio de cloreto e detectaram $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$ como o produto de corrosão majoritário do sistema. A *Figura 30* indica também que a utilização de glicina inibe a formação de compostos hidroxiclорados sobre a superfície, o que, possivelmente, relaciona-se com a complexação do Zn^{2+} pela glicina. Essa complexação impossibilita a hidrólise de Zn^{2+} juntamente com a ação tampão da glicina, o que dificulta a mudança de pH do meio e da superfície do zinco. Vale salientar que os picos 1 e 2 mostrados na *Figura 30* podem também ser característicos dos planos 002 e 101 do cobalto HCP, que apresenta um alto teor de hidrogênio em sua rede cristalina [83,84,2,3]. Mesmo tendo observado picos de baixa intensidade que podem ser atribuídos ao cobalto (*Figura 30*) a intensidade dos picos deveria ser muito superior. A explicação para este resultado pode estar na formação de nanocristalitos ou amorficidade do filme de cobalto, como observado na literatura [85], que dificulta a observação dos picos referentes ao cobalto nos difratogramas dos filmes obtidos com Gly. Futuramente serão analisados após sua remoção da superfície do zinco por raspagem para minimizar a influência desse substrato nessas medidas.

Figura 30. Difratometria de raios x dos filmes sintetizados utilizando banho de cloreto nos pH 3 e 5, com e sem a adição de glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. As linhas em vermelho representam a posição dos picos de Bragg para o $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sendo 1- (119), 2- (125), 3- (217), 4- (220), 5- (223), 6- (0 2 13), 7- (309) e 8- (226) [16-563].



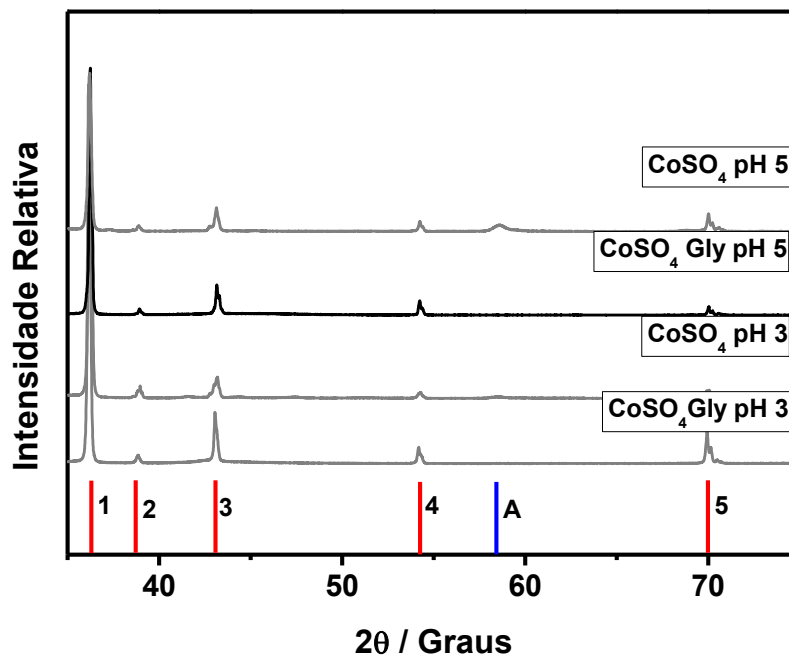
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

5.5.2 Filmes obtidos com sais de sulfato

A caracterização estrutural, por DRX, dos filmes preparados utilizando sulfato de cobalto pode ser feita pela análise da *Figura 31*.

Os difratogramas mostrados na *Figura 31*. se assemelham muito aos da *Figura 29*, nos quais são observados, em sua maioria, picos relativos aos planos cristalinos do Zn. Um pico referente a um hidroxissulfato de zinco pode ser observado para o filme depositado em pH 5 sem a adição de glicina. A formação de hidroxissulfato na superfície se assemelha muito ao caso dos estudos com cloreto e, em um trabalho de Bonk *et al.* [86] em que os autores realizam estudos eletroquímicos em soluções com diferentes valores de pH foi possível observar variações de potencial e resistência à polarização que indicam a presença de uma camada passiva sobre a superfície do zinco. Este trabalho concorda com os estudos de Sziráki *et al.* [87] em que foi observada a formação de $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ via um mecanismo de adsorção-dissolução-precipitação, informações estas obtidas a partir das técnicas de EIS, DRX, SEM e TEM.

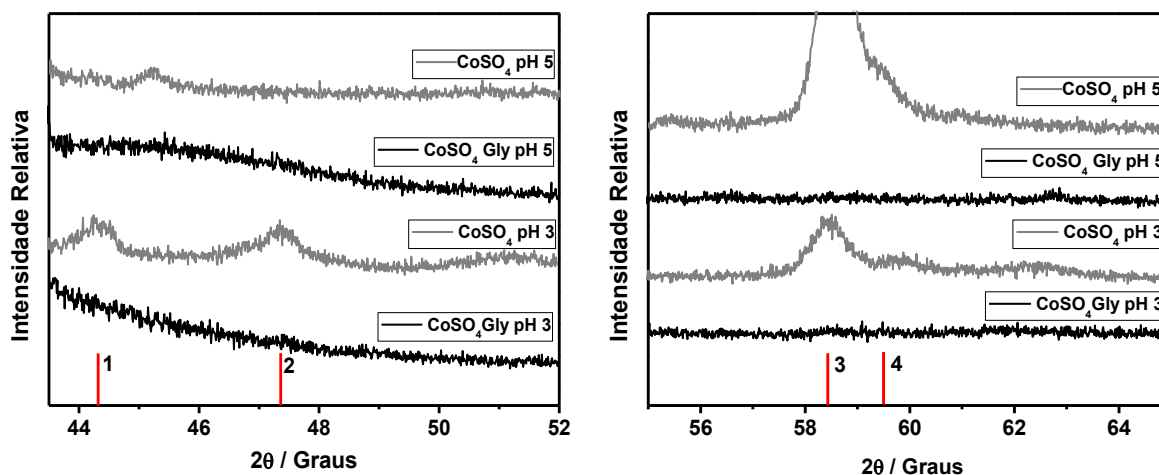
Figura 31. Difratomia de raios x dos filmes sintetizados utilizando banho de cloreto nos pH 3 e 5, com e sem a adição de glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. As linhas em vermelho representam a posição dos picos de Bragg para o Zn sendo 1- (002), 2- (100), 3-(101), 4- (102), e 5- (103) e para o $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ A- (322) [87-713,11-280].



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

A Figura 32 mostra o difratograma da Figura 31 em regiões específicas com ampliação. Esses difratogramas reforçam a ideia da formação de hidroxissulfatos, uma vez que o aumento do pH da solução aumenta a intensidade dos picos 3 e 4 relacionados aos planos do $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sugerindo um aumento da quantidade destes produtos sobre a superfície com a elevação do pH de 3 para 5.

Figura 32. Difratometria de raios x dos filmes sintetizados utilizando banho de sulfato nos pH 3 e 5, com e sem a adição de glicina. As linhas em vermelho representam a posição de pico de Bragg para o $Zn_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 4H_2O$ sendo 1- (221), 2- (222), 3- (322), 4- (411) [16-563].



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

No difratograma obtido para o banho sem glicina em pH 3 observam-se dois picos nos ângulos de $44,5^\circ$ e $47,4^\circ$ que podem ser associados tanto aos planos cristalinos do cobalto HCP quanto aos do $Zn_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 4H_2O$ [88]. Desta forma, pelos presentes resultados de DRX fica difícil distinguir entre os possíveis elementos presentes nos depósitos. Para um melhor entendimento das espécies formadas durante o processo de deslocamento galvânico seria necessário utilizar técnicas analíticas de superfície como o XPS para poder se confirmar a presença das possíveis espécies, o que deverá ser realizado em trabalhos futuros.

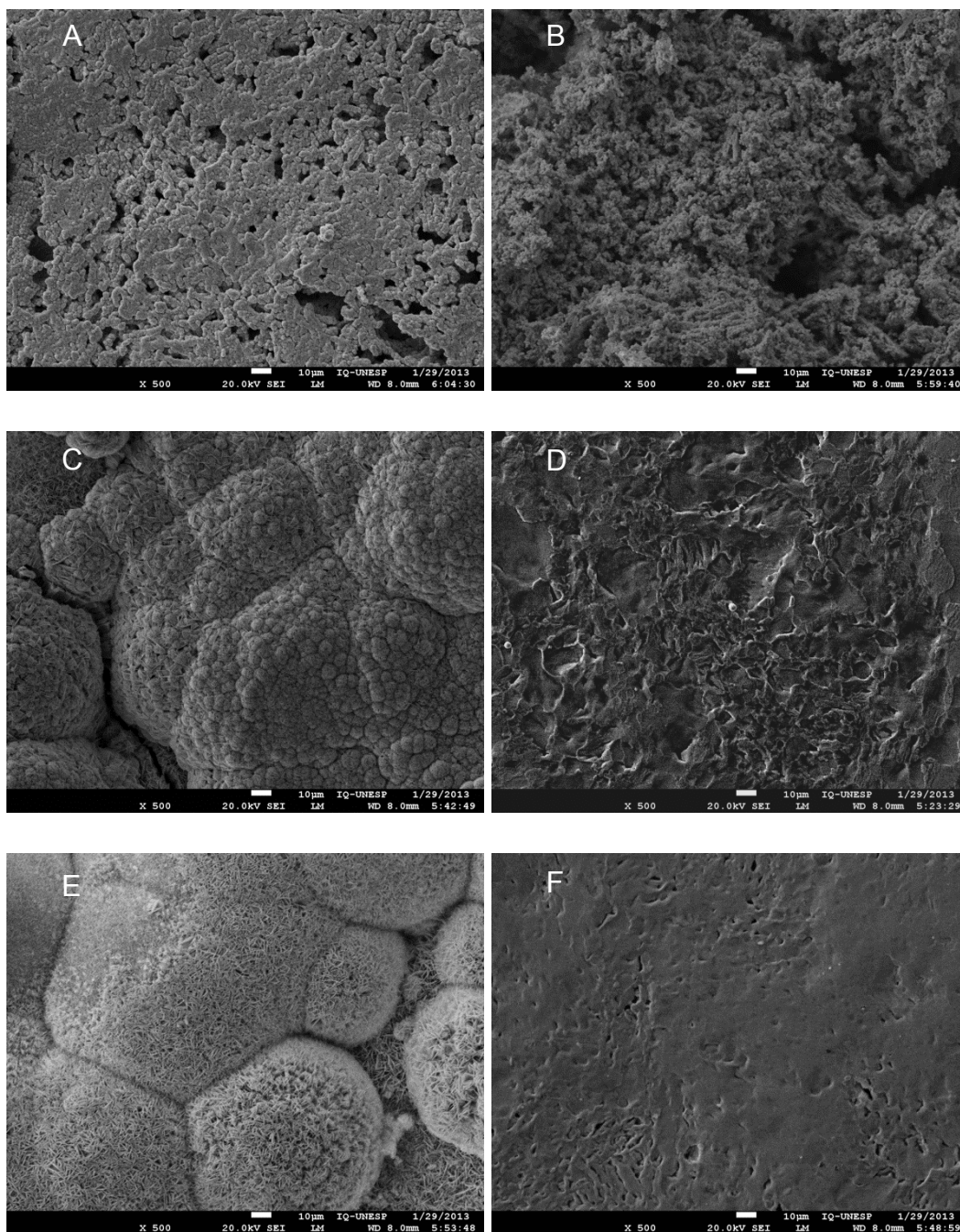
5.6 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

5.6.1 Microscopia eletrônica de varredura dos depósitos de cobalto obtidos com sais de cloreto

As *Figura 33* e *Figura 34* mostram as micrografias de elétrons secundários obtidas para a superfície do cobalto depositado sobre zinco utilizando os banhos de cloreto com valores de pH 1, 3 e 5.

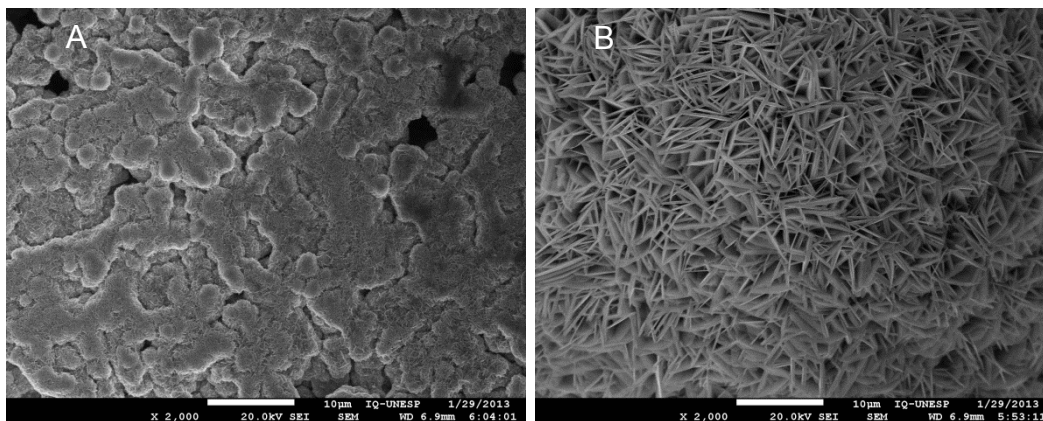
Pode-se dizer que os filmes obtidos com e sem a adição de glicina são semelhantes em pH superior a 3, sendo que sem a adição de glicina o filme revela uma morfologia na forma de agulhas e com glicina uma morfologia laminar com grandes irregularidades, sendo estas maiores no filme obtido em pH 3. A morfologia em forma de agulhas sugere que o depósito de cobalto é formado semelhantemente a ligas ricas em Co obtidas por eletrodeposição [89-92]. Em solução mais ácida é observada uma maior evolução de hidrogênio de acordo com as *Figuras 13-28* (microscopia óptica *in situ*) durante a deposição, o que concorda com as características da dissolução ácida do zinco. Já em pH 1 observa-se uma formação nodular aglomerada com vários poros em sua extensão, causados devido à REH. A *Figura 34* possibilita a observação dos nódulos formados no depósito obtido em pH 1 e das agulhas em pH 5 sem a adição de glicina.

Figura 33. Micrografias eletrônicas de superfície obtidas dos filmes de cobalto depositados sobre zinco utilizando banho de cloreto em pH: a) e b) 1, c) e d) 3, e) e f) 5. À esquerda estão os filmes obtidos sem glicina e a direita os filmes obtidos com adição de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina.



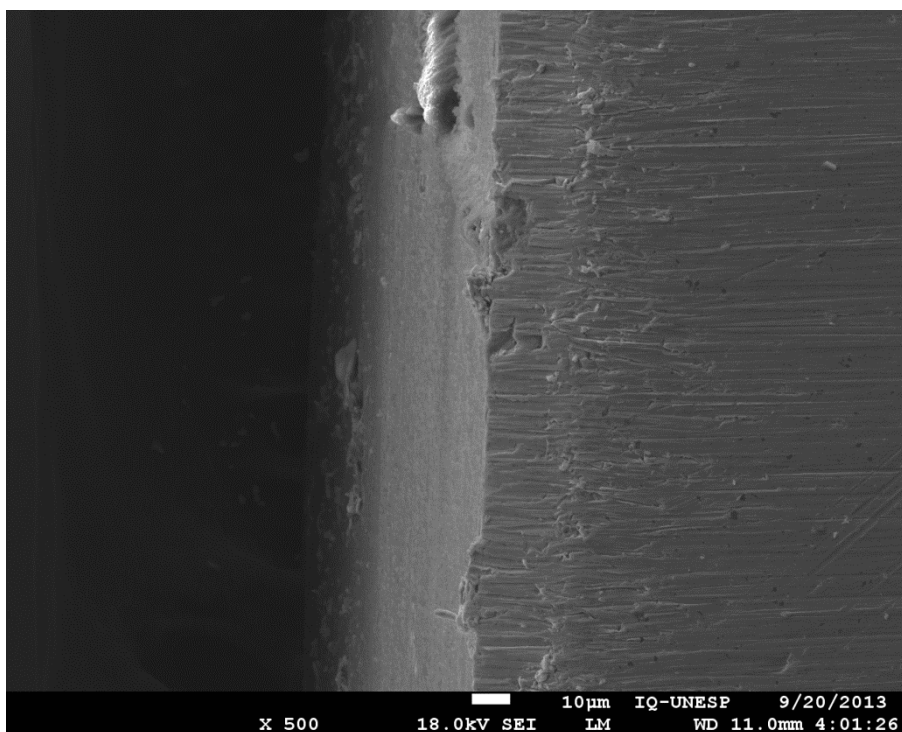
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

Figura 34. Micrografias eletrônicas de superfície obtidas dos filmes de cobalto depositados utilizando banho de cloreto em pH: a) 1 e b) 5 sem a adição de glicina.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

Figura 35. Micrografia da seção transversal de Zn polido com suspensão de diamante 1 µm.



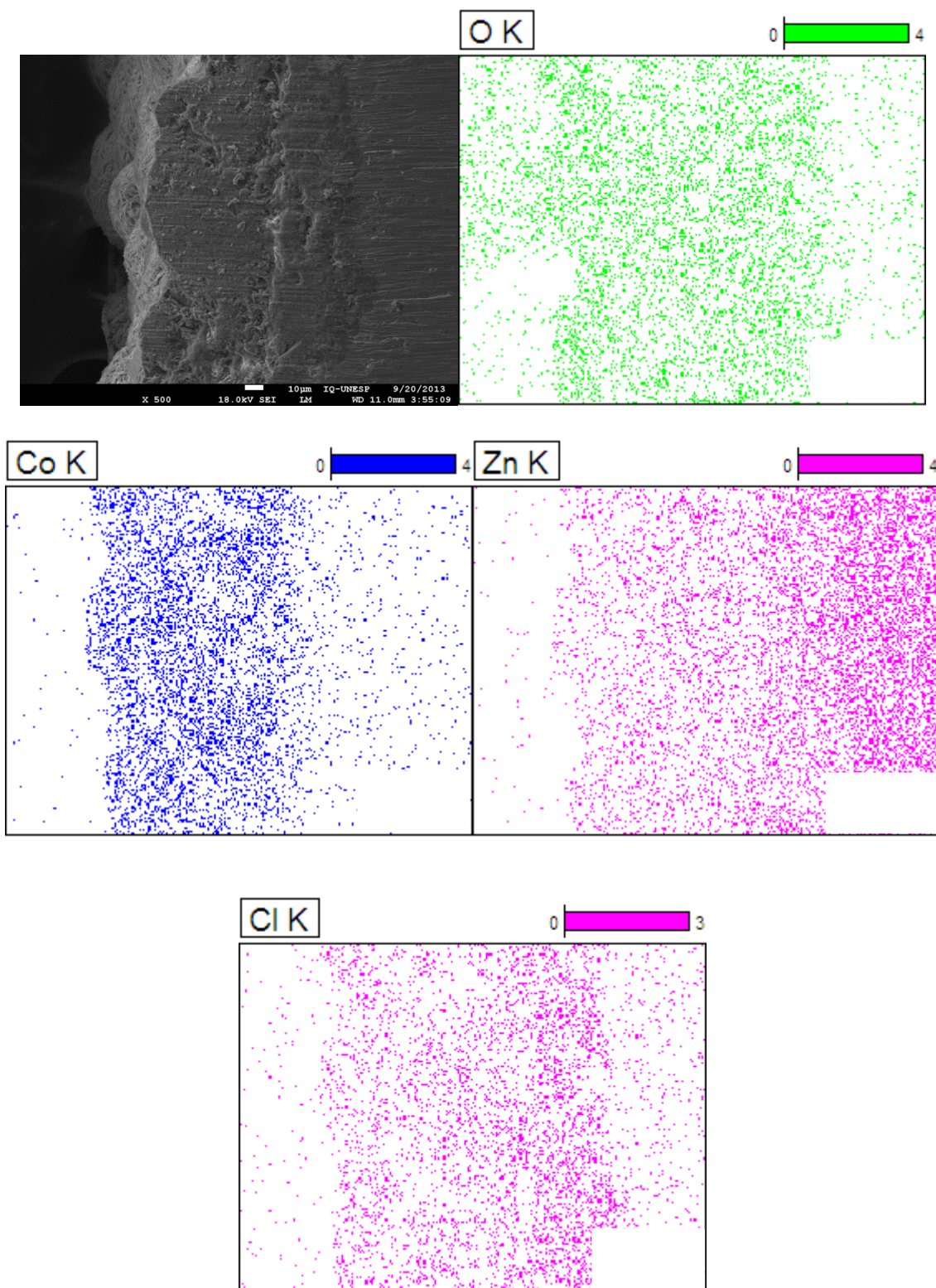
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

As Figuras 36-39 mostram as seções transversais juntamente com os mapas de distribuição dos elementos para os filmes sintetizados com cloreto em pH 3 e 5 com e sem adição de glicina.

A *Figura 36* mostra a composição e a micrografia referente ao filme sintetizado utilizando banho de cloreto sem adição de glicina em pH 3. É possível notar que a topografia do filme não é homogênea e exibe grande rugosidade se comparado à imagem mostrada na *Figura 35*, que mostra a superfície do substrato previamente polido. Quanto à espessura pode-se dizer que apresenta duas camadas, em média de 70 μm de espessura de um filme com alta concentração de cobalto e 30 μm de um filme com alta concentração de cloro como é possível observar no mapeamento de EDXS. Pode-se observar também que existe uma alta concentração de oxigênio juntamente com as regiões em que aparecem cobalto e cloro, o que pode estar relacionado com a deposição de óxidos de cobalto e a formação de uma camada de $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respectivamente. Os mapas do Zn permitem afirmar que existe uma difusão do Zn através da camada de cobalto, e que, possivelmente, o filme formado de cobalto contém uma quantidade significativa de zinco na forma de uma liga Co-Zn.

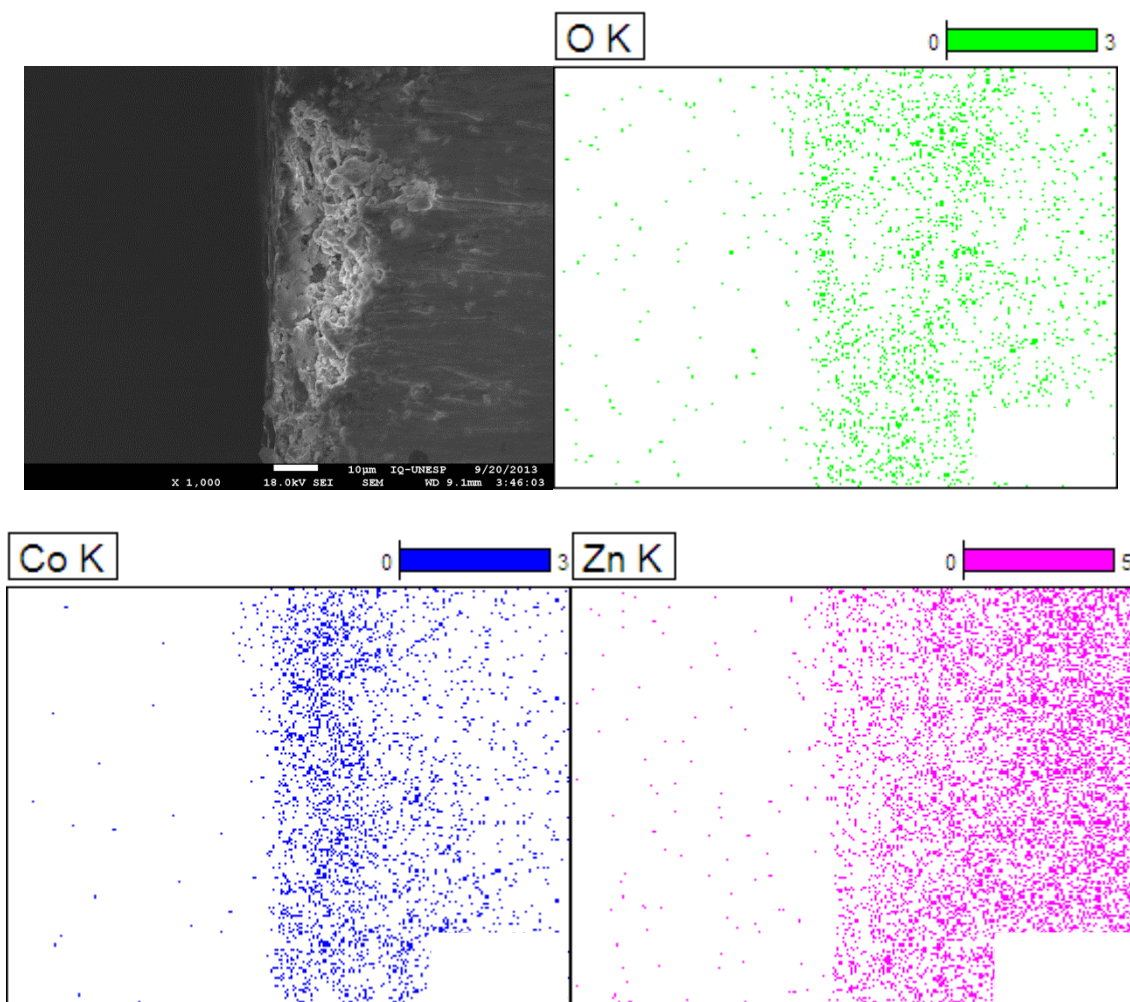
A *Figura 37* mostra as micrografias e mapas de distribuição dos elementos para os depósitos preparados em banhos com pH 3 com a adição de glicina. Pode-se observar que a região que apresenta maior concentração de cobalto tem ao redor de 15 μm de espessura. O mapa de EDXS mostra que na camada rica em cobalto existem respostas provenientes de zinco, que se difunde quando se oxida durante a deposição do cobalto e, possivelmente, pode agregar átomos à rede cristalina do cobalto formando uma liga.

Figura 36. Micrografia da seção transversal e mapeamento de EDXS do depósito obtido utilizando banho de cloreto pH 3 sem adição de glicina.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

Figura 37. Micrografia da seção transversal e mapeamento de EDXS do depósito obtido utilizando banho de cloreto pH 3 com adição de glicina.

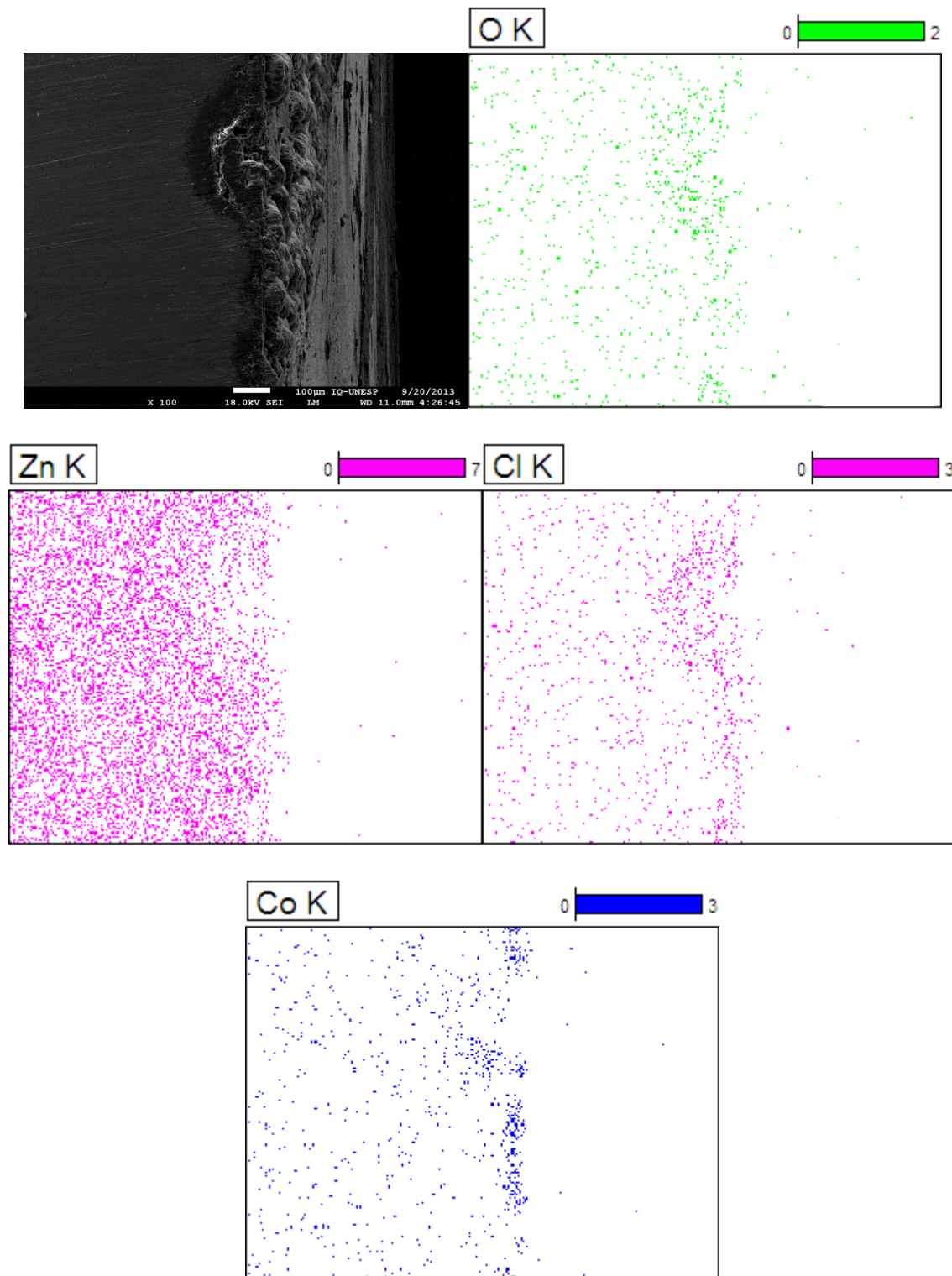


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

A Figura 38 mostra a seção transversal do depósito obtido utilizando banho de cloreto, pH 5, sem a adição de glicina. A micrografia e os mapas de distribuição dos elementos mostram uma camada de 25 μm de espessura com alta concentração de cobalto, sendo que entre a camada rica em cobalto e o substrato de zinco é possível observar uma região com alto teor de cloreto. Na micrografia existe também uma região em que é possível observar uma perfuração no substrato. Esta região está coberta com uma camada de compostos clorados, que caracteriza a formação de corrosão por pites com a passivação do mesmo por uma camada passiva. Esse fato ajuda a provar que

as oscilações de potencial registradas durante a deposição são decorrentes da corrosão-passivação de regiões com alta atividade química.

Figura 38. Micrografia da seção transversal e mapeamento de EDXS do depósito obtido utilizando banho de cloreto pH 5 sem adição de glicina.

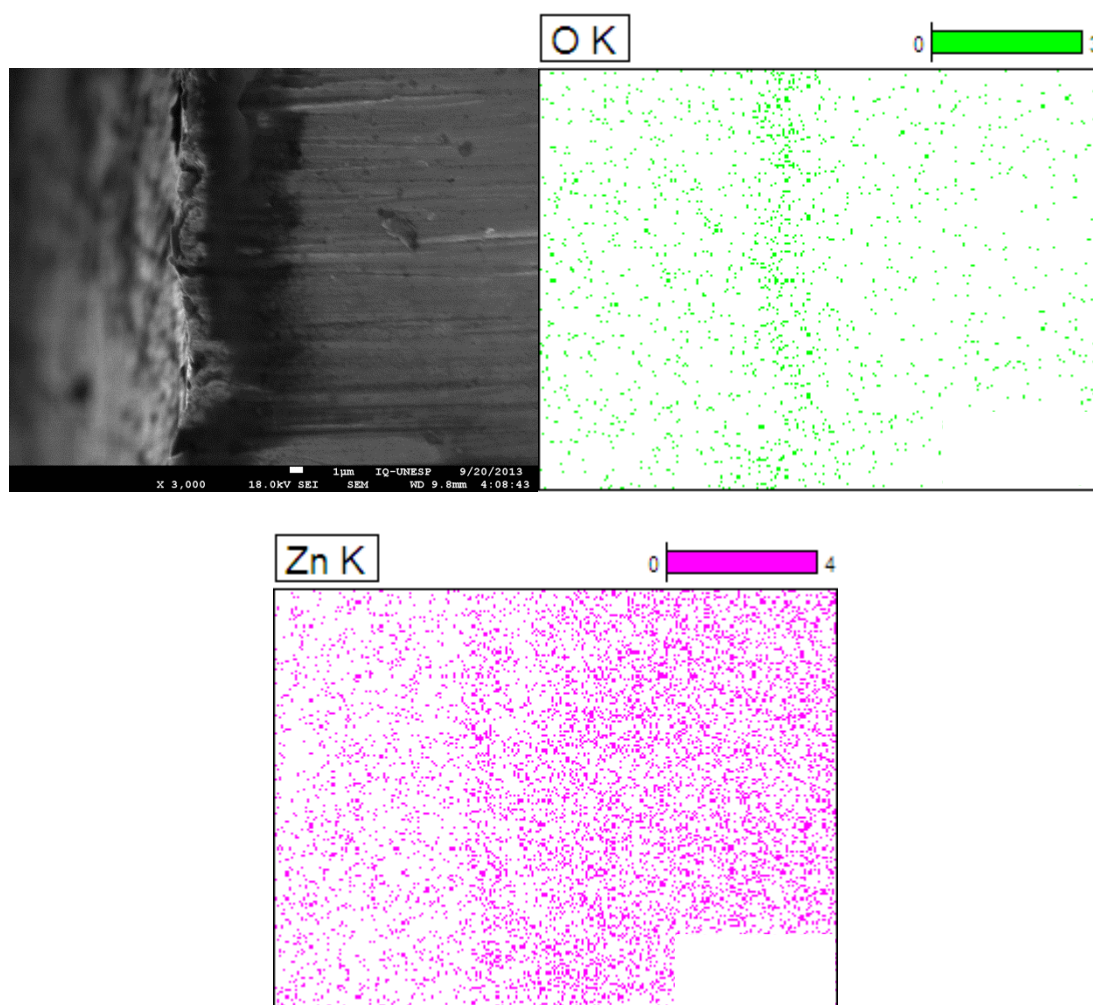


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

A Figura 39 mostra a micrografia da seção transversal e os mapas dos elementos (EDXS) para o depósito obtido utilizando banho de cloreto com glicina em pH 5.

A Figura 39 revela poucas informações sobre o depósito, provavelmente, devido ao polimento da seção transversal. A informação que se torna importante para este caso é que não foram detectados sinais referentes a cloro, assim pode-se afirmar que para os casos em que a glicina foi adicionada ao banho houve uma inibição da formação de $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$ como revelam os difratogramas de raios x.

Figura 39. Micrografia da seção transversal e mapeamento de EDXS do depósito obtido utilizando banho de cloreto pH 5 com adição de glicina.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014

De um modo geral pode-se dizer que a partir dos banhos em que não foi adicionada glicina foi possível obter depósitos mais espessos (espessura diminui com o aumento do pH), porém com a formação de hidroxicloretos em uma região interfacial entre as regiões com alta concentração de cobalto e o substrato.

Os espectros de *EDXS* obtidos para os filmes sintetizados com sais de cloreto revelaram a presença de cloreto quando os mesmos foram obtidos sem a adição de glicina, sendo assumido que estes hidroxicloretos insolúveis que passavam a interface do substrato. A composição dos filmes obtidos com a adição de glicina revelou ser basicamente de cobalto e oxigênio, porém com composições não estequiométricas para nenhum dos óxidos/hidróxidos de cobalto conhecidos [93], sugerindo que há regiões com cobalto metálico. O pH do banho sem glicina exibe maior quantidade de oxigênio no depósito, aumentando a fração de oxigênio com o aumento do pH, fato que está de acordo com os possíveis compostos formados e previstos pelo diagrama de Pourbaix que mostra a distribuição das espécies em função do pH e do potencial [94]. A adição de glicina ao banho mostrou um comportamento diferente quanto à quantidade de oxigênio no filme, com um aumento do oxigênio em pH 3 e diminuição do mesmo quando sintetizado em pH 5. A composição elementar dos filmes, obtida a partir do *EDXS*, pode ser observada na *Tabela 4*. A concentração de carbono observada nos filmes mostra que a glicina influencia na deposição, que possivelmente pode estar relacionado à formação de produtos insolúveis de glicina ou a uma grande quantidade de glicina adsorvida. Os espectros de *EDXS* utilizados para calcular as composições atômicas mostradas na *Tabela 4* podem ser observados nos apêndices A, B e C e revelam que em todos os filmes analisados é possível observar Zn nos espectros. Outra informação também relevante é a detecção de maiores porções de cloro nos filmes depositados sem a adição de glicina, sugerindo a formação de produtos de oxidação clorados, como hidroxicloretos. Os espectros apresentados nos apêndices A1, B1 e C1 revelam também que nos mapas de *EDXS* não existem mapas referentes ao cloro devido à baixa porcentagem ou a não detecção do mesmo, visto que os espectros de *EDXS*

dos filmes depositados na presença de glicina não exibem sinal referente a esse elemento.

Tabela 4. Composição em porcentagem atômica dos filmes obtidos a partir do banho de cloreto com e sem a adição de glicina.

Com adição de Gly 0,2 mol L⁻¹					
pH	C (%atom)	Zn (%atom)	Co (%atom)	O (%atom)	Cl (%atom)
1	9,57	47,21	33,86	8,88	0,48
3	19,73	39,59	18,32	22,37	0
5	11,96	57,24	19,68	11,13	0
Sem adição de Gly					
1	8.59	3.74	83,52	4,16	0
3	10.86	18.16	51,27	17,64	2,05
5	9.6	26.94	26,94	27,22	5,68

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

5.6.2 Microscopia eletrônica de varredura dos depósitos de cobalto obtidos com sais de sulfato

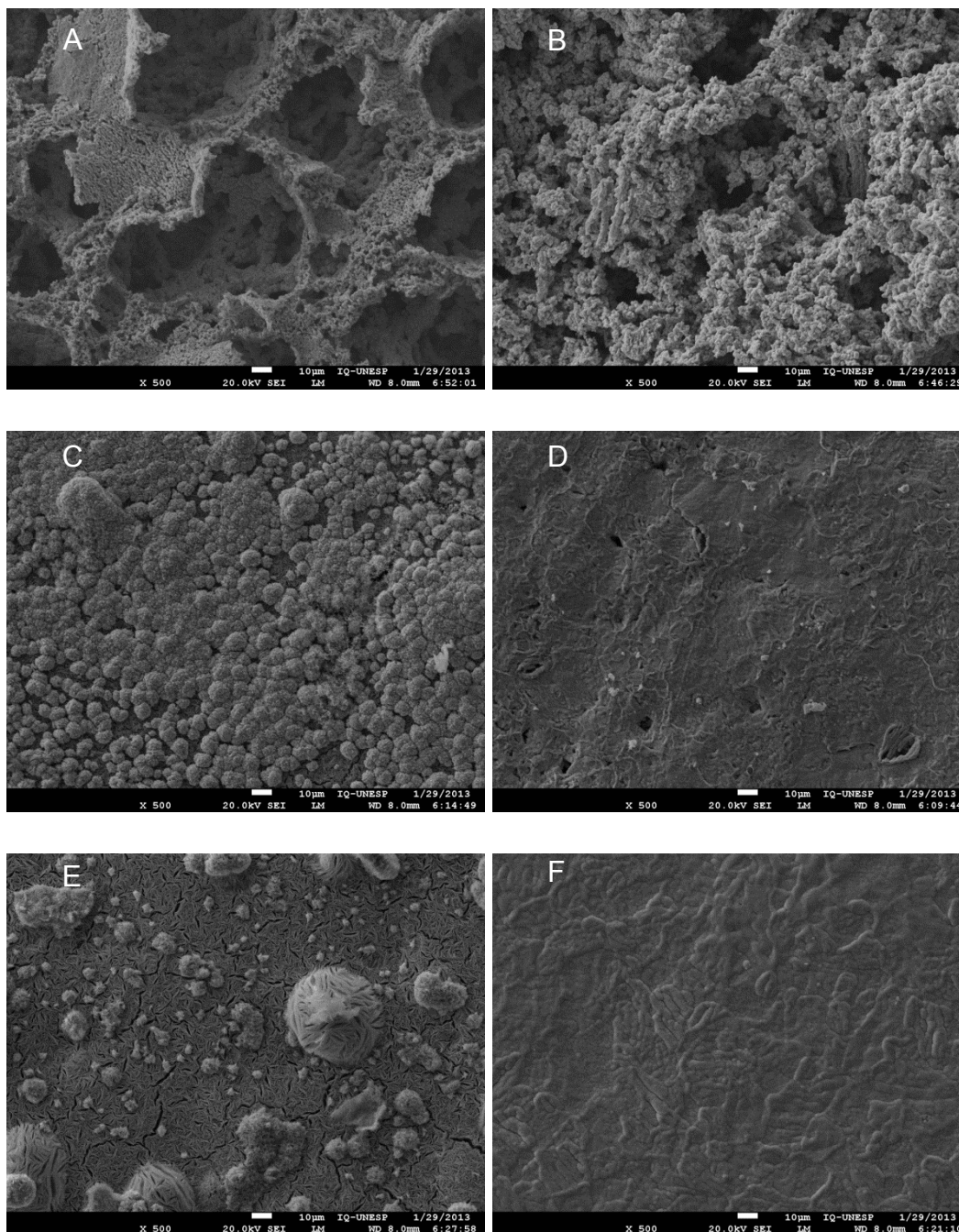
A *Figura 40* mostra as micrografias dos filmes obtidos utilizando banho de sulfato. Os filmes sintetizados utilizando glicina foram morfológicamente semelhantes quando sintetizados a partir de banho de cloreto e sulfato, sendo que em sulfato são mais homogêneos. Os depósitos obtidos utilizando o banho sem a adição de glicina em pH > 3 mostram dois tipos de morfologia, uma fibrilar e outra do tipo couve-flor. Já o filme obtido em pH 1 sem glicina mostrou ser altamente poroso e formado por grânulos.

A *Figura 41* mostra as micrografias e mapas de distribuição dos elementos nas seções transversais dos depósitos obtidos em banho de sulfato, pH 3, sem adição de glicina. O depósito obtido nessas condições revelou ter em torno de 40 µm de espessura, semelhante aos sintetizados com cloreto na ausência de glicina, mostrou compostos contendo enxofre em sua composição.

Na *Figura 42* observa-se uma perfuração do substrato, o que indica que, possivelmente, nas condições de síntese do filme exista o ataque de ânions sulfato à superfície causando a corrosão por pites. Trabalhos relataram a

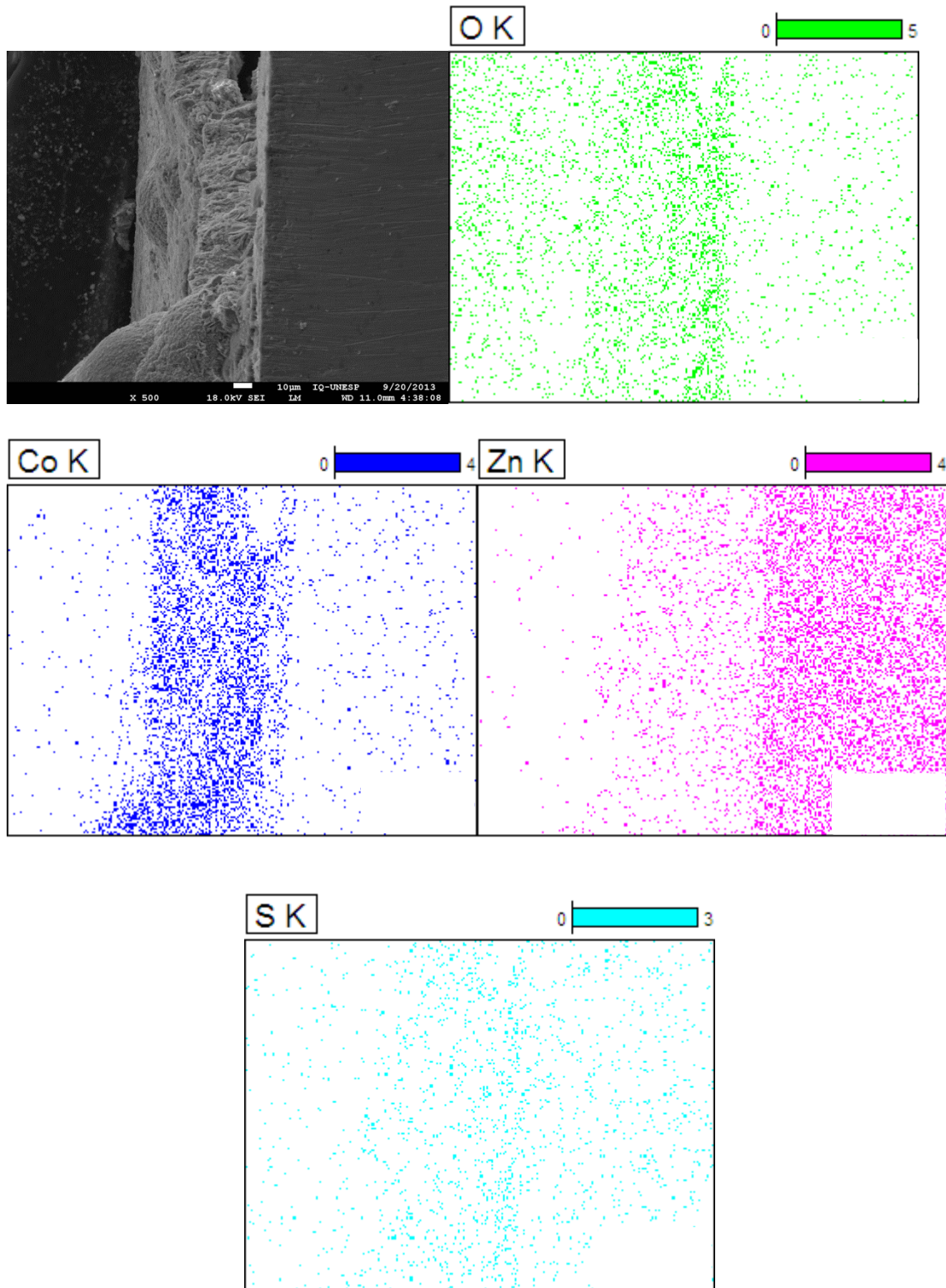
possibilidade da ocorrência de corrosão por pites em meio de sulfato [77,95], mostrando que o aumento da concentração de sulfato no meio tende a diminuir o potencial de pites.

Figura 40. Micrografias obtidas dos filmes de cobalto depositados utilizando banho de sulfato em pH: a) e b) 1, c) e d) 3, e) e f) 5. À esquerda estão os filmes obtidos sem glicina e a direita os filmes obtidos com adição da mesma.



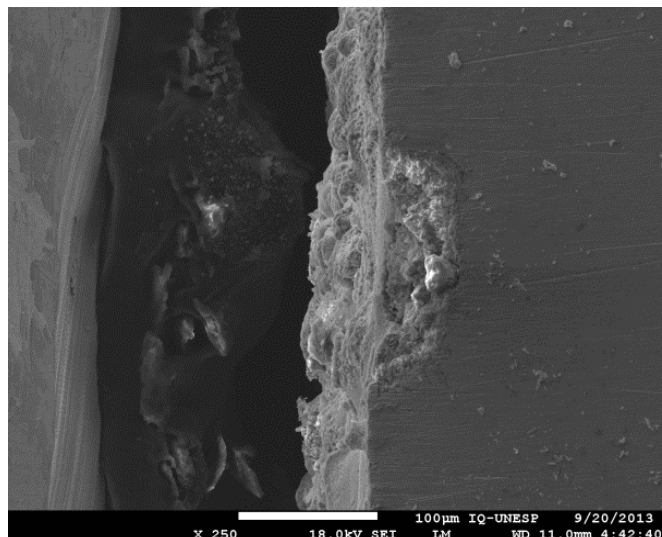
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 41. Micrografia da seção transversal e mapeamento de EDXS do depósito obtido utilizando banho de sulfato pH 3 sem adição de glicina.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 42. Micrografia da seção transversal do depósito obtido utilizando banho de sulfato pH 3 sem adição de glicina.



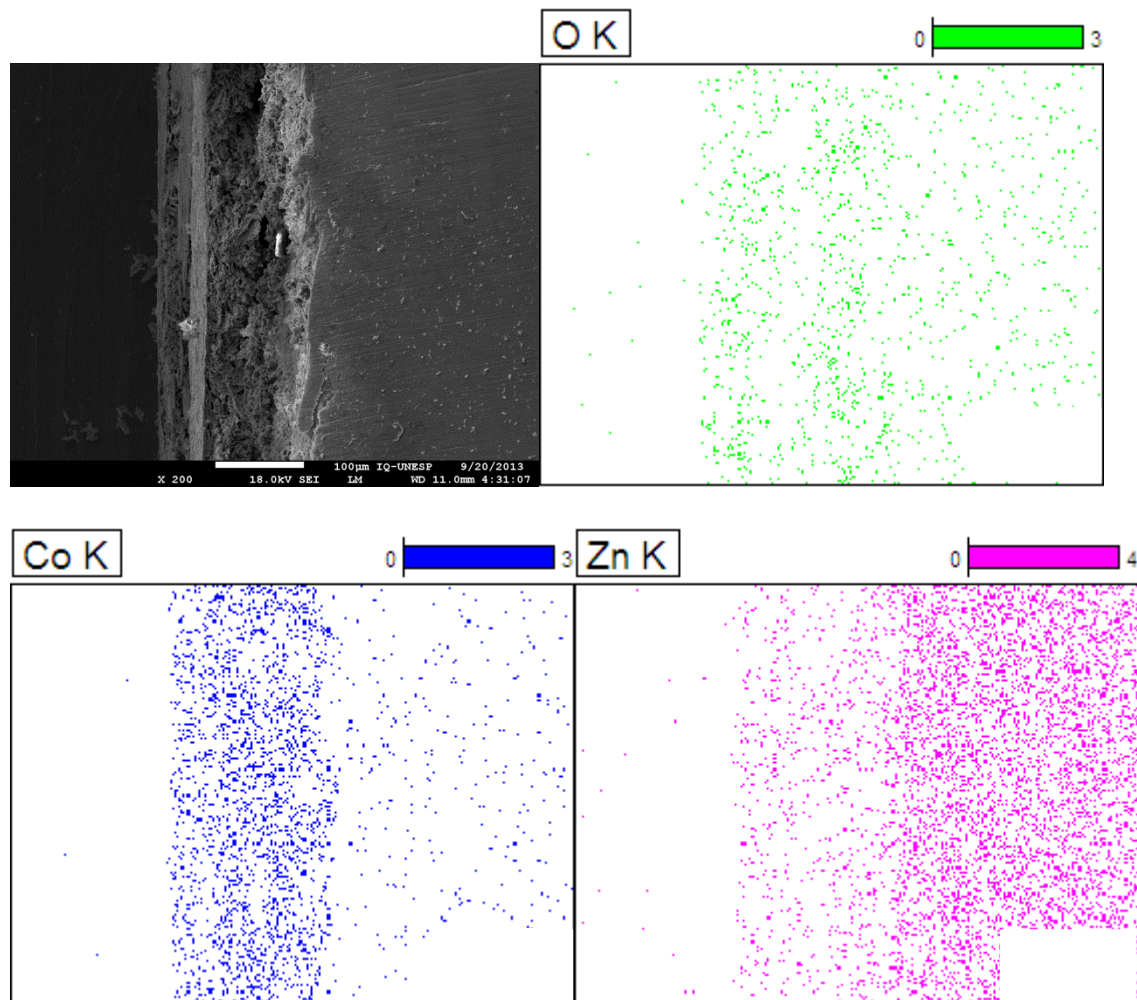
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A *Figura 43* mostra a micrografia e mapas de distribuição dos elementos para a seção transversal do depósito obtido com banho de sulfato utilizando glicina em pH 3. O filme depositado exibe uma espessura de aproximadamente 95 µm e uma baixa quantidade de oxigênio se comparado aos demais materiais depositados. A morfologia interna do depósito aparenta ser granular com alta porosidade e sua superfície se mostra plana e homogênea.

Na *Figura 44* é mostrada a micrografia e mapas de distribuição dos elementos para a seção transversal do depósito obtido com banho de sulfato sem glicina em pH 5. Nos mapas de *EDXS* observa-se que não foi possível a detecção de cobalto, porém é visível a camada de cobalto na superfície por meio comparativo com a imagem de microscopia obtida do filme no plano (*Figura 40E*). A *Figura 45* mostra uma imagem com maior ampliação da região em que foi realizado o mapa de *EDXS* a fim de comparação entre as morfologias das imagens em seção transversal e no plano. O fato de não se observar o cobalto no mapa pode ser decorrente de um efeito sombra entre a posição do detector e a posição da amostra no porta-amostra e dentro da câmara. Este problema também ocorre nos mapas mostrados na *Figura 38*, porém em menor escala. Apesar de tal fato, pode-se estimar a espessura em

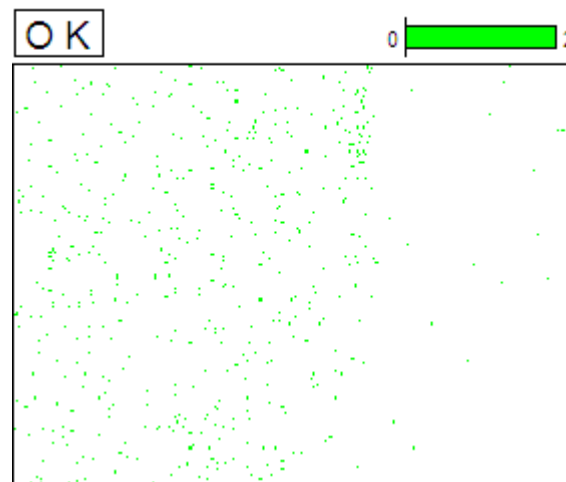
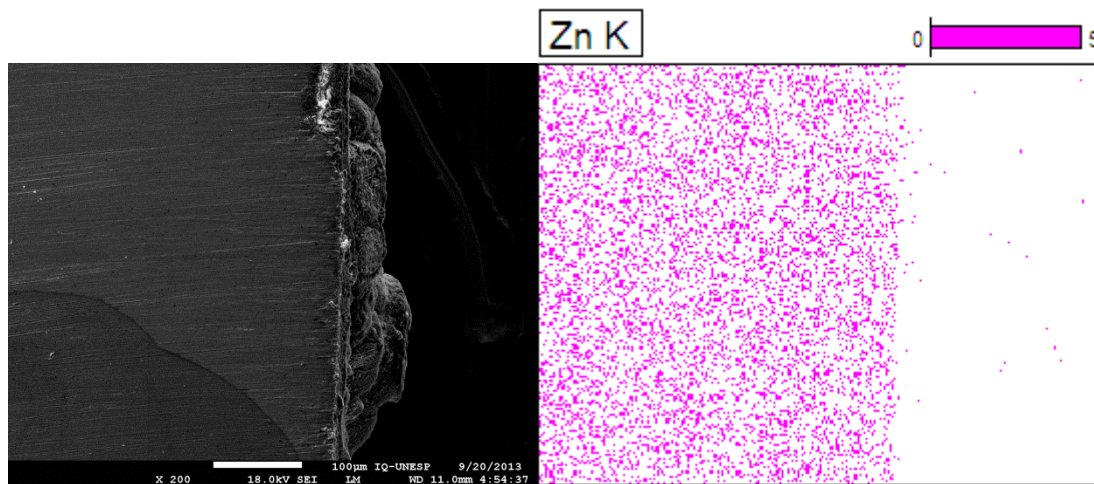
cerca de 30 μm com uma morfologia heterogênea e com a deposição de camadas de diversos tamanhos.

Figura 43. Micrografia da seção transversal e mapeamento de EDXS do depósito obtido utilizando banho de sulfato pH 3 com adição de glicina.



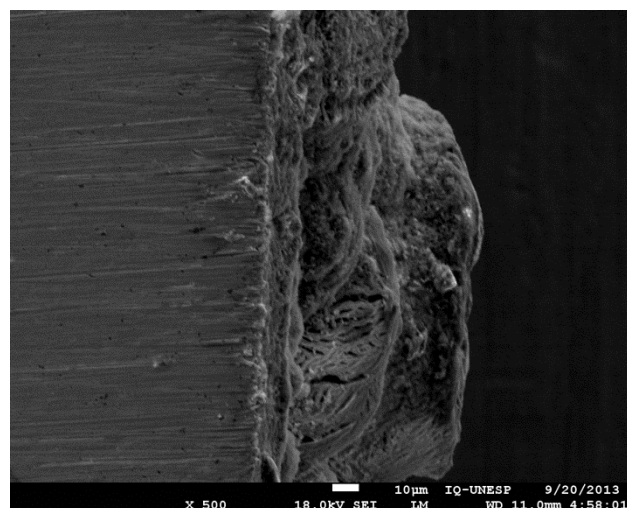
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 44. Micrografia da seção transversal e mapeamento de EDXS do depósito obtido utilizando banho de sulfato pH 5 sem adição de glicina.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 45. Micrografia da seção transversal do depósito obtido utilizando banho de sulfato pH 5 sem adição de glicina.



A *Figura 46* mostra a micrografia e mapas de distribuição dos elementos para a seção transversal do depósito obtido com banho de cloreto com glicina em pH 5. A espessura do filme depositado foi estimada em 35 μm . Nesta micrografia observa-se uma morfologia do filme com um aspecto bem semelhante ao depositado em pH 3 com a adição de glicina, com grânulos maiores. A concentração de oxigênio no depósito também pode ser observada e se mostrou mais intensa quando obtida em pH 5 do que em pH 3 quando não há adição de glicina ao banho, concordando com os diagramas de Pourbaix que mostram que o aumento no pH tende a facilitar a formação de óxidos de cobalto.

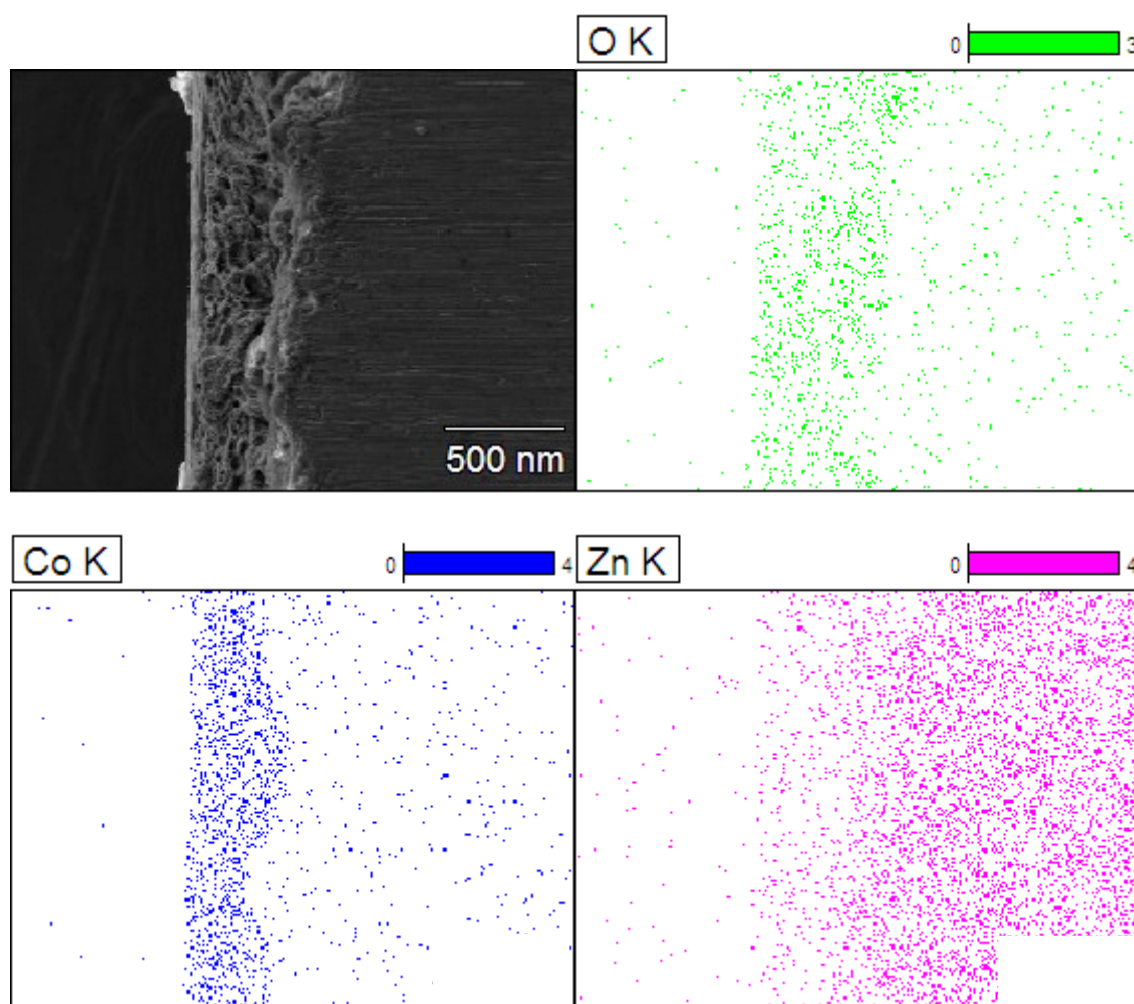
A composição elementar dos depósitos obtidos com banho de sulfato pode ser observada na *Tabela 5*. Os espectros de *EDXS* revelaram que todos os filmes sintetizados, com exceção dos obtidos utilizando pH 1, exibem um sinal referente ao substrato o que pode estar relacionado com uma cobertura incompleta da superfície ou com um filme fino em que a penetração do feixe eletrônico atinge o substrato, gerando um espectro onde é detectado o elemento Zn. Os espectros de *EDXS* obtidos para a análise semiquantitativa dos elementos podem ser observados nos apêndices D, E e F. Esses espectros mostram, que para os casos da deposição de cobalto utilizando banhos de sulfato, que em todos os pH e condições é possível detectar Zn e que a adição de glicina diminui a concentração de enxofre no filme. A quantidade de Zn detectada pode revelar importantes informações referentes à espessura dos filmes, sugerindo filmes mais finos no caso de maior detecção de zinco.

Tabela 5. Composição em porcentagem atômica dos filmes obtidos a partir do banho de sulfato com e sem a adição de glicina.

Com adição de Gly 0,2 mol L⁻¹					
pH	C (%atom)	Zn (%atom)	Co (%atom)	O (%atom)	S (%atom)
1	0	12.98	77.56	9.45	0
3	20.22	31.8	36.83	10.68	0.47
5	6.04	20.72	60.65	11.94	0.64
Sem adição de Gly					
1	0.42	6.24	86.64	6.7	0
3	6.88	24.16	40.37	24.89	2.89
5	5.79	26.67	22.69	39.61	5.25

A adição de glicina ao banho de sulfato mostrou um controle na quantidade de oxigênio do depósito, dentro da faixa de pH estudada. Nota-se a ausência de enxofre (sulfato) quando glicina é adicionada ao banho. O comportamento da composição dos depósitos obtidos com os sais de sulfato e sem glicina se assemelha aos descritos na *Tabela 4* também sem glicina, em que há o acréscimo de oxigênio e enxofre ao depósito com o aumento do pH. Esse comportamento pode ser devido à maior evolução de hidrogênio com consequente aumento do pH local.

Figura 46. Micrografia da seção transversal e mapeamento de EDXS do depósito obtido utilizando banho de sulfato pH 5 com adição de glicina.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

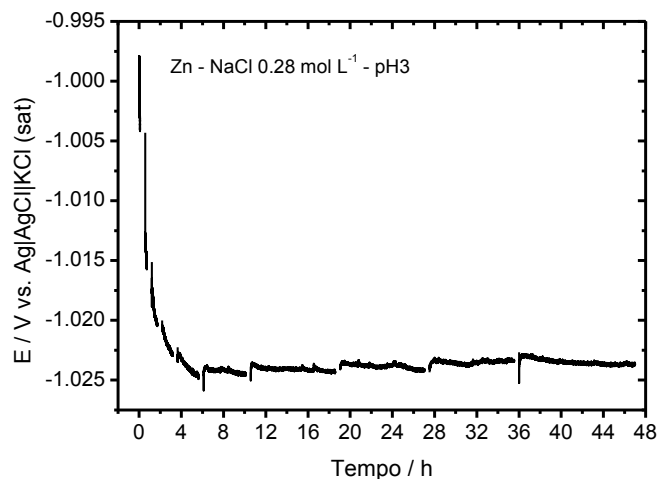
5.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica durante o período de imersão utilizando eletrólito de suporte

5.7.1 EIS para o Zn em solução de cloreto pH 3

Nesta seção serão apresentados e discutidos os espectros de impedância eletroquímica obtidos utilizando substrato de zinco e solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ com e sem a adição de glicina em pH 3. Estes resultados se mostram importantes para interpretação dos espectros obtidos durante a deposição de cobalto, pois parte do processo de deposição por deslocamento galvânico configura-se na dissolução ácida do substrato, bem como as possíveis formações de complexos com Zn^{2+} , adsorção de espécies sobre zinco, que influenciam nas propriedades dielétricas do sistema.

A *Figura 47* mostra o potencial em circuito aberto registrado durante o período em que o sistema foi estudado; durante o período de estudo também foram intercaladas medições de EIS. Esta figura revela que o potencial em circuito aberto varia ca. 20 mV nas primeiras 2 horas e depois permanece estável até o fim do experimento (48 h), variando menos de 4 mV, permitindo assim que se façam as medidas de EIS, após 2 h. É interessante notar que após 5 h de imersão o potencial varia menos do que 2 mV até 48 h de imersão. Isto sugere que se estabelece um valor de potencial misto do sistema para esta condição já nas primeiras horas.

Figura 47. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.

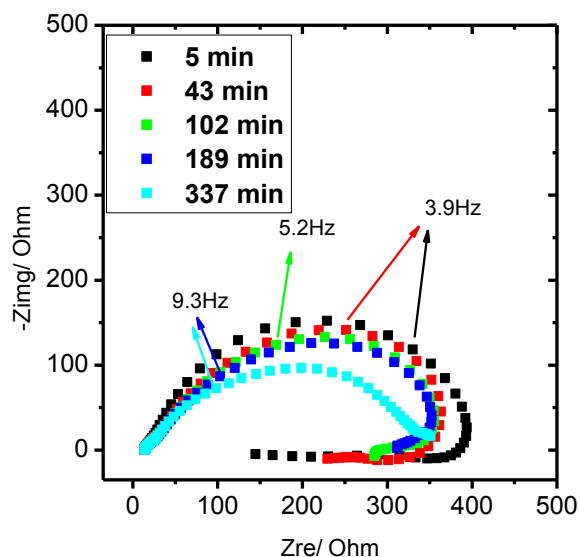


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As Figuras 48-51 mostram os diagramas de impedância nas representações de Nyquist e Bode do sistema zinco/solução em NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3.

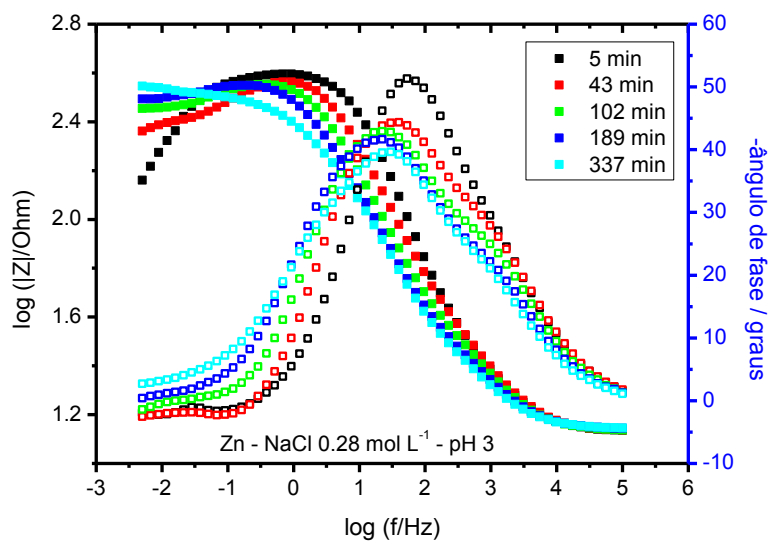
As Figuras 48 e 49 mostram os diagramas de Nyquist e Bode no intervalo de 0 a 337 min de reação. Dentro deste intervalo de tempo observa-se que as curvas obtidas apresentam pelo menos duas constantes de tempo bem definidas, sendo a primeira em alta frequência (AF) e a segunda na região de média frequência (MF). Em baixas frequências (BF) as curvas tendem a apresentar um comportamento indutivo, porém que não é bem definido devido à instabilidade do sistema em medidas com duração mais longa. Esse comportamento indutivo é característico da relaxação de espécies de Zn^{2+} , Zn^+ e ZnOH^+ adsorvidas na superfície do eletrodo e formadas durante a dissolução do zinco metálico [49].

Figura 48. Diagramas de Nyquist do eletrodo de Zn/solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



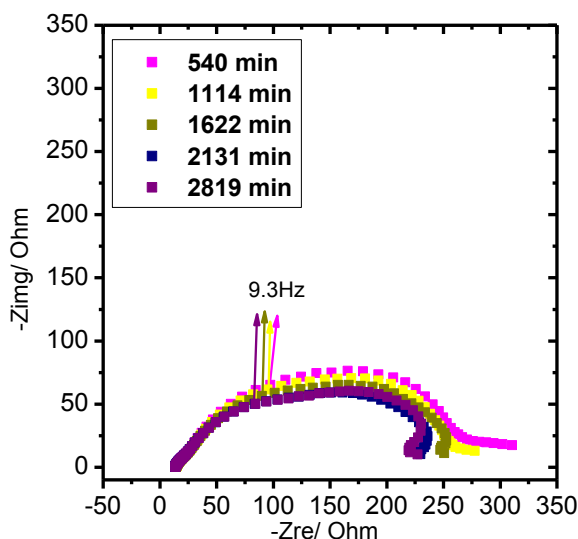
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 49. Diagramas de Bode para o sistema Zn/solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



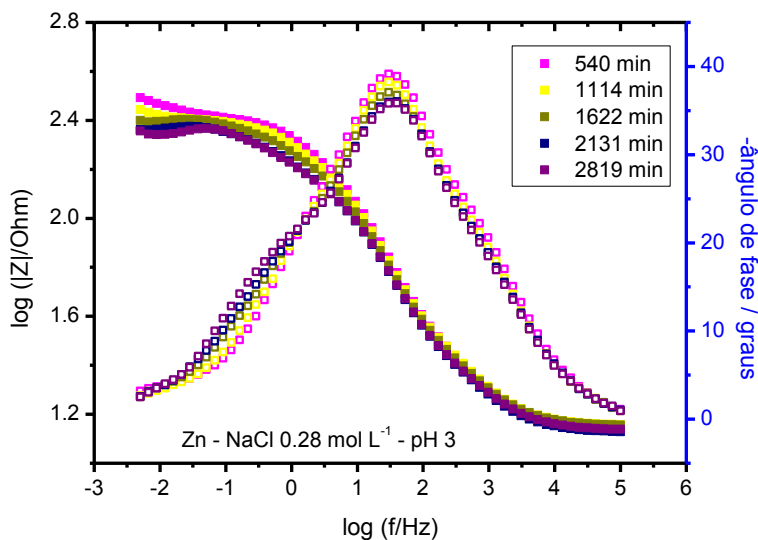
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 50. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 51. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

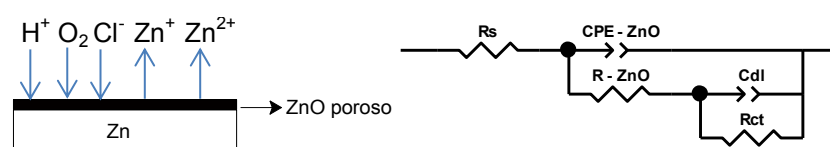
Os diagramas de EIS foram ajustados por um circuito elétrico equivalente (CEE) simples (*Figura 52*) considerando que a interface Zn/solução $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, pH 3, pode ser descrita como segue: a superfície do Zn é naturalmente coberta por uma camada de óxido, que pode ser mais ou menos

porosa dependendo das condições da superfície e da atmosfera em que o Zn se encontra. Essa camada, especialmente em solução com pH 3 tende a se dissolver com o tempo de imersão ou se tornar mais porosa. Com o aumento do pH da solução (pH 5, por exemplo), diminui a velocidade da dissolução ácida da camada de óxido de zinco, porém segue a dissolução por ação dos íons cloreto e aumenta a possibilidade de hidrólise dos íons Zn^{2+} e de formação de uma camada de hidroxidocloreto de zinco sobre a camada menos porosa de óxido de zinco ou sobre o próprio zinco [74]. Em algumas regiões do eletrodo (superfície livre de óxido) e dependendo do pH local, o zinco é dissolvido por ação do ácido. Tanto sobre o óxido como sobre o zinco, o cloreto se adsorve e facilita a dissolução do zinco. A adsorção de cloreto sobre o zinco oxidado pode levar à formação de corrosão localizada. A ocorrência da dissolução do zinco possibilita a adsorção/dessorção de íons Zn^+ , $ZnOH^+$, H^+ dando origem a processos indutivos que são, geralmente, observados em frequências mais baixas [49].

Desta forma o na faixa de frequência investigada há pelo menos três constantes de tempo: uma relacionada com o óxido de zinco poroso/hidroxidocloreto (quando for o caso) em altas frequências (AF); uma constante de tempo relacionada com o processo de transferência de carga em médias frequências (MF); uma terceira constante de tempo relacionada com o processo de relaxação de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo em baixas frequências (BF), que raramente pode ser ajustada aos dados experimentais em função de instabilidade do sistema nesta região de frequências. Portanto, o ajuste foi geralmente feito até uma frequência onde foi possível ajustar duas constantes (AF e MF) cujos subcircuitos estão dispostos em cascata. No CEE da *Figura 52* o subcircuito (R1CPE1) representa a camada de óxido ou de hidroxidocloreto presente na superfície do eletrodo, sendo R1 a resistência dos poros dessa camada e CPE1 o elemento de fase constante expresso pelos termos $CPE1-T_{óxido}$, relacionado com a capacitância da camada, e n_1 o expoente, que pode ser indicado por n_1 . Um valor de $0,5 < n_1 < 1$ indica um desvio do comportamento de um capacitor ideal, e neste caso pode estar relacionado com a heterogeneidade de distribuição das propriedades elétricas ao longo de camada de óxido ou hidroxidocloreto [96]. Um

valor igual a 0,5 em alta frequência pode sugerir a presença de uma camada porosa (que simula um processo difusional) [97] e em baixa frequência um processo de difusão em condições de difusão finita ou linear semiinfinita [98]. O subcircuito (R2CPE2) correspondente à constante de tempo na região MF foi associado ao processo redox na interface (principalmente oxidação do zinco e redução de prótons, oxigênio ou até água, dependendo do pH da solução). R_{ct} é a resistência associada ao processo de transferência de carga e $CPE2$ é o elemento de fase constante com $CPE2-T_{dl}$ relacionado à capacitância da dupla camada elétrica e n_2 com a heterogeneidade de distribuição de capacitâncias na superfície do eletrodo [99], nas regiões onde ocorrem os processos de oxidação/redução. Para uma avaliação da grandeza dos parâmetros do circuito seria necessário considerar a área real do eletrodo em cada tempo de imersão ou de reação, pois esta área pode estar variando ainda que o potencial do sistema se mantenha aproximadamente constante. R_s é a resistência da solução.

Figura 52. Esquema da superfície e o circuito equivalente proposto para o sistema simples de Zn com camada superficial de ZnO poroso.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A *Tabela 6* mostra os valores dos elementos do circuito elétrico (CEE) ajustado para o sistema Zn/solução 0,28 mol L⁻¹ de NaCl, pH 3. Em geral, a primeira medida (após 5 min do contato da solução com Zn) não pode ser comparada com as demais devido à instabilidade do sistema. Os valores mostrados na *Tabela 6* revelam que existe uma tendência à diminuição de R_{ZnO} que foi relacionado à resistência de um filme de óxido poroso e aumento dos valores de $CPE1-T_{ZnO}$. Os valores de R_{ZnO} são inferiores a 50 Ω cm² que podem ser esperados para um filme de óxidos fino e poroso, enquanto os valores de $CPE1-T_{ZnO}$ são da ordem de 5×10^{-5} S cm⁻² sⁿ e considerando os valores de n_1 ao redor de 0,8 fornecem um valor de capacitância esperado para filmes finos de óxidos. O valor da resistência da solução é da ordem de 13 Ω

cm^2 independente do tempo de imersão. Os valores de R_{ct} são da ordem de algumas centenas de $\Omega \text{ cm}^2$ até o experimento em 337 min e diminui para valores ao redor de $150 \Omega \text{ cm}^2$ com o tempo de imersão, o que revela que o processo de oxidação do zinco parece menos impedido com o passar do tempo. Isso pode ser relacionado com uma maior reatividade do zinco à medida que aumenta a porosidade do óxido. $CPE2-T_{dl}$ exibe um leve aumento com o passar do tempo, que pode ser associado ao aumento de área ativa. De modo geral observa-se que este processo em MF, praticamente, não se altera após 1622 minutos. A componente indutiva não pode ser ajustada para todos os tempos, porém a mesma é observada nas curvas com tempos até 189 minutos. Esta terceira constante de tempo em BF que é observada nos diagramas de Bode da *Figura 51* não mostrou ser ajustável utilizando a teoria do CEE. No entanto, a mesma tem sido relacionada ao aumento da atividade superficial do Zn devido à cobertura da superfície por espécies iônicas de Zn_{ads} [53,54], que, provavelmente, são a causa dos elevados valores de CPE-T nesta região de frequência.

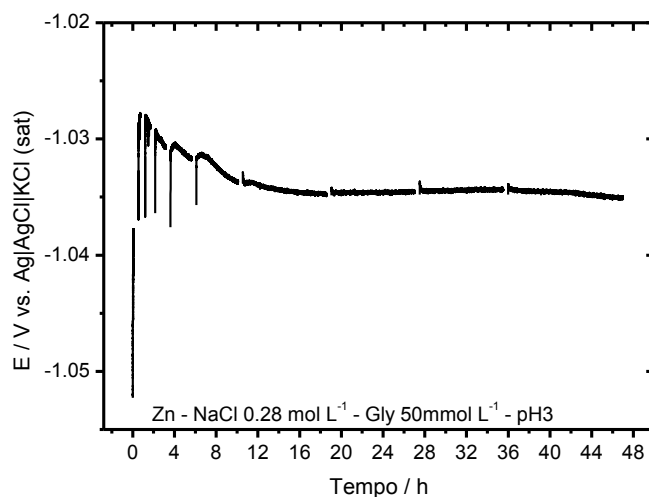
Os valores do expoente n_1 são da ordem de 0,8 sugerindo uma heterogeneidade das propriedades do filme de óxido de zinco [96] e os do n_2 são da ordem de 0,7 sugerindo grande heterogeneidade da distribuição de capacitâncias na região onde ocorrem os processos de transferência de carga [100], provavelmente, devido à elevada heterogeneidade da superfície.

Os ajustes realizados para as curvas de impedância mostraram ser de difícil interpretação. A tentativa de incluir uma componente difusional seguindo o processo de transferência de carga do zinco, que seria esperada especialmente em pH 3, resultou em ajustes piores do que os apresentados, embora essa componente possa estar presente no sistema. Por outro lado, há que se mencionar que a presença de produtos de corrosão do zinco sobre sua superfície dificultam o processo de difusão. Essa constante de tempo devida à difusão, provavelmente se encontra em frequência ligeiramente inferior à constante de tempo que poderia ser atribuída ao processo de transferência de carga do sistema Zn/solução. No entanto, numa primeira interpretação dos diagramas de impedância, a constante de tempo foi atribuída à presença de um filme de óxido que se modifica pela formação de produtos de corrosão do zinco, podendo gerar um eletrodo poroso. Este filme de óxido poroso ou de

produtos de corrosão do zinco (detectado por XRD), especialmente em meio contendo cloreto, foi considerado responsável pela constante de tempo observada em maior frequência em grande parte dos ajustes realizados. Essa constante de tempo poderia ser atribuída à reação de transferência de carga seguida de um processo de difusão, porém, numa primeira aproximação em que se usou essa interpretação, os resultados do ajuste foram piores, e também se verificou a formação de produtos de corrosão do zinco sobre o eletrodo.

A *Figura 53* mostra as curvas de potencial tempo obtidas durante a imersão do zinco em solução $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. Pode-se observar que o potencial permanece constante durante o período de imersão, com exceção do primeiro período de potencial em circuito aberto, no qual se verifica uma variação ao redor de 8 mV no tempo de imersão de 43 a 600 min e de ca. 2 mV entre 10 e 48 h. Esse resultado sugere que é possível realizar medidas de EIS após ca. 40 min de imersão, uma vez que o sistema se mostra estável. A glicina pode se adsorver sobre óxido de zinco e deve favorecer a formação dos complexos com íons Zn^{2+} , o que deve acelerar a dissolução do zinco e favorecer a descarga de hidrogênio [101].

Figura 53. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

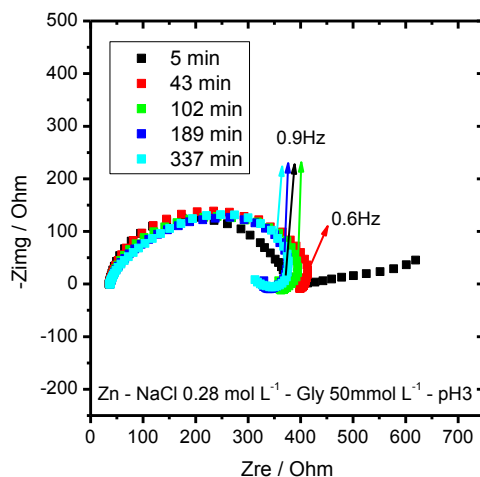
Tabela 6. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de NaCl 0,28 mol L⁻¹ em pH 3.

Componente	Rs/ $\Omega \text{ cm}^2$	CPE1- $T_{ZnO}/10^{-5}$ S $\text{cm}^{-2} \text{ s}^n$	CPE1-P (n ₁)	R _{ZnO} / $\Omega \text{ cm}^2$	CPE2- $T_{dl}/10^{-4}$ S $\text{cm}^{-2} \text{ s}^n$	CPE2-P (n ₂)	R _{ct} / $\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min								
5	13,5 (0,3)	5,5 (12,7)	0,79 (1,5)	40,3 (9,9)	0,31 (16,6)	0,87 (2,0)	330,2 (1,2)	1,7x10 ⁻⁴
43	13,5 (0,2)	5,8 (9,9)	0,78 (1,2)	33,5 (5,9)	0,16 (4,8)	0,70 (0,7)	419 (1,1)	8,2x10 ⁻⁵
102	13,6 (0,2)	5,3 (9,7)	0,80 (1,1)	25,2 (4,5)	2,8 (3,1)	0,68 (0,6)	417 (1,1)	9,3x10 ⁻⁵
189	13,8 (0,2)	5,2 (10,9)	0,82 (1,3)	18,2 (4,9)	4,1 (3,3)	0,65 (0,7)	417 (2,2)	7,6x10 ⁻⁵
337	13,9 (0,2)	8,5 (12,2)	0,78 (1,5)	20,4 (6,7)	3,3 (6,7)	0,68 (1,2)	263,2 (2,8)	8,3x10 ⁻⁵
540	13,7 (0,2)	11 (11,1)	0,76 (1,4)	22,9 (6,6)	2,5 (6,9)	0,73 (1,2)	197,0 (2,1)	7,6x10 ⁻⁵
1114	14,2 (0,1)	12 (9,4)	0,75 (1,2)	24,6 (5,8)	2,4 (6,5)	0,74 (1,2)	178,3 (1,8)	5,7x10 ⁻⁵
1622	14,2 (0,2)	13 (10,4)	0,75 (1,3)	22,0 (6,4)	2,8 (6,8)	0,72 (1,2)	167,4 (1,9)	5,7x10 ⁻⁴
2131	13,3 (0,2)	11 (12,7)	0,76 (1,6)	17,8 (7,5)	3,5 (6,8)	0,69 (1,3)	154,0 (2,2)	6,8x10 ⁻⁵
2819	13,6 (0,2)	12 (13,6)	0,76 (1,7)	17,8 (8,1)	3,5 (7,4)	0,69 (1,3)	152,6 (2,2)	7,1x10 ⁻⁵

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

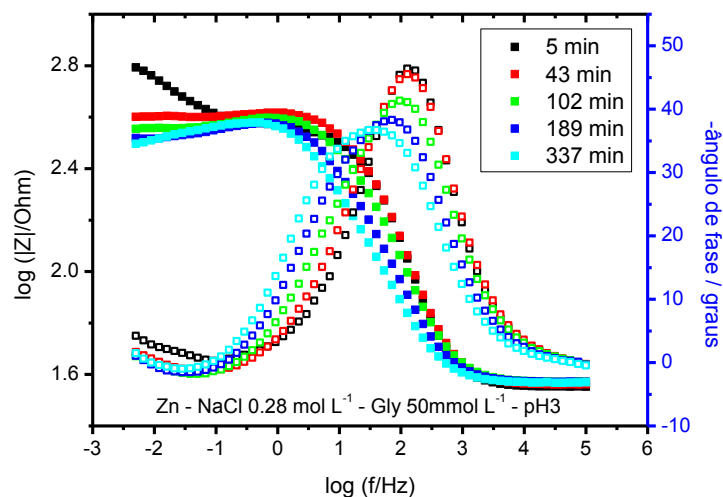
As Figuras 54-57 mostram as curvas de impedância representadas pelos diagramas de Nyquist e Bode durante a imersão de Zn em banho $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. Observam-se pelo menos duas constantes de tempo nesse sistema. A interpretação das duas constantes de tempo é similar à descrita para o sistema na ausência da glicina, e, portanto, foi utilizado o mesmo CEE para tratar os dados experimentais de impedância eletroquímica. A presença da Gly modificou um pouco os diagramas de impedância, principalmente na região da constante de tempo em mais alta frequência, sugerindo um efeito sobre a camada de óxido porosa. Em tempos mais curtos parece que as constantes de tempo devidas ao processo de transferência de carga e a camada porosa estão muito próximas, e uma separação das mesmas só é possível em tempos de imersão maiores do que 337 min. A razão para isso ainda não está clara para o autor.

Figura 54. Diagramas de Nyquist sistema Zn/NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



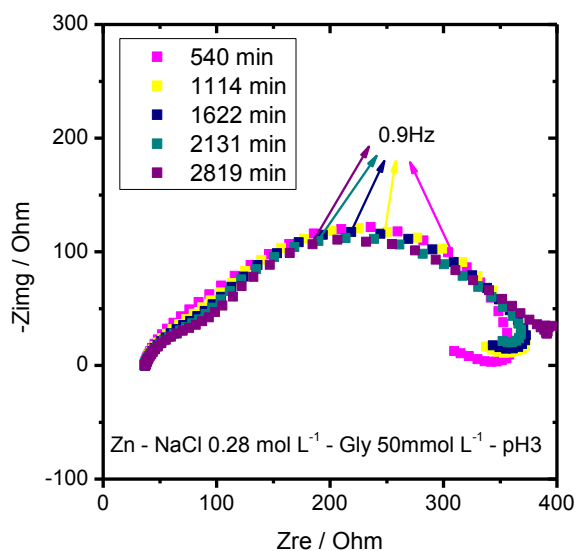
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 55. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



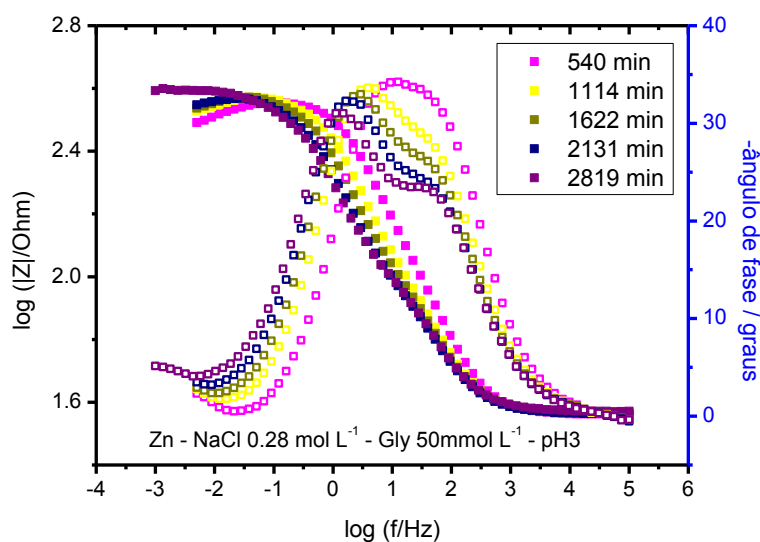
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 56. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 57. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L⁻¹ + Gly 0,05 mol L⁻¹ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

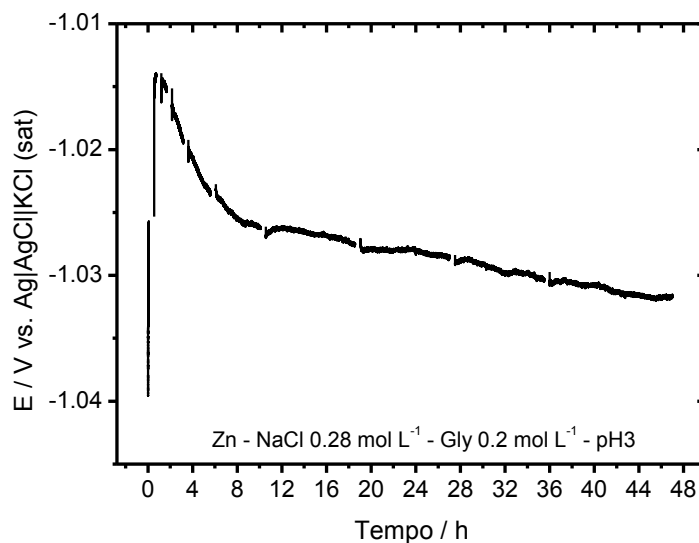
A *Tabela 7* mostra os valores das componentes elétricas que se ajustam ao sistema Zn/solução 0,28 mol L⁻¹ de NaCl + 0,05 mol L⁻¹ de Gly, pH 3. O valor de R_s é da ordem de 36 Ω cm², o que é superior ao observado anteriormente. Esse aumento da resistência da solução, em princípio, não poderia estar associado a alguma modificação na condutividade da solução ou na disposição dos eletrodos na célula. Para soluções contendo 0,2 e 0,5 mol L⁻¹ também se observou um maior valor de R_s comparado com as soluções sem Gly, porém estes valores decresceram com o aumento da concentração de Gly, como pode ser observado mais adiante na *Tabela 8* e *9*. Uma possível explicação seria um consumo de prótons pela glicina, o que levaria a um aumento da resistência da solução. Os dados da *Tabela 7* revelam que ocorreu uma diminuição nos valores de $R_{\text{óxido}}$ com o tempo e um aumento nos valores de R_{ct} , porém esses valores inicialmente são bem menores do que na ausência de Gly e ao final do experimento alcançam valores próximos aos obtidos nos primeiros tempos de imersão na solução sem Gly (*Tabela 6*). Esse fato mostra que a superfície porosa do filme provavelmente diminui com a dissolução do filme de óxido nativo e que a oxidação do Zn torna-se mais difícil com o passar do tempo, provavelmente, relacionado ao aumento da

concentração de íons Zn^{2+} na solução que formam complexos com a Gly. Os valores de $CPE1-T_{\text{óxido}}$ são maiores do que na ausência de Gly, provavelmente porque há adsorção da Gly sobre o óxido diminuindo sua porosidade. Os valores de $CPE2-T_{dl}$, são da ordem de $10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$, e parecem indicar uma tendência de formação de camadas de adsorbatos de íons zinco com grande atividade. Os valores de n_1 diminuem de 0,9 a 0,8 com o decorrer do tempo, e os de n_2 são da ordem de 0,65. Ambos os valores não diferem muito daqueles obtidos para o sistema sem Gly.

O fato de não ser possível ajustar toda a curva de impedância, provavelmente, está relacionado à rápida evolução do sistema, que gera modificações superficiais que influenciam em sua estabilidade, especialmente em mais baixas frequências. A maior parte das curvas de impedância mostradas neste trabalho apresentou um valor de χ^2 na ordem de 10^{-4} para a transformada de Kramers-Kronig que verifica as tendências relacionadas à causalidade, linearidade e estabilidade. Esse fato, porém não pode ser considerado para todos os dados mostrados neste trabalho, uma vez que alguns diagramas não seguem Kramers-Kronig para sistemas com componentes indutivas [102], porém, se ajustam usando um conjunto de (RC) em série, um Circuito de Voight, como o descrito por Orazem *et al.* [103].

A *Figura 58* mostra a curva de potencial em circuito aberto obtida para o sistema Zn/solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. O potencial tende a estabilizar-se após 30 min de imersão. Entre 30 min e 8 horas o potencial diminuiu 10 mV numa razão de aproximadamente 1 mV / h e entre 8 e 48 h variou 6 mV, ou seja, $0,15 \text{ mV / h}$. As variações de potencial observadas por h de imersão são insignificantes após 30 min de imersão, o que possibilita a realização das medidas de EIS aplicando perturbação de potencial. Os valores de E_{oc} são bastante próximos (dentro de 10 mV) aos obtidos na ausência de Gly.

Figura 58. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.

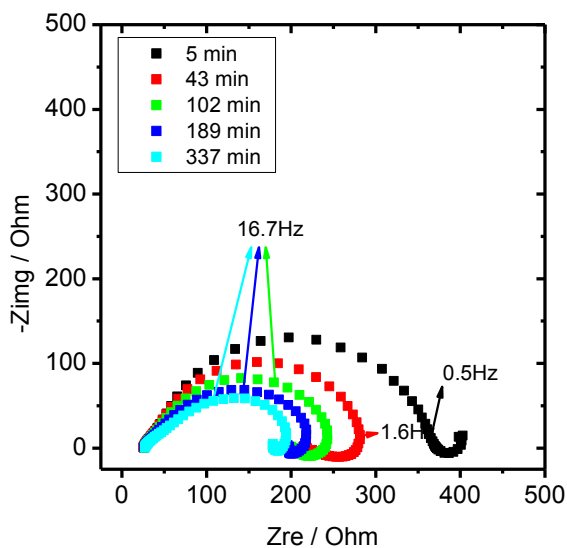


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As Figuras 59-62 mostram os gráficos de Nyquist e Bode em diferentes tempos para o Zn imerso em solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ com Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. De modo geral todas as curvas de impedância obtidas até o tempo de 337 minutos mostram pelo menos três constantes de tempo, sendo a de AF relativa ao filme de óxido de zinco poroso, e a em MF ao processo de transferência de carga envolvendo a oxidação do zinco e redução do hidrogênio. A formação de hidroxocloreto não foi observada, especialmente nas concentrações $0,2$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly, portanto, a primeira constante de tempo foi atribuída somente ao filme de óxido de zinco poroso ou hidróxido com Gly, possivelmente, adsorvida sobre o próprio óxido. Salienta-se que a primeira constante de tempo aparece bem separada da segunda somente para tempos maiores do que 337 min. A terceira constante é relativa ao arco indutivo que aparece nas curvas em BF. Esta constante de tempo foi associada aos processos de relaxação de adsorbatos, como visto anteriormente, várias espécies como Zn^+ , ZnOH^+ , Zn^{2+} [49]. Em tempos > 337 minutos não são observados arcos indutivos, sugerindo que existe uma dificuldade em observar o processo de adsorção/dessorção porque se deslocou para frequências

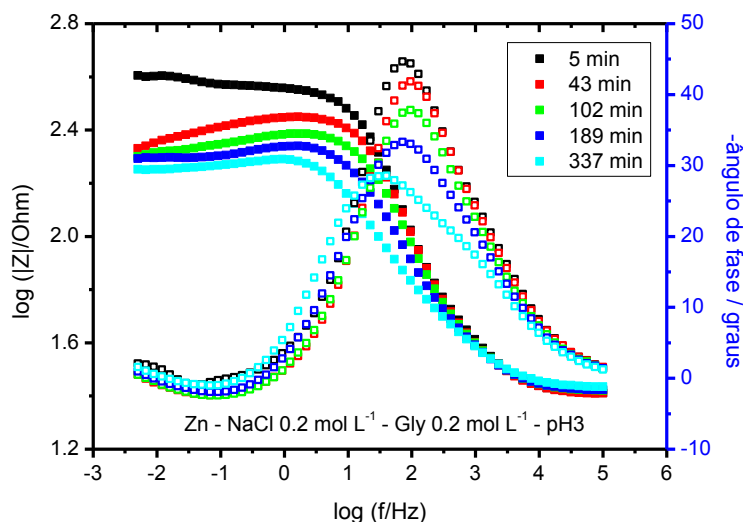
menores ou porque se tornou insignificante a contribuição desse fenômeno ao processo de eletrodo.

Figura 59. Diagrama de Nyquist do sistema $Zn/NaCl\ 0,28\ mol\ L^{-1} + Gly\ 0,2\ mol\ L^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 60. Diagramas de Bode do sistema $Zn/NaCl\ 0,28\ mol\ L^{-1} + Gly\ 0,2\ mol\ L^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



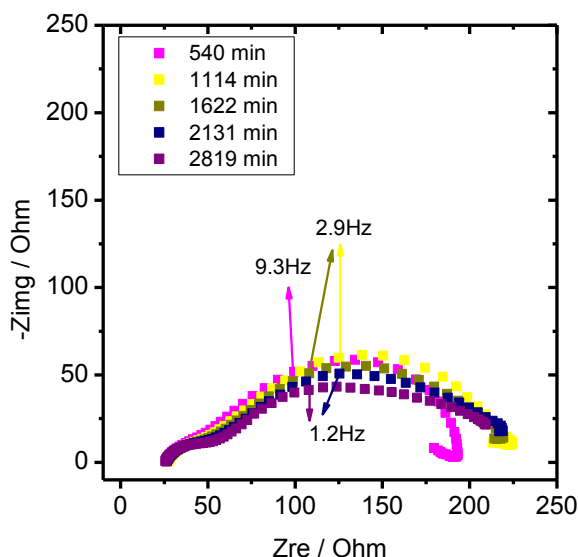
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Tabela 7. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de NaCl 0,28 mol L⁻¹+Gly 0,05 mol L⁻¹, em pH 3.

Componente	Rs/ Ω cm ²	CPE1- T _{óxido} /10 ⁻⁵ S cm ⁻² s ⁿ	CPE1-P (n ₁)	R _{óxido} / Ω cm ²	CPE2- T _{dl} /10 ⁻⁴ S cm ⁻² s ⁿ	CPE2-P n ₂	R _{ct} / Ω cm ²	X ²
Tempo/min								
5	35,7 (0,2)	2,3 (1,9)	0,90 (0,3)	274,3 (2,0)	7,3 (9,3)	0,7 (5,5)	69,9 (9,4)	8,8x10 ⁻⁵
43	36,2 (0,2)	2,7 (3,4)	0,87 (0,5)	294,7 (3,0)	2,7 (10,7)	0,83 (5,1)	96,9 (10,1)	3,0x10 ⁻⁴
102	37,0 (0,3)	3,7 (10,0)	0,85 (1,3)	209,5 (12,6)	3,1 (13,7)	0,65 (8,2)	193,1 (16,0)	8,2x10 ⁻⁴
189	37,1 (0,4)	4,8 (18,1)	0,85 (2,4)	131,5 (23,5)	3,3 (10,3)	0,60 (7,2)	284,2 (13,7)	1,2x10 ⁻³
337	36,9 (0,4)	5,7 (21,4)	0,86 (2,8)	96,0 (23,6)	3,7 (7,7)	0,62 (5,4)	342,4 (9,6)	1,5x10 ⁻³
540	36,4 (0,4)	8,5 (20,5)	0,85 (2,89)	75,7 (19,4)	5,3 (7,5)	0,63 (4,8)	345,5 (8,1)	1,5x10 ⁻³
1114	36,6 (0,3)	15,0 (15,8)	0,81 (2,4)	72,8 (13,5)	8,3 (7,9)	0,65 (4,7)	396,7 (8,6)	1,2x10 ⁻³
1622	36,9 (0,3)	18,0 (12,5)	0,80 (2,0)	71,7 (9,9)	1,1 (7,6)	0,66 (4,4)	442,4 (9,8)	1,0x10 ⁻³
2131	36,5 (0,2)	21,0 (11,0)	0,79 (1,8)	64,7 (8,1)	1,3 (7,1)	0,66 (4,1)	490,7 (11,4)	7,9x10 ⁻⁴
2819	37,2 (0,2)	23,0 (7,2)	0,78 (1,2)	70,3 (4,8)	1,6 (5,2)	0,67 (3,2)	490,4 (9,9)	4,7x10 ⁻⁴

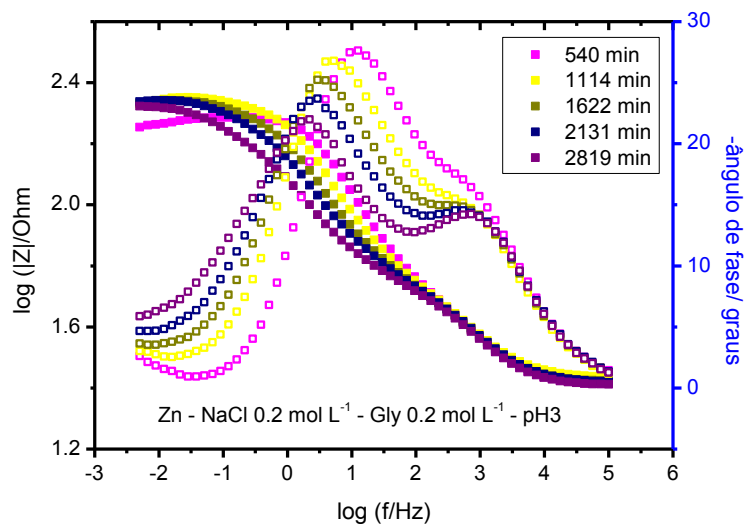
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 61. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 62. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A Tabela 8 mostra os valores ajustados dos componentes do CEE. Os valores de $CPE1-T_{\text{óxido}}$ aumentam ligeiramente com o aumento do tempo de imersão, enquanto os valores de $R_{\text{óxido}}$ diminuem sugerindo que o filme de óxido está sendo modificado, provavelmente aumentando sua porosidade ou

condutividade. Os valores de n_1 também diminuem de 0,8 para 0,7 nas 48 h de experimentos, sugerindo que as propriedades do filme de óxido estão sendo modificadas e que existe uma heterogeneidade na distribuição dessas propriedades ao longo do filme. Os valores de $CPE2-T_{dl}$ também mostram um aumento com valores que se iniciam próximo ao valor para o Zn puro ($\sim 15 \mu F cm^{-2}$) [54] e aumentam até $\sim 3,7 mF cm^{-2}$, o que poderia estar associado a um aumento muito grande da área. Ao mesmo tempo os valores de R_{ct} diminuem até a medida em 189 min e depois aumentam a partir de 337 min para alcançar praticamente o mesmo valor do início do experimento, sugerindo que esse aumento em tempos mais longos se deve à formação de espécies que bloqueiam parcialmente a superfície do eletrodo (camada porosa de óxidos). Os valores de n_2 diminuem a partir de $\sim 0,9$ para ao redor de 0,6 em 337 min e para ao redor de 0,5 a partir de 1622 min, sugerindo que pode estar havendo difusão, provavelmente de íons zinco, oxigênio ou prótons na camada porosa [33].

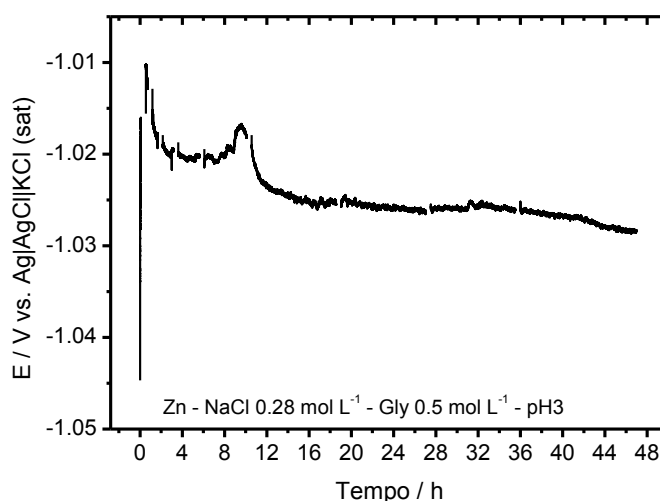
Tabela 8. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de NaCl 0,28 mol L⁻¹+Gly 0,2 mol L⁻¹, em pH 3.

Componente	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE1-T_{\text{óxido}}/10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	$CPE1-P (n_1)$	$R_{\text{óxido}}/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE1-T_{\text{dl}}/10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	$CPE2-P (n_2)$	$R_{\text{ct}}/\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min								
5	25,5 (0,1)	3,9 (4,2)	0,78 (0,5)	61,1 (3,6)	0,14 (7,6)	0,94 (1,0)	282,6 (0,7)	$4,8 \times 10^{-5}$
43	25,4 (0,2)	3,6 (12,1)	0,79 (1,4)	50,3 (9,1)	0,17 (17,5)	0,91 (2,2)	196,4 (2,3)	$1,5 \times 10^{-4}$
102	26,0 (0,1)	6,3 (8,2)	0,74 (1,0)	61,3 (7,8)	0,21 (15,0)	0,89 (2,1)	176,1 (2,1)	$2,2 \times 10^{-5}$
189	26,2 (0,1)	5,4 (12,1)	0,76 (1,5)	36,9 (8,8)	1,1 (8,6)	0,71 (1,6)	190,7 (2,7)	$3,4 \times 10^{-5}$
337	26,8 (0,1)	6,5 (11,5)	0,75 (1,5)	30,1 (7,5)	4,6 (7,1)	0,59 (2,1)	236,9 (4,7)	$3,9 \times 10^{-5}$
540	25,5 (0,2)	8,2 (9,0)	0,73 (1,2)	28,8 (4,4)	8,9 (6,0)	0,59 (2,0)	298,9 (6,7)	$5,4 \times 10^{-5}$
1114	26,99 (0,3)	9,2 (12,7)	0,72 (1,7)	26,9 (5,3)	14,0 (5,1)	0,55 (2,1)	344,2 (7,1)	$1,4 \times 10^{-4}$
1622	26,1 (0,2)	8,8 (10,3)	0,73 (1,4)	26,1 (4,1)	22,0 (4,2)	0,52 (2,1)	376,7 (8,4)	$1,1 \times 10^{-4}$
2131	25,9 (0,3)	9,4 (11,2)	0,72 (1,6)	27,5 (3,9)	26,0 (4,0)	0,53 (2,2)	292,9 (6,9)	$1,9 \times 10^{-4}$
2819	25,4 (0,3)	9,5 (9,7)	0,72 (1,4)	27,3 (3,3)	37,0 (4,4)	0,52 (2,6)	283,5 (9,9)	$1,8 \times 10^{-4}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A *Figura 63* mostra o potencial em circuito aberto obtido para o zinco durante o período de 48 horas antes e após as medições de impedância eletroquímica utilizando a solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina em pH 3. Observa-se que o valor de E_{oc} aumenta bruscamente menos de 30 mV nos minutos iniciais do experimento (20 min); a partir de 1,7 h o potencial se mantém aproximadamente constante em $-1,02 \text{ V}$ até cerca de 10 h, onde se dá um pico de potencial; após o pico de potencial, i.e., 11,4 h o potencial se mantém em $(-1,025 \pm 0,003) \text{ V}$ até o fim do experimento (48 h). Verifica-se que a variação de potencial após algumas horas de imersão é insignificante.

Figura 63. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.

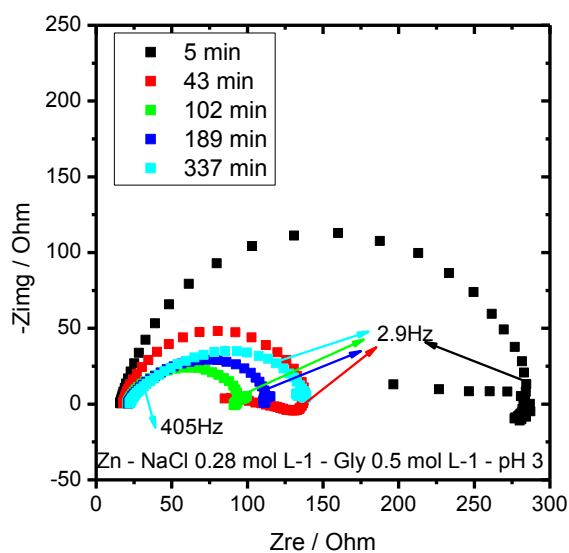


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As *Figuras 64-67* mostram os diagramas de Nyquist e Bode para o sistema de Zn/solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina em pH 3, em diferentes tempos de imersão. As curvas mostram que até 189 min existem pelo menos duas constantes de tempo: uma constante de tempo associada ao arco capacitivo em MF e outra a um processo indutivo em BF. A constante de tempo em MF foi associada à resistência de transferência de carga da oxidação do zinco e redução de hidrogênio, e à capacitância da dupla camada elétrica. Isso poderia indicar que a Gly em alta concentração agiu complexando

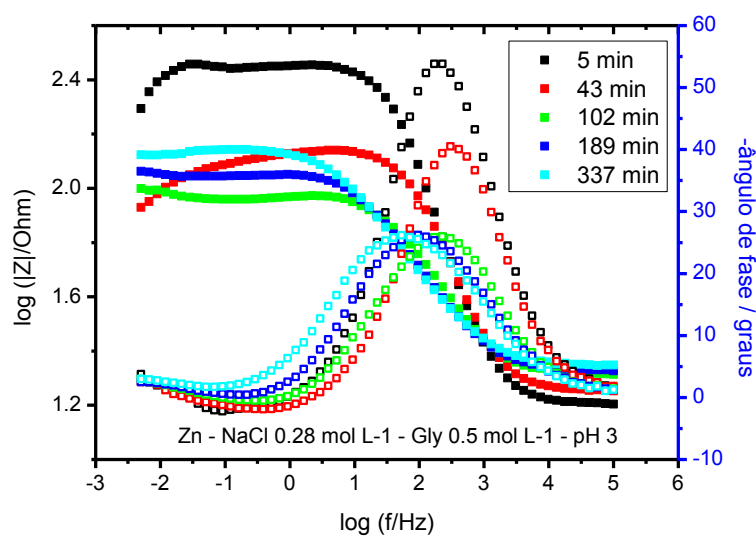
o zinco e dissolvendo imediatamente o óxido de zinco. A constante de tempo em MF se desloca para frequências ligeiramente menores e ângulos de fase mais baixos ($\sim 25^\circ$), e com maior tempo a constante de tempo em MF se desdobra em duas. É difícil saber se já não há duas constantes de tempo em tempos curtos nesta região MF. Com o desdobramento da constante de tempo em MF o sistema apresenta 3 constantes de tempo, sugerindo que aquela em maior frequência estaria associada a algum tipo de filme envolvendo glicina, em função da concentração da Gly no meio e considerando que a Gly pode se adsorver na superfície do eletrodo. Comparativamente às demais concentrações de teste de glicina, neste caso, não foram observadas constantes de tempo em AF em tempos de imersão < 189 min, sugerindo que, neste caso, ou não existem óxidos porosos sobre a superfície ou que este se dissolve rapidamente. Portanto, em tempos superiores há 189 minutos o sistema evolui e passa a exibir pelo menos duas constantes de tempo em MF, sendo $CPE1-T_{filme}$ e R_{filme} relacionados, possivelmente, à formação de camada porosa ou glicina adsorvida sobre a superfície. É notável o efeito da adição de Gly nos digramas de *EIS*. Os termos $CPE2-T_{dl}$ e R_{ct} correspondem ao processo de transferência de carga e à elevada atividade da superfície do zinco. Acima de 540 minutos observa-se uma constante de tempo em BF com ângulos de fase próximos a 45° no início do loop capacitivo, apontando para a existência de difusão num filme, sendo esta provavelmente a de Zn^{2+} da superfície para o bulk [104].

Figura 64. Diagrama de Nyquist do sistema Zn/NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



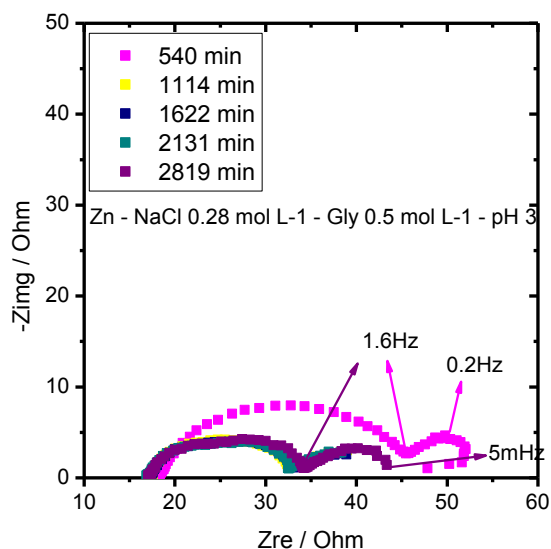
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 65. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



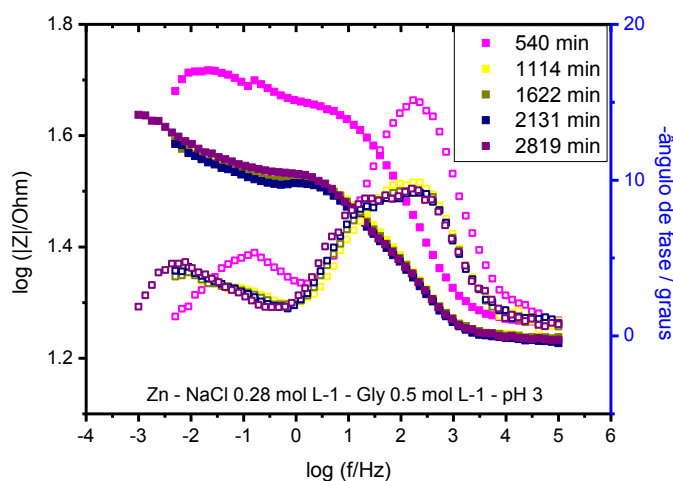
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 66. Diagramas de Nyquist do sistema $\text{Zn}/\text{NaCl } 0,28 \text{ mol L}^{-1} + \text{Gly } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 67. Diagramas de Bode do sistema $\text{Zn}/\text{NaCl } 0,28 \text{ mol L}^{-1} + \text{Gly } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A Tabela 9 mostra os valores dos elementos do circuito equivalente ajustado para o sistema em cada tempo de obtenção das medidas de impedância.

Para o sistema em que foram ajustadas 3 constantes de tempo, o composto de um $CPE1-T_{filme}$ referente a uma possível camada de Gly adsorvida, $CPE2-T_{dl}$ refere-se à dupla camada elétrica e $CPE3-T_{ads}$ relativo a uma camada adsorvida de espécies iônicas do zinco, que mostra grande atividade. A Tabela mostra que até a medida em 189 min os valores de $CPE1-T_{filme}$ aumentaram enquanto os de R_{filme} diminuíram, e os valores de n_1 decresceram de 0,86 para 0,64. A introdução da nova constante de tempo em MF não modificou muito a tendência e os valores de $CPE1-T_{filme}$ e R_{filme} , porém o valor de R_{filme} permaneceu constante após 1114 min de imersão e manteve os valores de n_1 entre 0,7 e 0,8, indicando uma distribuição heterogênea de capacitâncias na superfície do eletrodo. Em tempos ≥ 1114 min os valores de $CPE2-T_{dl}$, R_{ct} e n_2 permaneceram praticamente constantes, com R_{ct} da ordem de $7 \Omega \text{ cm}^2$ e $n_2 \approx 0,75$. Quando foi incluída no ajuste a constante de tempo em mais baixa frequência, tempos ≥ 1114 min, obteve-se valores de $CPE3-T_{ads}$ muito altos para resistências da ordem de $5-10 \Omega \text{ cm}^2$ e n_3 da ordem de 0,6. Embora essa constante de tempo tenha sido observada, os valores de $CPE3-T_{ads}$ são de difícil compreensão.

Tabela 9. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de NaCl 0,28 mol L⁻¹+Gly 0,5 mol L⁻¹, em pH 3.

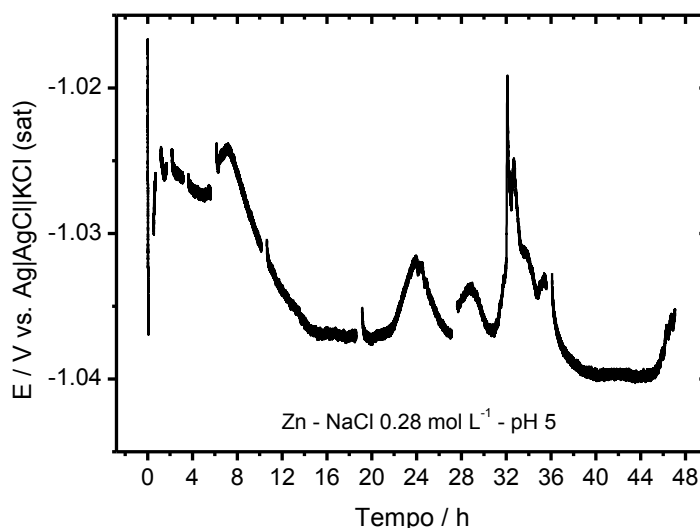
Componente	$R_s/\Omega\text{ cm}^2$	$CPE1-T_{filme}/10^{-5}\text{ S cm}^{-2}\text{ s}^n$	n_1	$R1/\Omega\text{ cm}^2$	$CPE2-T_{d1}/10^{-4}\text{ S cm}^{-2}\text{ s}^n$	n_2	$R_{ct}/\Omega\text{ cm}^2$	$CPE3-T_{ads}/\text{S cm}^{-2}\text{ s}^n$	n_3	$R_{ads}/\Omega\text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min											
5	16,1 (0,2)	2,9 (1,1)	0,86 (0,2)	258,7 (0,9)							$3,9 \times 10^{-4}$
43	17,8 (0,1)	3,7 (1,0)	0,83 (0,2)	112,2 (0,4)							$1,9 \times 10^{-4}$
102	20,2 (0,3)	19 (3,1)	0,69 (0,6)	72,9 (1,5)							$8,1 \times 10^{-4}$
189	20,7 (0,3)	37 (2,8)	0,64 (0,6)	95,9 (1,3)							$5,3 \times 10^{-4}$
337	22,0 (0,2)	17 (14,4)	0,73 (2,0)	40,7 (12,5)	5,2 (4,7)	0,65 (2,7)	82,9 (6,6)				$1,8 \times 10^{-4}$
540	20,5 (0,2)	83 (11,3)	0,78 (1,4)	47,8 (9,2)	4,4 (11,2)	0,73 (5,6)	15,5 (30,1)				$1,9 \times 10^{-4}$
1114	17,3 (0,2)	23 (13,6)	0,84 (1,9)	8,2 (5,3)	36 (4,2)	0,71 (2,3)	7,8 (5,8)				$3,8 \times 10^{-5}$
1114*	17,3 (0,2)	36 (13,8)	0,81 (2,1)	9,4 (5,1)	28 (7,0)	0,79 (3,5)	6,3 (7,9)	0,5 (4,6)	0,79 (5,9)	5,2 (12,3)	$7,2 \times 10^{-5}$
1622	17,3 (0,1)	28 (8,8)	0,82 (1,2)	8,5 (3,2)	38 (3,2)	0,74 (1,7)	7,8 (3,6)				$4,3 \times 10^{-5}$
1622*	17,2 (17,2)	48 (12,7)	0,76 (1,9)	10,5 (4,4)	24 (12,8)	0,91 (4,8)	5,2 (9,6)	0,6 (7,9)	0,63 (5,6)	10,9 (9,1)	$3,6 \times 10^{-4}$
2131	17,1 (0,1)	36 (8,8)	0,79 (1,3)	9,1 (2,9)	39 (3,7)	0,78 (1,9)	7,2 (3,9)				$5,7 \times 10^{-5}$
2131*	16,9 (0,2)	59 (12,5)	0,73 (2,0)	10,8 (4,1)	24 (12,9)	0,96 (9,3)	4,9 (7,7)	0,6 (4,9)	0,62 (4,9)	10,1 (7,7)	$4,3 \times 10^{-4}$
2819	17,2 (0,2)	38 (11,1)	0,79 (1,7)	9,2 (3,7)	42 (4,2)	0,77 (2,3)	8,4 (4,3)				$9,1 \times 10^{-5}$
2819*	17,1 (0,1)	55 (9,7)	0,74 (1,5)	10,5 (3,3)	31 (7,3)	0,88 (3,1)	6,6 (5,6)	0,7 (6,6)	0,6 (4,0)	12,3 (7,1)	$2,0 \times 10^{-4}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

5.7.2 EIS para o Zn em solução de cloreto pH 5

A *Figura 68* mostra as curvas de potencial em circuito aberto para o zinco em solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 no período entre as medições de impedância eletroquímica. O gráfico da *Figura 68* mostra um comportamento com algumas instabilidades durante o período de medição que provavelmente está relacionado à formação de pites, porém no período entre as medidas de impedância eletroquímica observam-se que as variações de potencial não ultrapassam 5 mV.

Figura 68. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.

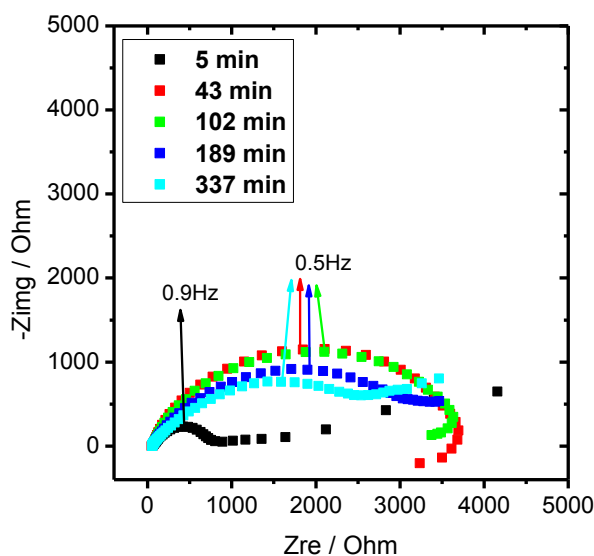


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As *Figuras 69-72* mostram os diagramas de impedância nas representações de Nyquist e Bode do sistema zinco/ solução em NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 registradas durante o período de 48 horas. Observa-se que em todos os períodos existem pelo menos duas constantes de tempo, sendo que com 189 minutos de imersão só foi possível ajustar uma única constante. As medidas que se percorreram durante o período de 0 a 102 minutos apresentaram características indutivas relacionadas ao processo da dissolução

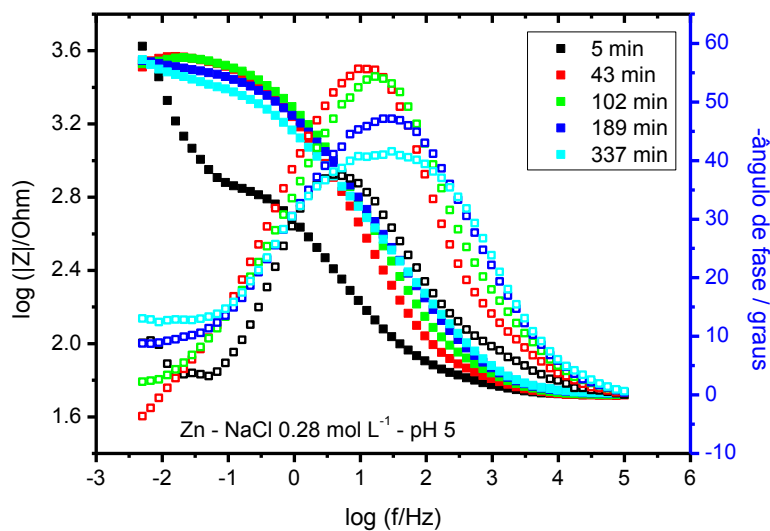
de Zn com relaxação de espécies adsorvidas, porém com o passar do tempo esse comportamento desaparece e revela um comportamento em BF semelhante a um processo de difusão. As duas constantes de tempo do sistema mostram-se sobrepostas em regiões de media frequência nos períodos iniciais de imersão (0-337 min) e apresentam-se separadas após 540 minutos de imersão. A constante de tempo em frequências mais altas foi atribuída a uma camada porosa superficial, que provavelmente é composta por óxidos inicialmente e após certo período mostra hidroxicloretos em sua composição. Em frequências médias observa-se a constante de tempo relativa à capacitância da dupla camada elétrica e R_{ct} . O interessante é observar que há uma mudança nas curvas de EIS nas medições feitas em 337 e 540 min, intervalo de tempo onde se supõe que ocorrem as mudanças com domínio de óxido para o domínio dos hidroxicloretos ou hidróxidos na superfície do eletrodo.

Figura 69. Diagramas de Nyquist do eletrodo de Zn/solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



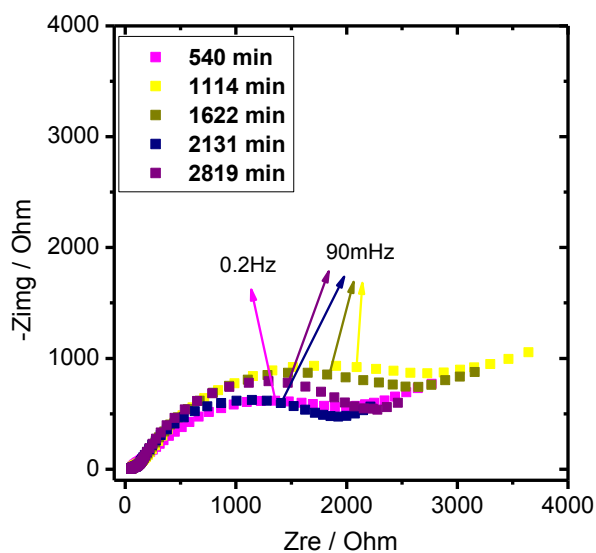
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 70. Diagramas de Bode para o sistema Zn/solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



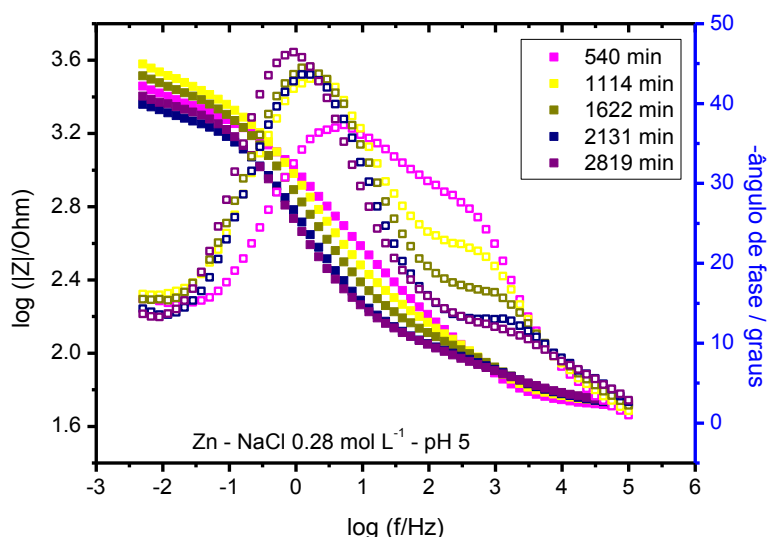
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 71. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 72. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A Tabela 10 mostra os valores das componentes elétricas ajustadas ao CEE. A primeira constante de tempo observada em frequências próximas a 100 Hz foi atribuída a uma superfície porosa, que inicialmente é composta por óxidos nativos, e com o passar do tempo tende a formar hidroxicloretos, que exibem densidades diferentes ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $d=3,2 \text{ g cm}^{-3}$ e ZnO $d=5,6 \text{ g cm}^{-3}$). Os valores de $CPE1-T_{\text{óxido}}$ têm valores que oscilam entre $(4-11) \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$ até 189 min e depois aumentam com o tempo de imersão. Propõe-se que esse aumento esteja relacionado com a formação da camada de hidroxicloretos, uma vez que os diagramas de EIS geralmente se modificam a partir desse tempo de imersão. Os baixos valores de $R_{\text{camada porosa}}$ referentes à resistência de poro revelam que existe uma grande interconexão da solução com o substrato, ou seja, poros grandes ou regiões não passivadas. A segunda constante de tempo que aparece em MF (ca. 1 Hz) é referente à região da dupla camada elétrica e resistência à transferência de carga, e mostra que os valores de $CPE2-T_{dl}$ tendem a aumentar até ca. 337 minutos, mantendo-se aproximadamente constante após este período. Os valores de R_{ct} são aproximadamente constantes, ao redor de $3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ a partir de 43 min. Os

valores mais elevados de resistência sugerem que houve a formação de uma camada menos condutora na superfície do eletrodo, provavelmente, óxidos e hidroxidretos. As regiões de mais baixa frequência que exibem uma constante de tempo que se assemelha aos processos de transporte de massa são de difícil compreensão, uma vez que não mostram ângulos de 45° ou $22,5^\circ$ [104] e o baixo número de pontos nesta região dificultam o tratamento dos dados.

Nesse sistema foram observados que as transformadas de Kramers-Kroning não mostraram bons valores de χ^2 no ajuste do diagrama de EIS em todo o intervalo de frequências, porém de modo semelhante às medidas realizadas em pH 3, o circuito de Voight proposto por Orazem ajusta-se ao diagrama de EIS em praticamente todo o intervalo de frequência. De certo modo isso dificulta as interpretações em baixas frequências uma vez que nestas regiões os testes de causalidade não se mostraram bons.

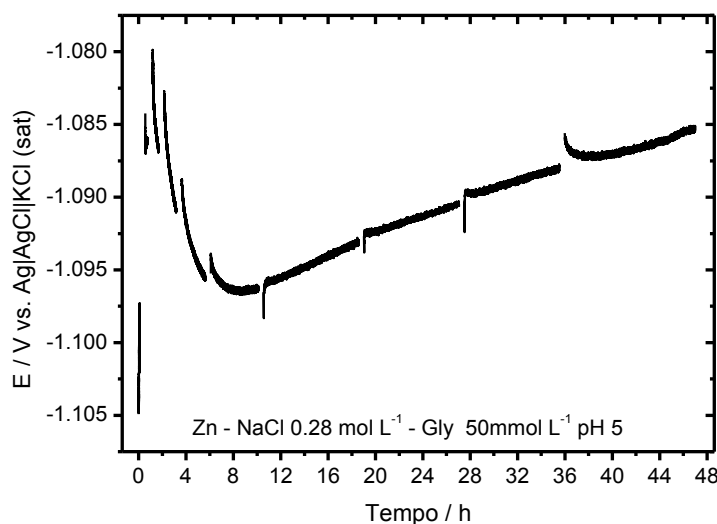
Tabela 10. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de NaCl 0,28 mol L⁻¹ em pH 5.

Componente	$R_s/$ $\Omega \text{ cm}^2$	$CPE1-$ $T_{\text{óxido}}/10^{-5}$ $S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R1/$ $\Omega \text{ cm}^2$	$CPE2-$ $T_{dl}/10^{-4}$ $S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_{ct}/$ $\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min								
5	52,2 (0,1)	4,1 (14,7)	0,84 (1,7)	17,8 (5,1)	4,7 (2,0)	0,63 (0,3)	896,3 (1,6)	4,4e-4
43	51,1 (0,3)	11 (0,9)	0,68 (0,4)	98,9 (5,5)	0,07 (3,5)	x	3554 (0,9)	4,7e-3
102	51,4 (0,2)	8,2 (1,8)	0,69 (0,3)	191,7 (6,5)	0,04 (13,8)	x	3092 (2,3)	8,5e-5
189	50,9 (0,5)	11 (1,1)	0,64 (0,3)	3231 (0,9)	Não ajustada	Não ajustada	Não ajustada	7,4e-4
337	52,8 (0,3)	3,5 (10,5)	0,75 (1,4)	193,1 (13,0)	1,6 (1,8)	0,51 (0,8)	3034 (1,6)	1,3e-4
540	51,6 (0,5)	3,7 (12,2)	0,74 (1,7)	129,6 (7,2)	2,6 (2,0)	0,56 (0,7)	2453 (1,6)	2,5e-4
1114	52,9 (0,5)	6,0 (10,5)	0,67 (1,7)	129,2 (4,3)	2,5 (2,8)	0,66 (0,7)	3205 (1,0)	2,4e-4
1622	52,2 (0,6)	11 (10,8)	0,59 (1,9)	111 (4,4)	2,6 (4,5)	0,71 (0,9)	2951 (0,8)	1,5e-4
2131	50,2 (0,6)	15 (11,4)	0,55 (2,2)	80,9 (3,8)	3,3 (4,4)	0,73 (0,9)	2115 (1,0)	1,5e-4
2819	52,4 (1,3)	21 (21,1)	0,56 (4,3)	93,1 (8,2)	3,5 (10,1)	0,75 (2,3)	2752 (3,7)	8,8e-4

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014. x=ajustou com um capacitor.

A Figura 73 mostra as curvas em potencial de circuito aberto para o sistema zinco/solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 no período entre as medições de impedância eletroquímica. O gráfico da *Figura 73* mostra um potencial estável após cerca de 4 horas com variação de 5 mV até o final da medida. O potencial permanece estacionário em $(-1,090 \pm 0,005) \text{ V}$ acima de 4 horas de medição, mostrando que as medidas de impedância eletroquímica podem ser efetuadas. Em períodos abaixo de 4 horas observa-se que o potencial não exibe grande variação com exceção da primeira medida de impedância, onde houve uma variação de potencial em circuito aberto de ca. 10 mV entre o início e final da medida de EIS. No entanto, ainda pode-se considerar a primeira medida de impedância (5 min) plausível até médias frequências ($\approx 20 \text{ Hz}$) onde o tempo das medições é bastante pequeno ($\approx 3 \text{ min}$).

Figura 73. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.



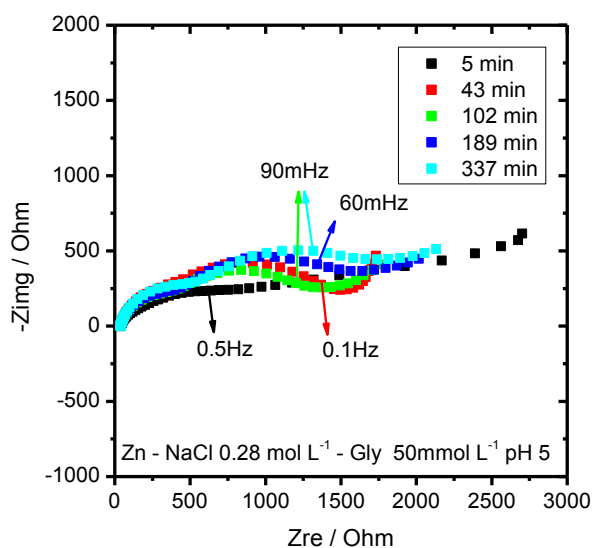
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As Figuras 74-77 das medidas de impedância eletroquímica registradas no período de 48 horas para o sistema zinco/solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. As curvas apresentadas nas figuras 74-77

mostram um comportamento diferente das apresentadas nas *Figuras 69-72*, uma vez que não são observados arcos indutivos relativos à relaxação de espécies adsorvidas no intervalo de frequência estudado. Isso mostra que a adição da glicina ao meio provavelmente estabiliza o óxido superficial devido à sua adsorção sobre o mesmo. Alguns trabalhos mostram estudos computacionais da adsorção da glicina sobre ZnO [76], e nesta condição de pH a formação de óxido é favorecida. Futuramente serão realizados estudos da adição de glicina em solução com pH 7, o que ajudará a comprovar esse fenômeno da adsorção sobre óxidos.

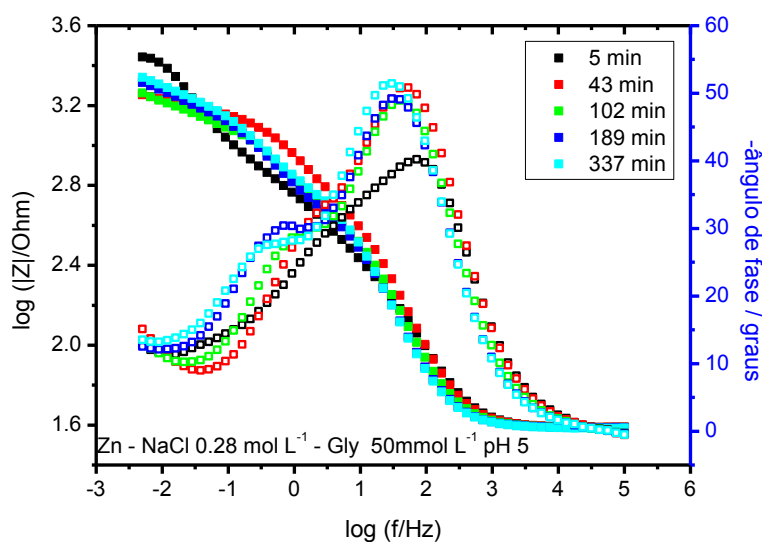
As curvas de impedância mostram a existência de pelo menos duas constantes de tempo em todos os períodos de medições. A primeira constante de tempo, ao redor de 30 Hz, relaciona-se, possivelmente, a um filme poroso superficial e a segunda em ca. 1 Hz relativo à capacitância da dupla camada elétrica e à resistência à transferência de carga, R_{ct} . Uma terceira constante de tempo pode ser observada em regiões de mais baixas frequências, e aparentemente está relacionada a um processo difusional da solução.

Figura 74. Diagramas de Nyquist complexo do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L⁻¹ + Gly 0,05 mol L⁻¹ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



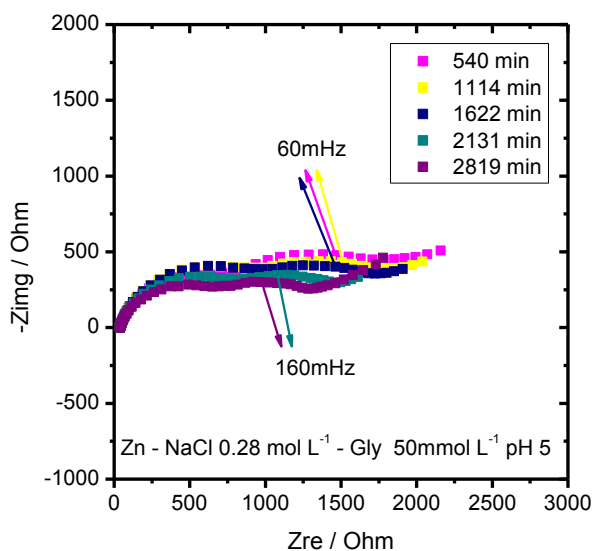
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 75. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



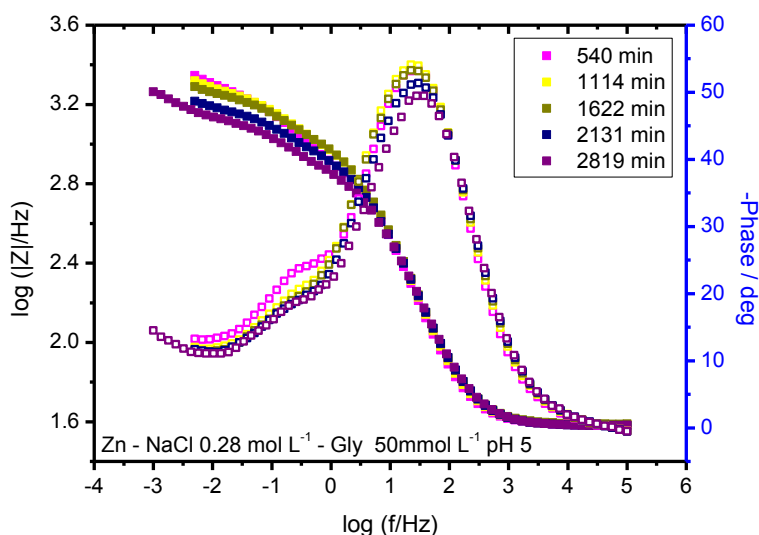
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 76. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 77. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L⁻¹ + Gly 0,05 mol L⁻¹ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A Tabela 11 mostra os valores das componentes elétricas ajustadas aos sistemas pela teoria dos CEE. A primeira constante de tempo mostra valores de $CPE1-T_{\text{óxido}}$ da ordem de $10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^n$ que apresentam uma tendência à aumento com o tempo, sugerindo que a camada superficial de óxidos ou hidroxidos exibe uma ligeira modificação em suas propriedades com o tempo. Os valores de n_1 ficam praticamente constantes em 0,85 indicando que a alteração nas características do filme devem ser pequenas. A resistência elétrica dessa camada, $R_{\text{óxido}}$ um filme mais ou menos poroso, mostra um ligeiro aumento até 1114 minutos, diminuindo posteriormente, o que pode ser atribuída a uma maior porosidade ou dissolução parcial dessa camada. A segunda constante de tempo está associada à dupla camada elétrica e à resistência de transferência de carga, sendo que os valores de $CPE2-T_{dl}$ aumentam até 337 min e depois permanecem constantes (maior valor) a partir de 1114 min. O aumento nos tempos iniciais pode estar relacionado ao aumento da área ativa, mudanças na camada de óxidos; depois se estabiliza com uma camada de hidróxidos. R_{ct} também mostra um aumento em todo o tempo de imersão, sendo ligeiramente maior a partir de 1114 min, sugerindo

um maior impedimento ao processo de transferência de carga, provavelmente devido à camada de hidróxidos que deve ser formada nesta condição, além da variação da área do eletrodo. Os valores de n_2 mostram uma diminuição com o passar do tempo de aproximadamente 0,7 para 0,5 indicando que o sistema evolui para uma característica de difusão em tempos mais longos.

Os valores mostrados nas *Tabelas 10 e 11* mostram que a adição de glicina influencia no sistema aumentando a resistência relativa à camada porosa, que possivelmente está relacionada à adsorção de glicina sobre a mesma. Outro fator que pode ser observado é a diminuição da resistência à transferência de carga e o aumento dos valores relacionados à capacitância da dupla camada elétrica que indicam que a glicina facilita a dissolução do zinco.

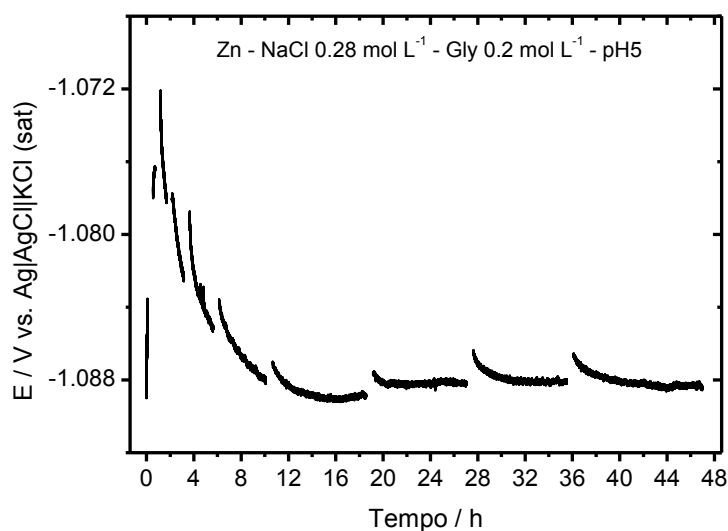
Tabela 11. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de NaCl 0,28 mol L⁻¹+Gly 0,05 mol L⁻¹, em pH 5.

Componente	$R_{sl}/\Omega\text{ cm}^2$	$CPE1-T_{\text{óxido}}/10^{-5}\text{ S cm}^{-2}\text{ s}^n$	n_1	$R_{\text{óxido}}/\Omega\text{ cm}^2$	$CPE2-T_{dl}/10^{-4}\text{ S cm}^{-2}\text{ s}^n$	n_2	$R_{ct}/\Omega\text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min								
5	38,5 (0,1)	4,5 (3,5)	0,85 (0,5)	171,5 (4,4)	5,4 (1,9)	0,53 (1,9)	889,4 (3,0)	$1,0 \times 10^{-4}$
43	38,7 (0,1)	4,9 (1,3)	0,85 (0,2)	526,6 (1,4)	3,4 (1,1)	0,72 (1,1)	995,1 (1,3)	$1,2 \times 10^{-4}$
102	38,6 (0,1)	6,3 (1,6)	0,85 (0,3)	462 (1,3)	5,9 (1,2)	0,74 (1,3)	924,1 (1,8)	$2,2 \times 10^{-4}$
189	38,6 (0,1)	7,5 (1,6)	0,85 (0,3)	476,6 (1,4)	7,4 (1,2)	0,73 (1,5)	1263 (2,6)	$3,1 \times 10^{-4}$
337	38,4 (0,1)	7,7 (1,1)	0,84 (0,2)	593 (1,1)	8,8 (1,0)	0,71 (1,5)	1455 (2,8)	$1,7 \times 10^{-4}$
540	38,3 (0,1)	8,1 (0,8)	0,84 (0,2)	773,8 (0,9)	1,1 (1,1)	0,69 (1,8)	1408 (3,3)	$1,4 \times 10^{-4}$
1114	38,3 (0,1)	8,5 (0,8)	0,82 (0,2)	950,2 (1,1)	14 (1,7)	0,62 (3,3)	1460 (6,6)	$1,2 \times 10^{-4}$
1622	38,6 (0,1)	8,7 (1,0)	0,81 (0,2)	934,9 (1,8)	16 (2,2)	0,53 (5,7)	1956 (14,6)	$1,5 \times 10^{-4}$
2131	37,9 (0,1)	9,0 (0,6)	0,81 (0,1)	778,1 (4,1)	18 (2,1)	0,5 (X)	2701 (9,4)	$2,6 \times 10^{-4}$
2819	37,9 (0,3)	8,5 (2,2)	0,81 (0,4)	631,6 (4,4)	18 (2,7)	0,5 (X)	1871 (6,9)	$2,1 \times 10^{-4}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A *Figura 78* mostra as curvas de potencial em circuito aberto obtidas no intervalo entre as medidas de impedância eletroquímica no período de 48 horas para o sistema zinco/solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de Glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. As curvas apresentadas na *Figura 78* mostram somente pequenas variações de potencial em circuito aberto entre as medidas de impedância e também se observa que ao final da medida de EIS o potencial retorna rapidamente ao valor do início da medida de EIS. A maior variação de potencial do sistema ocorre nas primeiras 2 horas, mostrando até mesmo um aumento de E_{oc} . Acima deste tempo o potencial tende a diminuir até por volta de 8 horas, e em seguida exibe um potencial estável até 48 horas de imersão. Neste período de 40 horas o potencial se encontra estável em $-1,088 \pm 0,002 \text{ V}$.

Figura 78. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.

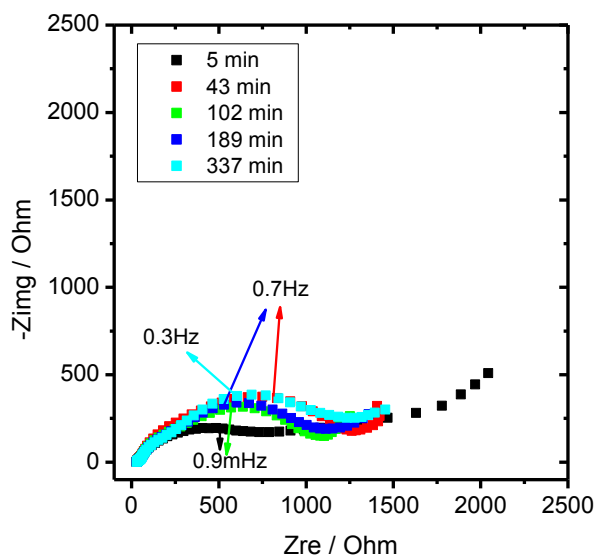


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As *Figuras 79-82* mostram os diagramas de Nyquist e Bode para as medidas de impedância registradas em períodos de até 48 horas para o sistema Zn/solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de glicina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em

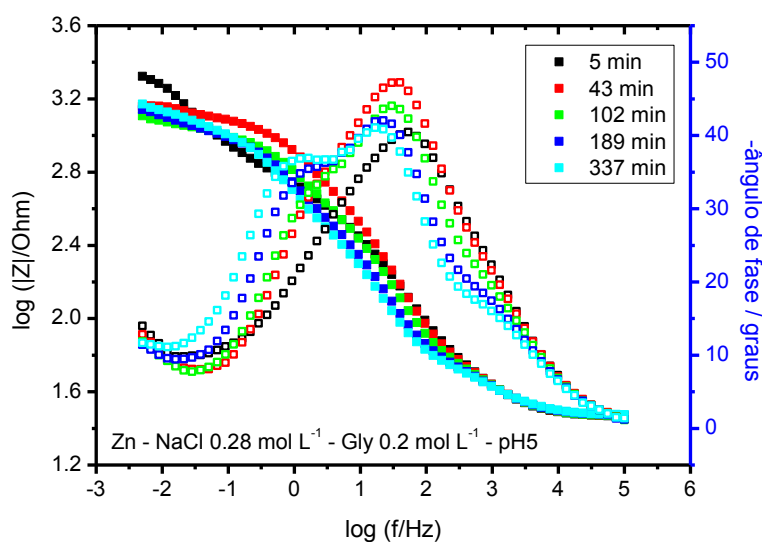
pH 5. Os diagramas apresentados nas *Figuras 79 e 80* mostram uma constante de tempo em MF para a medida em 5 minutos, e pelo menos 3 constantes de tempo em AF, MF e BF no restante do período de imersão. A característica de um processo de difusão em mais baixa frequência também pode ser observada, mas como nas demais medidas em pH 5, em meio com eletrólito são de difícil análise. A constante de tempo em AF estaria relacionada a uma camada de glicina adsorvida sobre a superfície do óxido de zinco. Em regiões de frequências próximas a 30 Hz observa-se uma constante de tempo referente à camada de óxidos e em frequências menores, ao redor de 1 Hz, observa-se a constante de tempo relativa ao processo de transferência de carga e dupla camada elétrica.

Figura 79. Diagrama de Nyquist do sistema $Zn/NaCl\ 0,28\ mol\ L^{-1} + Gly\ 0,2\ mol\ L^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



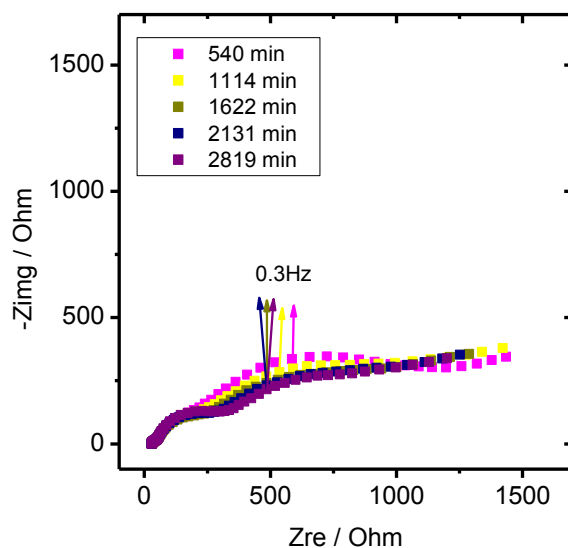
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 80. Diagramas de Bode do sistema $\text{Zn}/\text{NaCl } 0,28 \text{ mol L}^{-1} + \text{Gly } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



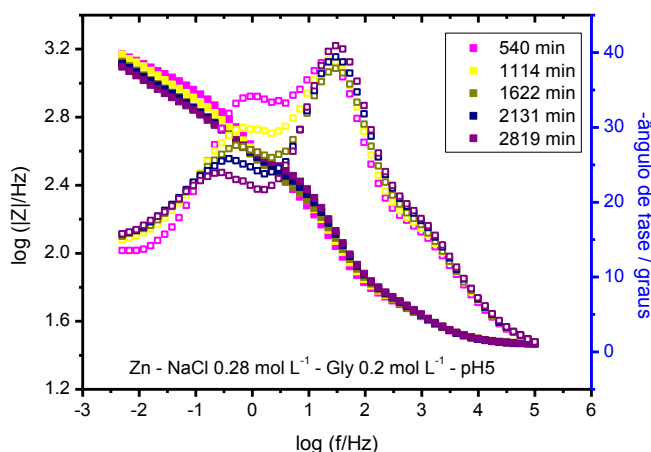
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 81. Diagramas de Nyquist do sistema $\text{Zn}/\text{NaCl } 0,28 \text{ mol L}^{-1} + \text{Gly } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 82. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl 0,28 mol L⁻¹ + Gly 0,2 mol L⁻¹ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.

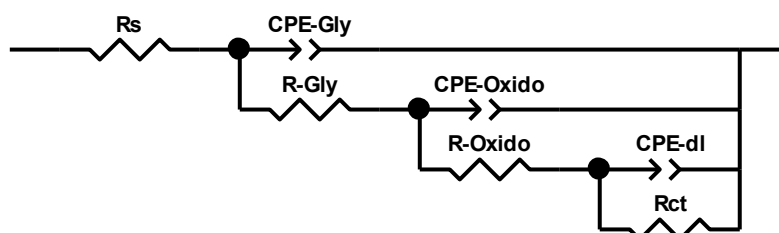


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A Tabela 12 mostra os valores ajustados para os componentes elétricos pela teoria dos CEE para o sistema Zn/Solução de NaCl 0,28 mol L⁻¹ + Gly 0,2 mol L⁻¹ em pH 5.

A primeira medida de impedância registrada após 5 min de imersão mostra até ca. 1 Hz pelo menos duas constantes de tempo, sendo uma em AF, e outra em MF que não foi possível de ser ajustada. As medidas no período de 43 a 2819 minutos mostraram pelo menos três constantes de tempo. O CEE utilizado para os casos em que são analisadas 3 constantes de tempo é representado na Figura 83.

Figura 83. Circuito equivalente proposto para os ajustes realizados utilizando três constantes de tempo



Uma primeira constante de tempo aparece em AF (ca. 1 kHz) com valores de $CPE1-T_{Gly}$, n_1 e R_{Gly} que praticamente não variam durante as 48 horas de imersão, mostrando que existe uma camada superficial que não exhibe

grandes mudanças com o tempo. Essa camada poderia ser uma camada de glicina adsorvida sobre o óxido de zinco [76]. Os valores de $CPE1-T_{Gly}$ são da ordem de $8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$ com valores de n_1 de 0,7 indicando uma camada com propriedades bastante heterogêneas. Os valores de R_{Gly} são aproximadamente constantes e da ordem de $50 \Omega \text{ cm}^2$.

A segunda constante de tempo que aparece em MF apresenta comportamento semelhante à do sistema com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina em pH 5, sugerindo ser devida a uma camada porosa de óxido nativo sobre a superfície do Zn. Os valores de $CPE2-T_{\text{óxido}}$ e n_2 apresentam uma pequena variação com valores próximos de $5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$ e 0,93 respectivamente. Os valores de $R_{\text{óxido}}$ mostram uma diminuição de 0,50 para $0,22 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ entre 43 e 1114 min e em seguida aumenta ligeiramente até $0,27 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ até o final do experimento.

A terceira constante de tempo foi atribuída ao processo de transferência de carga e a dupla camada elétrica. Os valores de $CPE3-T_{dl}$ aumentam de $3,6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$ em 43 min para $8,9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$ em 540 min, e em seguida diminuem para $0,2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$ mantendo-se ao redor desse valor no restante do tempo de imersão. Os valores de n_3 são da ordem de 0,65 para todo intervalo de tempo, sugerindo uma distribuição bastante heterógena de capacitâncias. Já os valores de R_{ct} aumentam ligeiramente até 337 minutos ($0,88$ a $1,32 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) e para tempos maiores oscilam entre $1,2$ e $1,4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Isso indica que após o período de 337 minutos existe menor dificuldade de oxidação do zinco do que na concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly, sugerindo que a adsorção da Gly (constante de tempo em 1 kHz), praticamente ausente na solução mais diluída, e o processo de complexação do Zn se alteram bastante com o aumento da concentração de glicina no meio.

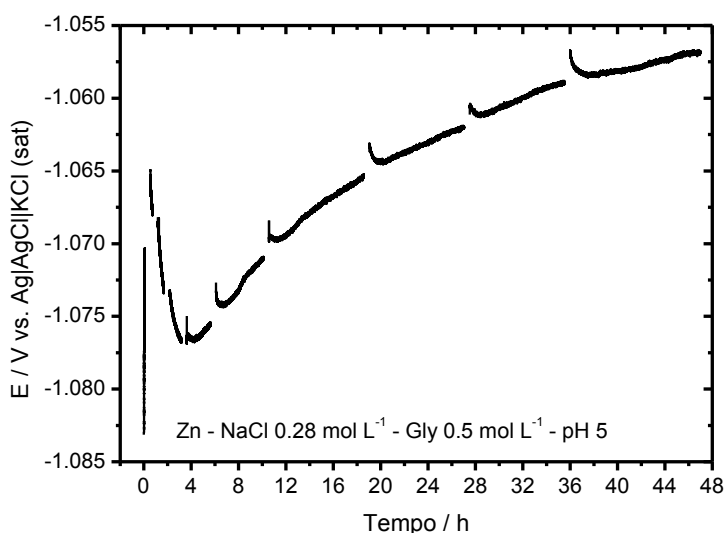
Tabela 12. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de NaCl 0,28 mol L⁻¹+Gly 0,2 mol L⁻¹, em pH 5.

Componente	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE1-T_{Gly}/10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{Gly}/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE2-T_{\text{óxido}}/10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_{\text{óxido}}/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE3-T_{dl}/10^{-3} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_3	$R_{ct}/\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min											
5	28,0 (0,6)	24 (2,0)	0,60 (0,5)	733,9 (1,5)							1,1e-3
43	28,9 (0,3)	6,1 (9,1)	0,73 (1,3)	72,9 (7,5)	21 (15,1)	0,91 (1,9)	495,9 (4,5)	36 (5,9)	0,70 (4,9)	882 (8,8)	5,5e-5
102	28,9 (0,2)	7,8 (9,5)	0,72 (1,3)	61,8 (5,0)	27 (13,1)	0,94 (1,8)	342,3 (4,7)	53 (6,9)	0,67 (5,2)	1027 (12,0)	6,4e-5
189	29,2 (0,4)	8,7 (11,0)	0,71 (1,6)	50,5 (5,5)	45 (13,0)	0,93 (1,9)	283,7 (5,6)	63 (4,7)	0,66 (4,3)	1261 (10,3)	2,3e-4
337	29,3 (0,3)	10 (12,9)	0,69 (1,9)	46,5 (5,5)	53 (12,6)	0,94 (1,9)	257,5 (4,8)	66 (2,9)	0,68 (2,8)	1340 (6,4)	1,4e-4
540	29,0 (0,3)	10 (14,1)	0,69 (2,1)	44,9 (5,8)	52 (13,1)	0,95 (1,9)	215,4 (4,3)	89 (4,3)	0,66 (2,6)	1242 (5,9)	1,6e-4
1114	29,0 (0,3)	9,5 (13,6)	0,69 (1,9)	46,9 (5,7)	43 (12,5)	0,96 (1,8)	219,1 (3,8)	1,2 (2,6)	0,62 (3,2)	1326 (9,4)	1,5e-4
1622	28,9 (0,2)	9,4 (10,9)	0,70 (1,5)	47,7 (4,9)	45 (0,9)	0,93 (1,5)	219,1 (2,5)	1,5 (2,8)	0,64 (3,1)	1246 (11,6)	8,6e-5
2131	28,9 (0,3)	7,9 (12,2)	0,71 (1,7)	48,1 (5,4)	44 (10,5)	0,93 (1,5)	247,2 (2,2)	1,8 (2,6)	0,64 (3,2)	1247 (12,3)	1,1e-4
2819	28,9 (0,2)	7,4 (10,3)	0,71 (1,4)	49,8 (4,6)	37 (8,9)	0,95 (1,2)	274,0 (1,7)	2,1 (2,6)	0,65 (3,3)	1397 (15,3)	9,1e-5

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A *Figura 84* mostra as curvas de potencial de circuito aberto obtidas no intervalo entre as medidas de impedância eletroquímica no período de 48 horas para o sistema Zn/Solução NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. A curva da *Figura 84* mostra que os valores de E_{oc} aumentam com o tempo da ordem de $20 \text{ mV}/48 \text{ h}$. As diferenças de potencial entre o início e final de cada medida de EIS são insignificantes, viabilizando assim a condição de estado estacionário do sistema.

Figura 84. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.



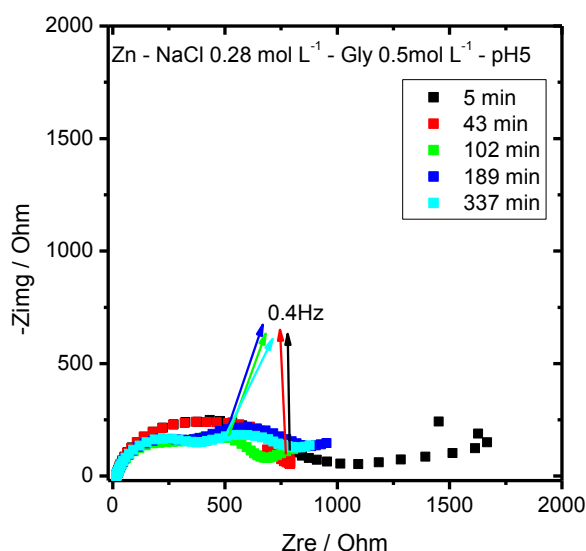
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As *Figuras 85-88* mostram as representações de Nyquist e Bode para as medidas de impedância realizadas durante 48 horas para o sistema de Zn/solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de glicina $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5.

As curvas apresentadas nas *Figuras 85-88* mostram que com exceção da medida realizada em 5 minutos de imersão todas apresentam pelo menos duas constantes de tempo, sendo uma ao redor de 100 Hz e outra ao redor de 0,3 Hz. É provável que a constante de tempo em 100 Hz seja devida a um filme que tem Gly e óxido de zinco, ou seja, a Gly adsorvida deslocou a resposta do

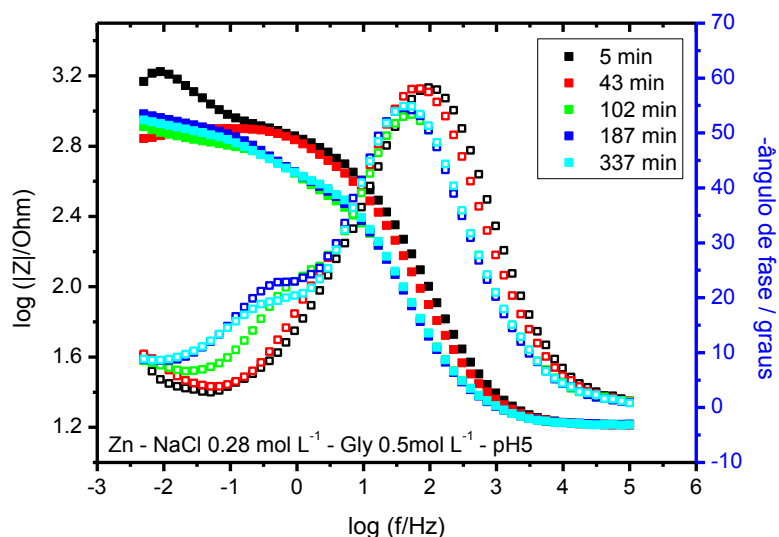
óxido para uma frequência ligeiramente maior e a da Gly ficou sobreposta à do óxido. Isso levou a um ligeiro aumento no máximo do ângulo de fase em relação ao obtido em solução com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly. Assim, a constante de tempo relativa ao processo de transferência de carga foi deslocada para frequências menores, ao redor de $0,3 \text{ Hz}$. Também não foi observada a componente indutiva, de igual forma que nos demais sistemas com Gly. Na Figura 85 um pequeno sinal que corresponderia a uma constante de tempo ao redor de 10^5 Hz , porém ela não foi considerada no ajuste dos diagramas devido à baixa intensidade do sinal. Este sinal parece não estar presente nos diagramas obtidos para tempos de imersão superiores a 337 min. Assim, os diagramas de EIS obtidos em solução contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly e pH 5 foram ajustados com duas constantes de tempo.

Figura 85. Diagrama de Nyquist do sistema Zn/NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



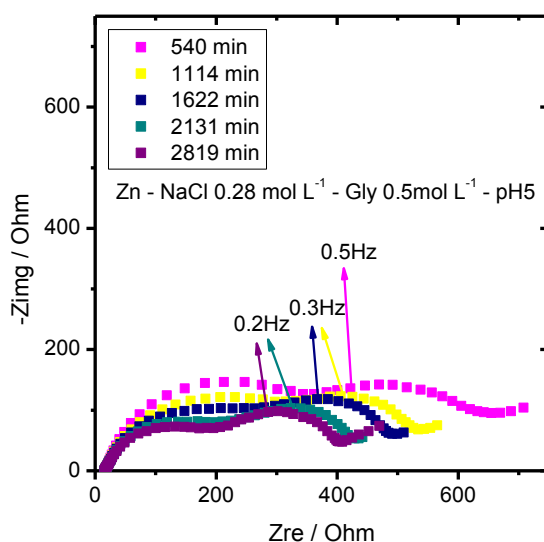
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 86. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



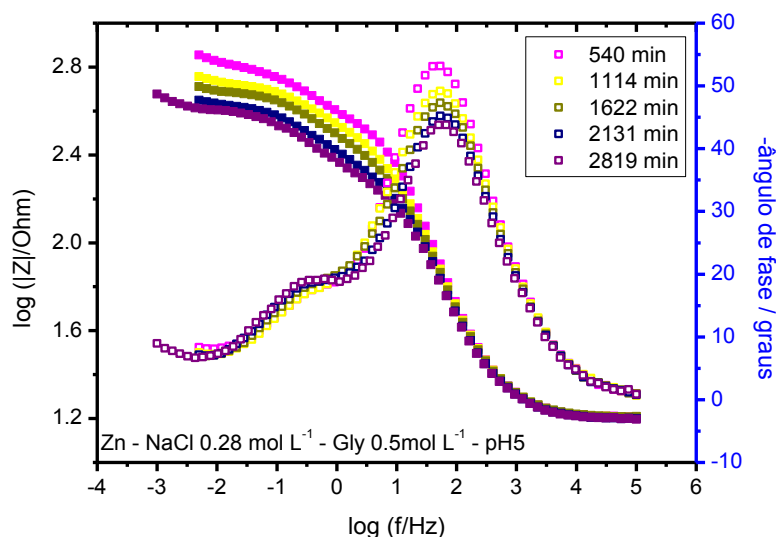
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 87. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 88. Diagramas de Bode do sistema Zn/NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A Tabela 13 mostra os valores das componentes elétricas ajustadas para as curvas a partir da teoria do CEE.

A constante de tempo ao redor de 100 Hz relativa a uma superfície porosa de ZnO com Gly adsorvida mostra valores de $CPE1-T_{filme}$ da ordem de $10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$ que são ligeiramente crescentes com o tempo e valores de R_{filme} que mostram uma tendência à diminuição com o passar do tempo. Isso revela que a camada de óxido/Gly superficial pode estar se modificando com uma diminuição da resistência do filme protetor da superfície do zinco à medida que aumenta o tempo de imersão, o que pode ocorrer considerando que a Gly pode complexar os íons Zn^{2+} .

Em frequências menores (0,3 Hz) observa-se a constante de tempo relacionada à capacitância da dupla camada elétrica e à resistência de transferência de carga, R_{ct} . A componente $CPE2-T_{dl}$ mostra aumento com o tempo que sugere o aumento da área superficial de Zn. A resistência à transferência de carga mostra valores que aumentam no período de 43 a 189 minutos para diminuir em seguida até 540 minutos de imersão. Entre 1114 e 1622 min R_{ct} permanece ao redor de $0,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ e diminui até o final do

período de imersão. Desde o início ao final dos experimentos os limites da resistência R_{ct} estão entre 0,2 e 0,5 0,5 $k\Omega\text{ cm}^2$. Essas variações podem estar relacionadas ao incremento de Gly ao filme nos tempos iniciais, seguido de uma ação mais de complexante da Gly onde a resistência pode diminuir, especialmente em tempos mais longos. De modo geral a resistência à transferência de carga não mostra uma tendência, mas comparativamente aos demais sistemas estudados observa-se que o aumento da concentração de glicina diminui a resistência à transferência de carga, que possivelmente esta relacionada à facilitação da oxidação do Zn pela formação de complexos com glicina. A adsorção de glicina sobre zinco inibindo a oxidação do mesmo não foi observada nesse pH, uma vez que em $\text{pH} \approx 5$ o sistema exibe um pH limite entre a dissolução dos óxidos/hidróxidos e sua formação em meio aquoso [79] e os estudos relativos à adsorção de glicina geralmente só tratam da sua adsorção sobre ZnO [76].

Tabela 13. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de NaCl 0,28 mol L⁻¹+Gly 0,5 mol L⁻¹, em pH 3.

Componente	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE1-T_{filme}/10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{filme}/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE2-T_{dl}/10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_{ct}/\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min								
5	16,3 (0,2)	5,1 (1,6)	0,82 (0,2)	588 (2)	6,3 (6,5)	0,78 (4,8)	255 (6)	$2,6 \times 10^{-4}$
43	16,4 (0,3)	7,1 (1,8)	0,81 (0,3)	617 (2)	7,1 (8,9)	0,97 (5,6)	189 (8)	$6,2 \times 10^{-4}$
102	16,4 (0,4)	10 (3,5)	0,82 (0,6)	369 (3)	12 (7,9)	0,81 (4,5)	316 (6)	$7,0 \times 10^{-4}$
189	16,7 (0,4)	12 (2,7)	0,80 (0,5)	409 (2)	16 (6,7)	0,78 (4,8)	502 (7)	$7,9 \times 10^{-4}$
337	16,5 (0,5)	11 (2,5)	0,80 (0,5)	416 (3)	24 (4,5)	0,74 (6,1)	466 (9)	$7,8 \times 10^{-4}$
540	16,3 (0,4)	12 (2,6)	0,79 (0,5)	403 (2)	32 (7,2)	0,87 (8,7)	307 (14)	$1,4 \times 10^{-4}$
1114	16,0 (0,3)	16 (2,5)	0,76 (0,5)	337 (3)	38 (9,8)	0,68 (12,4)	464 (39)	$6,5 \times 10^{-4}$
1622	16,2 (0,4)	17 (3,0)	0,75 (0,6)	278 (3)	37 (7,3)	0,61 (11,1)	496 (30)	$7,5 \times 10^{-4}$
2131	15,8 (0,4)	18 (3,3)	0,75 (0,6)	229 (3)	42 (7,1)	0,64 (9,9)	425 (21)	$9,1 \times 10^{-4}$
2819	15,9 (0,5)	20 (3,6)	0,75 (0,7)	208 (3)	46 (5,8)	0,68 (8,4)	353 (15)	$7,2 \times 10^{-4}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A adição da glicina à solução com eletrólito de suporte mostrou que o aumento de sua concentração influencia nas constantes de tempo relacionadas à camada porosa de óxidos superficiais e no processo de transferência de carga. Na camada porosa observa-se aumento dos valores dos parâmetros $CPE1-T_{\text{óxido,filme}}$ e $R_{\text{óxido,filme}}$. Já os componentes relacionados ao processo de transferência de carga têm sua capacitância aumentada e os de resistência diminuídos, indicando uma facilitação do processo de dissolução do zinco. Verificou-se também que o aumento de Gly na solução faz desaparecer o arco indutivo em baixas frequências observado em sua ausência.

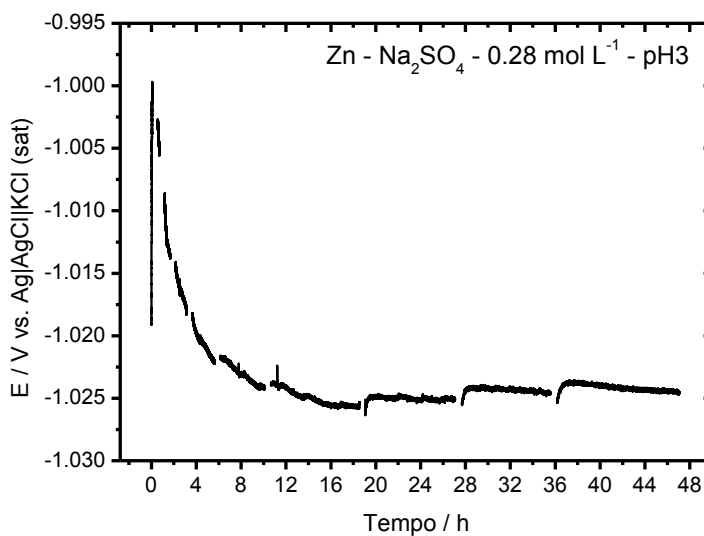
A constante de tempo que foi observada em AF no sistema utilizando $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina sugere a formação de uma cobertura incompleta de glicina adsorvida sobre a superfície. O efeito da Gly foi observado também para o sistema utilizando $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina, porém não se observou uma separação das constantes de tempo como no caso da solução com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

5.7.3 EIS para o Zn em solução de sulfato pH 3

A *Figura 89* mostra as curvas de potencial em circuito aberto para o sistema de Zn/solução Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. Nos intervalos entre as medidas de potencial foram realizadas medidas de EIS. A *Figura 89* revela que o sistema exibe uma variação de 25 mV nas primeiras 8 horas de imersão, apresentando após este período um potencial estável de $(-1,025 \pm 0,002) \text{ V}$ até o fim do experimento. Entre o início e término de cada medida de EIS não se observa variação significativa nos potenciais em circuito aberto.

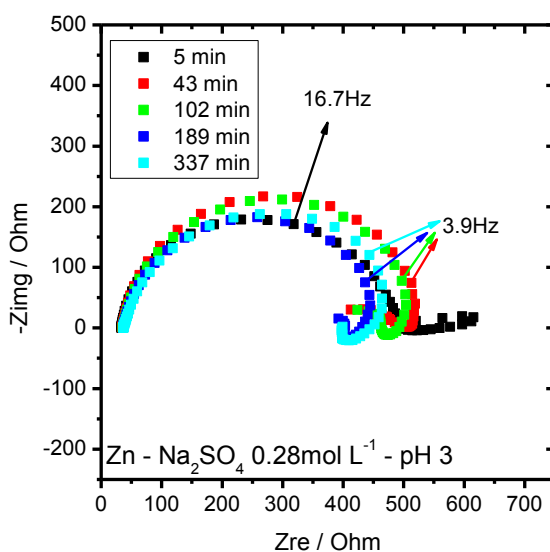
As *Figuras 90-93* mostram os diagramas de Nyquist e Bode das medidas de impedância eletroquímica registradas para o sistema Zn/solução Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. As curvas apresentam pelo menos duas constantes de tempo durante o período medido, sendo elas a de MF relacionada ao processo de transferência de carga e a em BF relacionado à relaxação de espécies Zn^+ , Zn^{2+} , ZnOH^+ ou H_2 adsorvidas. A evolução do sistema revela uma terceira constante de tempo também na região de MF, porém não bem definida e de difícil ajuste.

Figura 89. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.



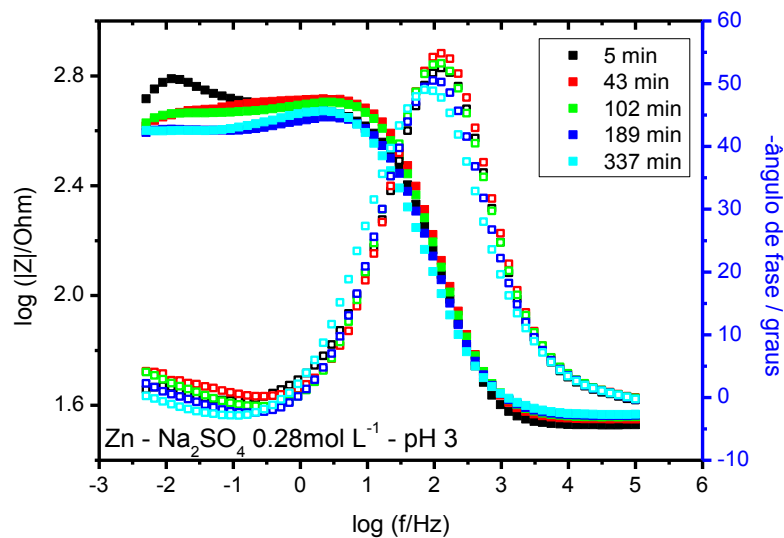
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 90. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



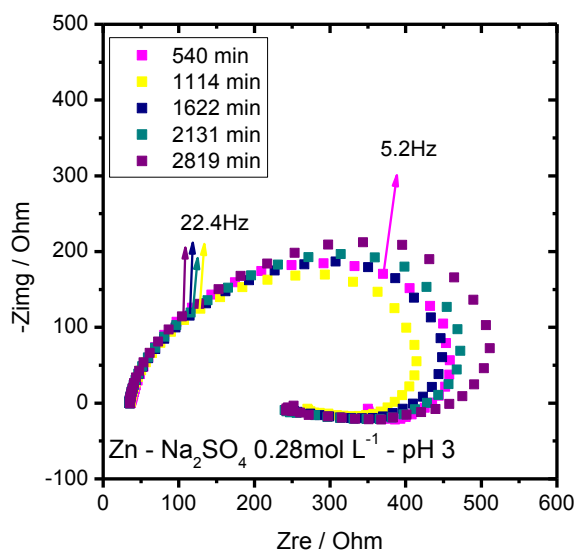
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 91. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



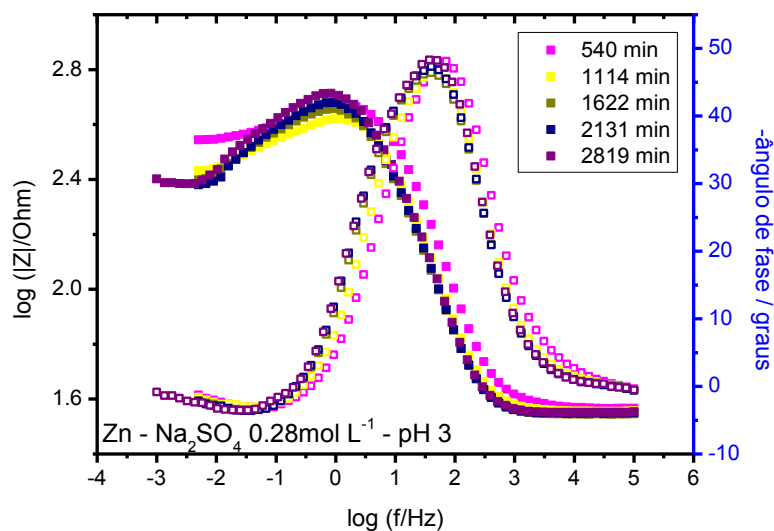
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 92. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131, 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 93. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131, 2819 minutos de imersão.



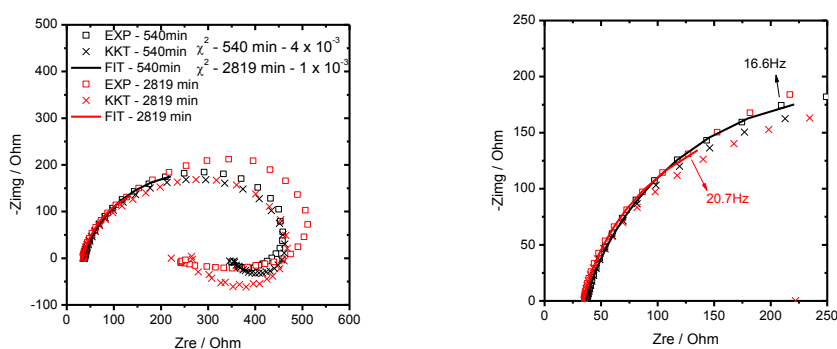
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Os diagramas de EIS mostrados nas *Figuras 90-93* foram ajustados pela teoria dos circuitos elétricos equivalentes. Foram realizados os ajustes apenas até regiões de média frequência, uma vez que as transformadas de Kramers-Kroning não mostraram bons resultados até mais baixas frequências. Os circuitos ajustados com duas constantes de tempo também não mostraram bons resultados de χ^2 exibindo valores da ordem de 10^{-2} . A *Figura 94* mostra os diagramas de Nyquist para os tempos de 540 e 2819 minutos de imersão, juntamente com o KKT e o FIT e os valores de χ^2 do KKT. É possível observar que as transformadas não exibem bons resultados para regiões de frequência inferiores a 10 Hz, o que torna o ajuste de uma segunda constante de tempo difícil. Com isso ajustou-se somente uma constante de tempo para todas as mostradas nas *Figuras 90-93*.

A *Tabela 14* mostra os valores ajustados das componentes elétricas utilizando um circuito simples de resistência da solução em série com uma resistência em paralelo com um elemento de fase constante, $R_s(CPE[R])$. Admite-se que esta constante de tempo em MF está relacionada com o processo de transferência de carga, considerando que em pH 3 em meio de sulfato a contribuição do óxido de zinco é insignificante. A constante de tempo

de MF ajustada ao sistema mostra um singelo aumento dos valores de $CPE2-T_{dl}$ com uma diminuição dos valores de R_{ct} . Um fato importante é que não existe uma grande variação dos valores de n_2 , que permanece entre 0,82 e 0,91, indicando que há uma distribuição heterogênea de capacitâncias na superfície do eletrodo, mas que não se altera significativamente com o tempo de imersão.

Figura 94. Diagramas de Nyquist, Transformada de Kramers-Kroning e ajuste dos diagramas de EIS para Zn/solução em Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} em pH 3 para os tempos de 540 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

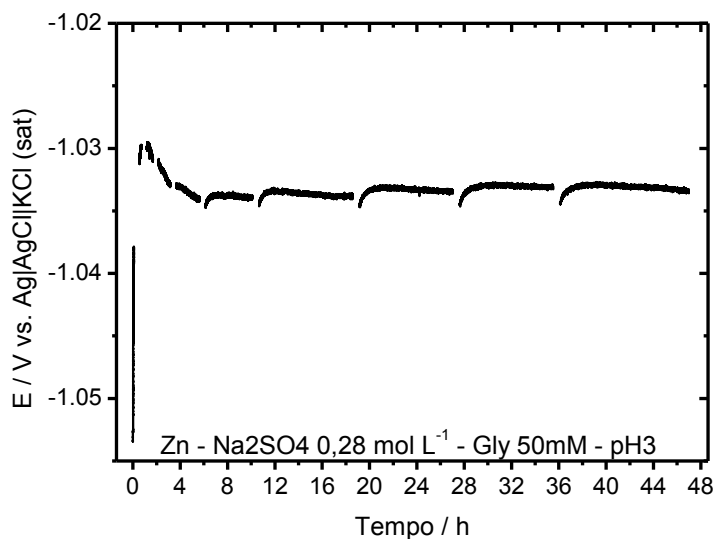
A *Figura 95* mostra as curvas de potencial em circuito aberto para o sistema de Zn/solução Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} + Gly 0,05 mol L^{-1} em pH 3. Entre as medidas de potencial tempo foram registradas medidas de impedância eletroquímica visando acompanhar o processo de dissolução do zinco com o tempo. A *Figura 95* revela que o sistema exibe uma variação de potencial superior a 25 mV no período de 2 horas de imersão, apresentando estabilidade somente após este período em potenciais próximos a -1,025V, valor muito próximo ao obtido na ausência de Gly. Verifica-se que a estabilização do E_{oc} ocorreu em tempos mais curtos do que em sua ausência mantidas as demais condições.

Tabela 14. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para o sistema Zn/solução em Na₂SO₄ 0,28 mol L⁻¹ em pH 3.

Componente	$R_s/$ $\Omega \text{ cm}^2$	$CPE1-T_{dl}/10^{-5}$ $S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{ct}/$ $\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min					
5	32,9 (0,5)	2,5 (1,9)	0,89 (0,3)	426,4 (0,8)	$2,3 \times 10^{-4}$
43	35,3 (0,1)	1,8 (0,6)	0,91 (0,1)	502 (0,2)	$3,2 \times 10^{-5}$
102	36,1 (0,3)	2,2 (1,0)	0,89 (0,2)	501,4 (0,3)	$9,5 \times 10^{-5}$
189	36,3 (0,2)	2,9 (1,2)	0,87 (0,2)	444,6 (0,5)	$2,2 \times 10^{-4}$
337	36,5 (0,3)	4,5 (1,8)	0,83 (0,3)	493,5 (0,8)	$5,1 \times 10^{-4}$
540	36,5 (0,3)	6,1 (2,4)	0,82 (0,4)	483,2 (1,5)	$1,2 \times 10^{-3}$
1114	35,6 (0,3)	7,1 (3,0)	0,85 (0,5)	370,9 (2,9)	$1,1 \times 10^{-3}$
1622	34,6 (0,3)	7,2 (3,6)	0,87 (0,6)	324,4 (3,7)	$1,4 \times 10^{-3}$
2131	34,9 (0,3)	6,6 (3,5)	0,88 (0,6)	328,3 (3,6)	$1,4 \times 10^{-3}$
2819	35,2 (0,2)	6,1 (3,4)	0,89 (0,6)	353,0 (3,5)	$1,4 \times 10^{-3}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

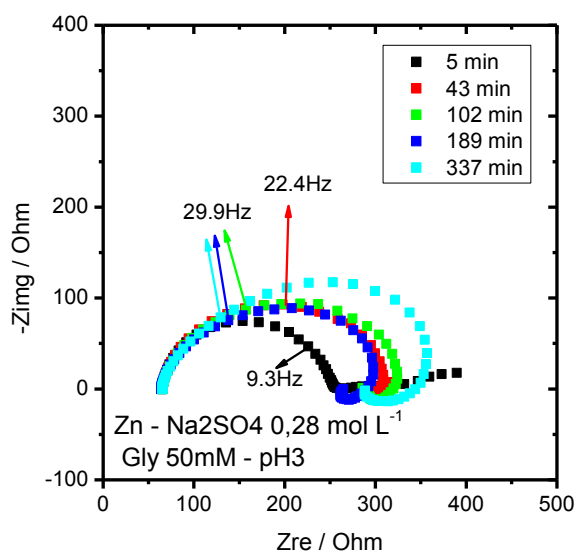
Figura 95. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

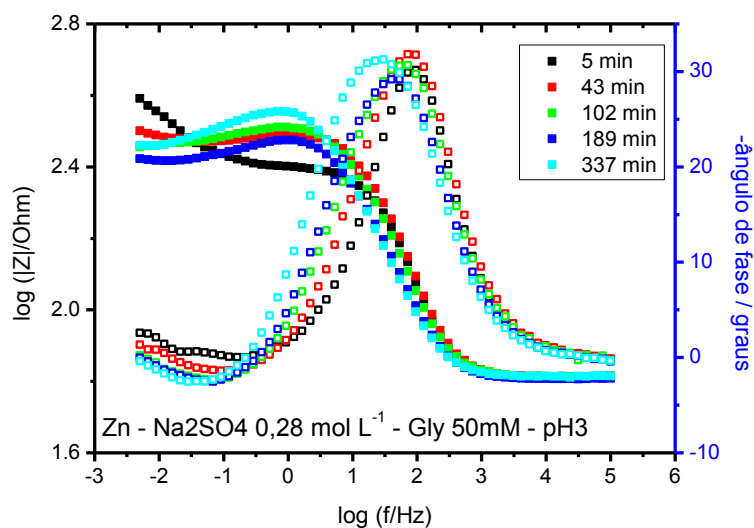
As Figuras 96-99 mostram os diagramas de Nyquist e Bode das medidas de impedância eletroquímica realizadas durante tempos estipulados do período de imersão. As curvas apresentadas mostram pelo menos duas constantes de tempo, sendo que a constante de tempo em MF foi relacionada ao processo de transferência de carga e aquela em BF relacionada à relaxação de espécies adsorvidas. Observa-se que há um pequeno deslocamento e arredondamento do máximo do ângulo de fase observado em MF para tempos superiores a 337 min de imersão, que pode ser atribuído a alguma mudança da superfície do eletrodo como consequência da presença da Gly. Keddani [33] e Chung [105] *et al.* comentam que pode haver uma difusão dentro de um filme, então, neste caso teríamos que admitir que esse alargamento do ângulo de fase em MF estaria relacionado com a sobreposição de uma nova constante de tempo devido à presença da Gly. O autor não tem dados suficientes para concluir sobre essa hipótese. Em baixas frequências observa-se um arco indutivo e uma certa instabilidade do sistema que deve estar relacionado à relaxação de espécies adsorvidas como Zn^+ , Zn^{2+} , ZnOH^+ ou H_2 .

Figura 96. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



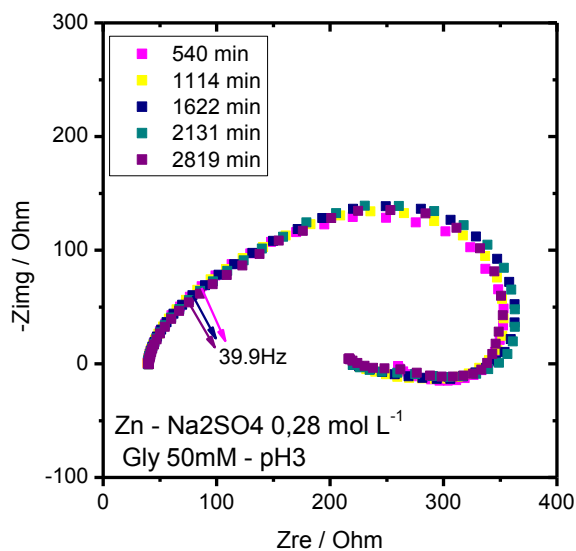
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 97. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



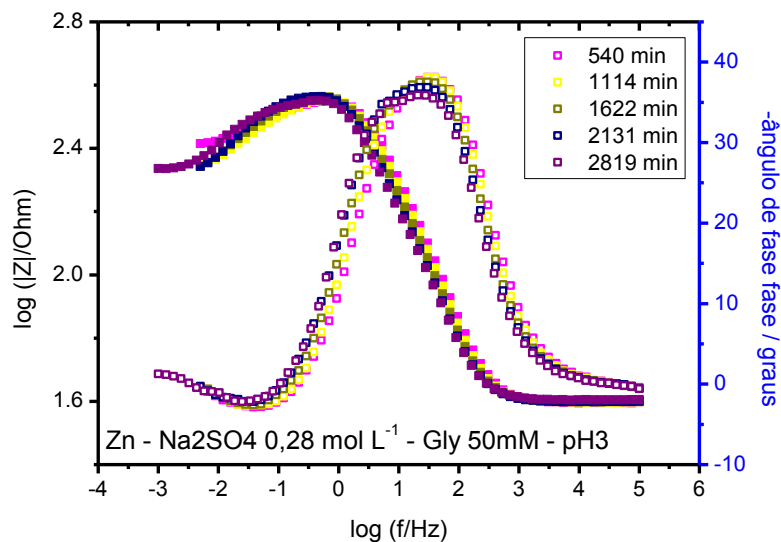
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 98. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131, 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 99. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131, 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A *Tabela 15* mostra os valores das componentes do circuito para esse sistema. Os valores ajustados mostram um t nuo aumento de $CPE2-T_{dl}$ relacionado   capacitância da dupla camada elétrica até 540 min de imersão (4 a 11) $\times 10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$, e permanecem constantes para tempos superiores. Os valores de n_1 são praticamente invariáveis com o tempo com um valor ao redor de 0,85. Esse aumento nos valores de $CPE2-T_{dl}$ com o passar do tempo sugere um crescimento da área do eletrodo com o passar do tempo. A resistência relacionada   R_{ct}   praticamente igual a $0,2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ com pequenas varia es ao redor desse valor que podem ser devidas   varia o na área ou quantidade de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo.

A adi o de $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina mostra que o sistema exibe valores de R_{ct} menores do que na sua ausência. Isso se deve   forma o de complexos de $\text{Zn}(\text{Gly})_x$ que acabam favorecendo a oxida o do zinco, assim diminuindo os valores de R_{ct} .

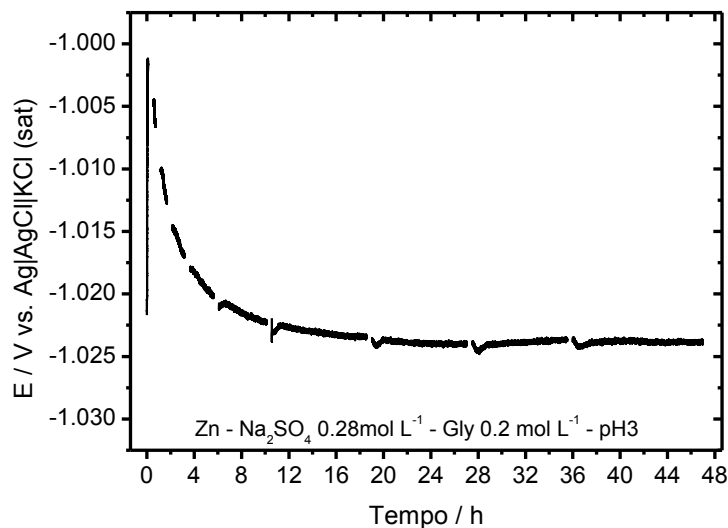
A *Figura 100* mostra as curvas de potencial em circuito aberto para o sistema de Zn/soluço Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. Entre as medidas de potencial tempo foram registradas medidas de impedância eletroquímica visando acompanhar o processo. A *Figura 100* mostra varia o de 20 mV dentro do período de 0 a 8 horas de imersão, com diferença de potencial entre o período de medi o das impedâncias inferior a 5 mV. Após 8 horas de imersão o sistema mostra um potencial praticamente constante em -1,020V até o final das medi es.

Tabela 15. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para o sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3.

Componente	$R_s/$ $\Omega \text{ cm}^2$	$CPE2-$ $T_{dl}/10^{-5}$ $\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{ct}/$ $\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min					
5	64,1 (0,2)	4,1 (2,2)	0,89 (0,4)	180 (1)	$4,5 \times 10^{-4}$
43	63,7 (0,2)	4,9 (3,1)	0,85 (0,6)	229 (1)	$9,3 \times 10^{-4}$
102	63,9 (0,2)	6,5 (3,7)	0,83 (0,6)	225 (2)	$9,7 \times 10^{-4}$
189	64,1 (0,2)	8,1 (4,4)	0,83 (0,7)	197 (3)	$9,9 \times 10^{-4}$
337	63,6 (0,3)	11 (5,4)	0,80 (1,0)	250 (4)	$8,2 \times 10^{-4}$
540	64,1 (0,3)	11 (5,6)	0,81 (1,0)	247 (4)	$9,3 \times 10^{-4}$
1114	63,8 (0,3)	11 (5,2)	0,82 (0,9)	238 (4)	$8,1 \times 10^{-4}$
1622	64,0 (0,2)	11 (5,0)	0,83 (0,9)	219 (4)	$7,6 \times 10^{-4}$
2131	63,9 (0,2)	12 (5,2)	0,83 (0,9)	207 (4)	$7,5 \times 10^{-4}$
2819	64,0 (0,2)	13 (5,0)	0,83 (0,9)	193 (4)	$7,3 \times 10^{-4}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 100. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.

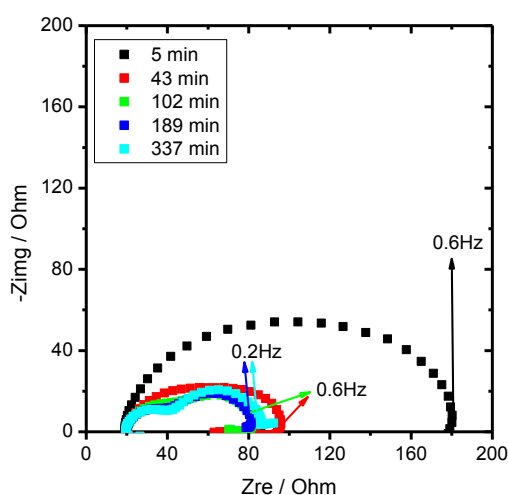


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As Figuras 101-104 mostram os diagramas de Nyquist e Bode das medidas de impedância realizadas durante o período de 48 horas de imersão. Verifica-se, e somente para este sistema, que em bem alta frequência ($\approx 10^5$ Hz) os valores de impedância imaginária são positivos o que normalmente é atribuído à indutância de cabos, no entanto, aqui essa atribuição é pouco provável considerando-se que não foi observada para outros sistemas. Muito provavelmente esse comportamento influi todo o restante do diagrama de impedância. Mesmo desconsiderando esse fenômeno, é possível observar que as curvas de impedância mostram pelo menos três constantes de tempo em todas as medições, sendo elas em MF (100 Hz), MF (1 Hz) e BF. Em 5 minutos de imersão se tem somente uma constante de tempo, assim podendo relacionar a mesma ao processo de transferência de carga. Em tempos superiores a 43 minutos de imersão têm-se duas constantes bem definidas, sendo essas em 100 Hz (MF) e 1 Hz (MF). A constante de MF (100 Hz) possivelmente relaciona-se a uma superfície de óxido/Gly. Em MF (1Hz) a constante de tempo estaria relacionada à capacitância da dupla camada elétrica e à resistência à transferência de carga. A constante de tempo em

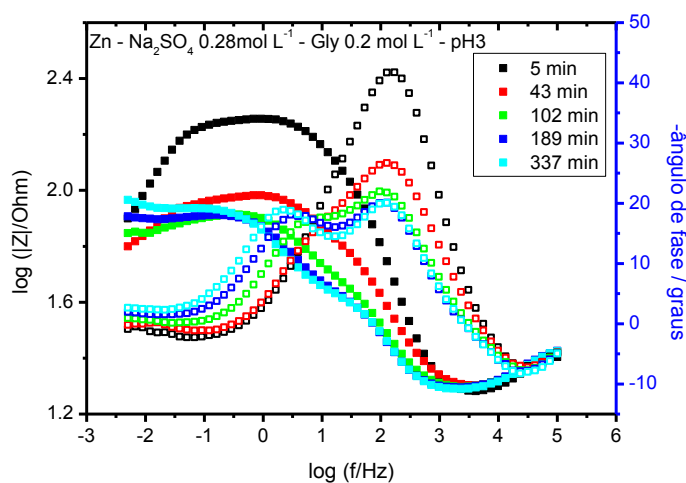
baixa frequência mostra um caráter indutivo até 337 min de imersão e em alguns casos sugere instabilidade do sistema. Essa resposta pode ser devida à relaxação de espécies de zinco carregadas adsorvidas ou então ao desprendimento de hidrogênio neste pH. Esse caráter indutivo não é observado em tempos maiores, mas se observa uma característica similar a instabilidade gerada pelo desprendimento de hidrogênio.

Figura 101. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



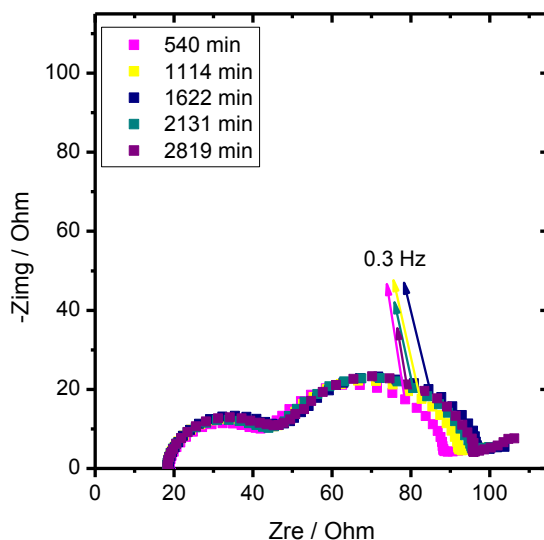
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 102. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



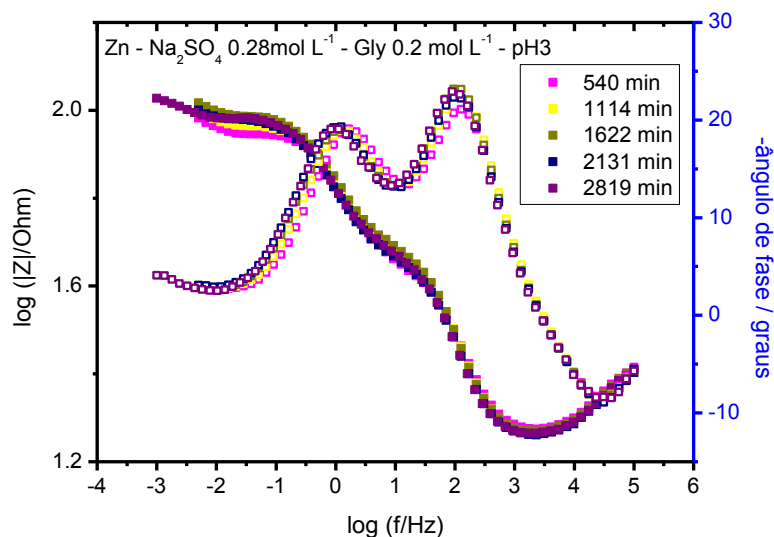
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 103. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131, 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 104. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131, 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A *Tabela 16* mostra os valores das componentes elétricas ajustadas por meio da teoria dos CEE para as impedâncias registradas utilizando o sistema de Zn/solução Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. O ajuste representa uma tentativa em tratar os dados, mas provavelmente esse experimento tenha que ser repetido, considerando-se que tal comportamento em alta frequência não foi observado em outras medidas neste sistema.

Considera-se que a primeira constante de tempo é centrada em 100 Hz e está associada a um filme de óxido de zinco/Gly e a segunda constante de tempo em 1 Hz relaciona-se com o processo de transferência de carga: oxidação do zinco, redução de oxigênio e hidrogênio. Os valores de $CPE1-T_{\text{óxido/Gly}}$ após 5 minutos de imersão são praticamente constantes e da ordem de $10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$ com valores de $n_1 > 0,90$, sugerindo filme de óxido/Gly relativamente uniforme em suas propriedades elétricas. Os valores de $R_{\text{óxido/Gly}}$ relacionados à resistência do filme são da ordem de 70 e $40 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ para 5 e 43 min de imersão respectivamente, e em seguida permanecem constantes até o fim dos experimentos, confirmando que não há grandes alterações do filme com o decorrer do tempo.

A constante de tempo em 1 Hz mostra valores crescentes de $CPE2-T_{dl}$, desde o início da imersão com valores da ordem de $10^{-3} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$, sugerindo um pequeno acúmulo de cargas na superfície do eletrodo, que poderia ser de espécies carregadas de zinco. Os valores de n_2 são próximos de 0,7 mostrando que existe uma heterogeneidade de distribuição de capacitâncias na superfície do eletrodo. R_{ct} aumenta continuamente após 5 min de imersão, sugerindo que com o passar do tempo a transferência de carga é ligeiramente dificultada. Esse aumento com o tempo de R_{ct} pode estar relacionada à formação de um filme mais compacto sobre a superfície do Zn ou um ligeiro aumento da área ativa do eletrodo.

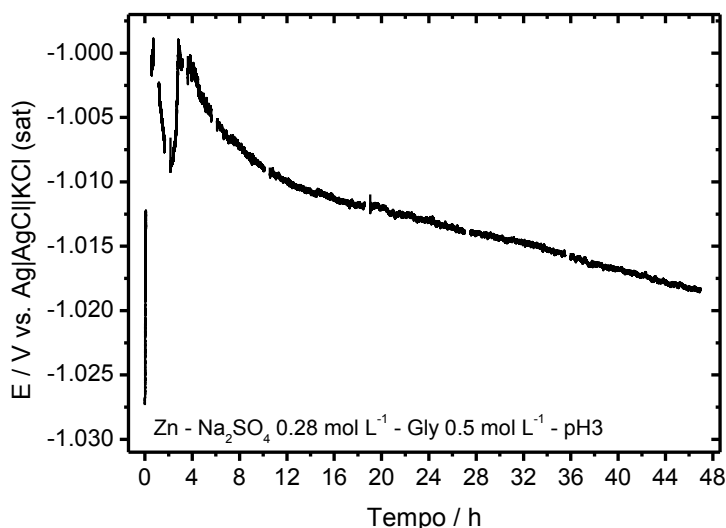
Tabela 16. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para o sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3.

Componente	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$CPE1-T_{ox,Gly} / 10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{ox,Gly} / \Omega \text{ cm}^2$	$CPE2-T_{dl} / 10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min								
5	19,0 (0,7)	2,9 (11,9)	0,95 (1,5)	77 (9)	4,1 (8,5)	0,71 (4,6)	94 (9)	$2,8 \times 10^{-4}$
43	19,7 (0,7)	10 (12,7)	0,86 (1,9)	45 (6)	12 (9,1)	0,78 (5,0)	36 (9)	$4,2 \times 10^{-4}$
102	19,8 (0,6)	9,1 (16,7)	0,94 (2,3)	24 (7)	23 (6,3)	0,71 (4,1)	45 (6)	$6,3 \times 10^{-4}$
189	19,8 (0,6)	8,2 (16,3)	0,99 (2,2)	20 (6)	34 (5,7)	0,71 (3,6)	52 (5)	$8,3 \times 10^{-4}$
337	19,4 (0,7)	9,6 (14,4)	0,96 (2,1)	21 (4)	43 (5,0)	0,73 (3,2)	56 (4)	$8,5 \times 10^{-4}$
540	18,7 (0,8)	9,9 (13,4)	0,94 (2,2)	24 (4)	53 (4,2)	0,72 (2,9)	61 (6)	$9,4 \times 10^{-4}$
1114	18,3 (0,7)	10 (12,3)	0,94 (1,9)	26 (4)	65 (5,9)	0,70 (4,3)	69 (7)	$9,7 \times 10^{-4}$
1622	18,5 (0,7)	11 (11,6)	0,94 (1,8)	28 (4)	72 (6,1)	0,68 (4,7)	78 (9)	$9,1 \times 10^{-4}$
2131	18,2 (0,7)	11 (11,9)	0,94 (1,8)	25 (4)	81 (5,9)	0,66 (4,7)	83 (10)	$8,6 \times 10^{-4}$
2819	18,3 (0,7)	12 (11,4)	0,93 (1,8)	27 (4)	80 (5,6)	0,67 (4,6)	78 (9)	$8,8 \times 10^{-4}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A *Figura 105* mostra as curvas de potencial em circuito aberto registradas no período de 48 horas para o sistema de Zn/solução Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. Nos intervalos das medidas de E_{oc} foram registrados os diagramas de impedância eletroquímica. A *Figura 105* mostra uma instabilidade de potencial até tempos próximos de 6 horas de imersão, no qual se observa uma variação de ca. 30 mV durante o período. Isso mostra que as medidas de impedância eletroquímica devem ser tratadas até regiões de MF onde as medidas são relativamente rápidas. Após 6 horas de imersão o sistema mostra uma mudança pouco significativa do potencial da ordem de $0,25 \text{ mV h}^{-1}$. No entanto, entre o início e término de cada medida de EIS a variação do potencial não é significativa.

Figura 105. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.

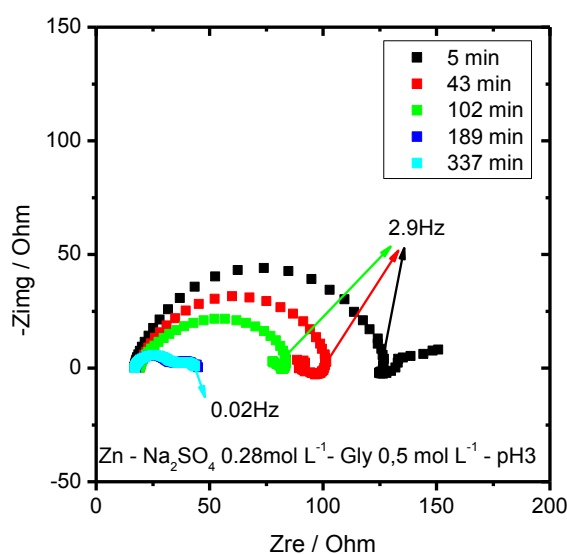


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As *Figuras 106-109* mostram os diagramas de Nyquist e Bode das medidas de impedância eletroquímica registradas durante o período de 48 horas de imersão do sistema de Zn/solução Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3.

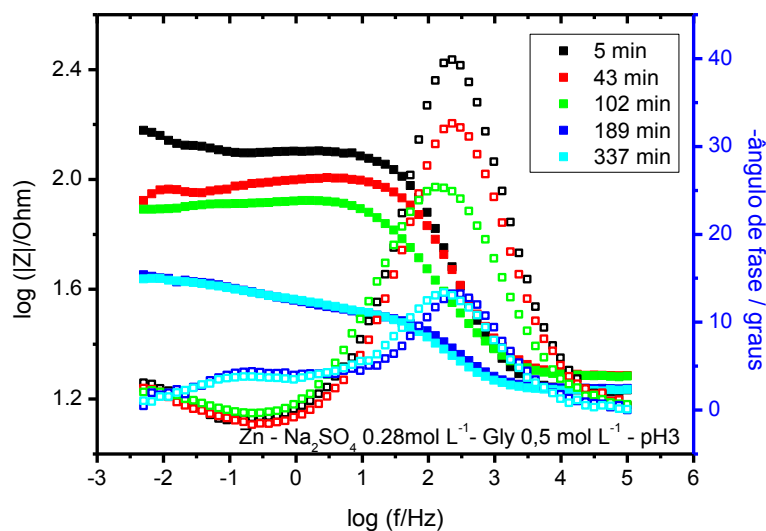
As curvas das *Figuras 106-107* mostram que em tempos de imersão de 0 a 102 minutos podem ser observadas pelo menos duas constantes de tempo, uma em MF (100 Hz) relacionada ao processo de transferência de carga principalmente e outra em BF que se atribui à relaxação de espécies Zn^+ , Zn^{2+} , $ZnOH^+$ e H_2 adsorvidos. Nesta condição teríamos que admitir que ainda não há adsorção importante de Gly, e que o principal processo é dissolução de zinco e redução de prótons e oxigênio. Entre 102 e 540 minutos a constante de tempo com características indutivas desaparece e uma constante de tempo em BF com características capacitivas aparece no sistema. Provavelmente essa constante de tempo em BF estaria relacionada à formação de uma camada de adsorbatos de íons Zn intermediários da dissolução. Em tempos de imersão superiores a 1114 min parece que um filme se forma e duas constantes de tempo estão praticamente sobrepostas entre 30 e 300 Hz. Uma delas seria a de transferência de carga e outra do filme de óxido/Gly. Em bem baixa frequência entre 0,1 e 0,01 Hz há uma constante de tempo que pode ser de uma camada de adsorbatos de espécies carregadas de zinco que se deslocou para frequências menores.

Figura 106. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



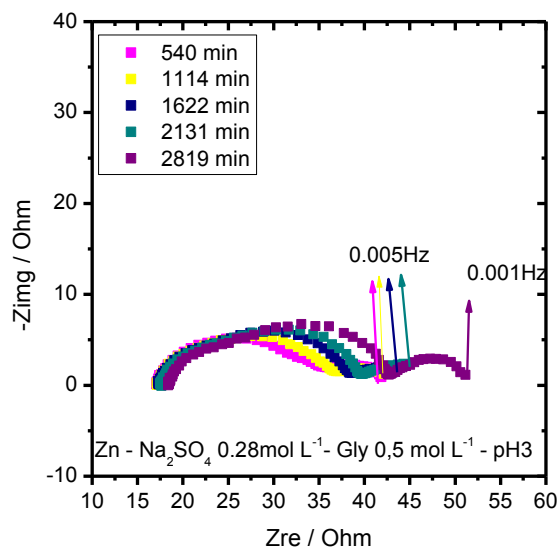
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 107. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



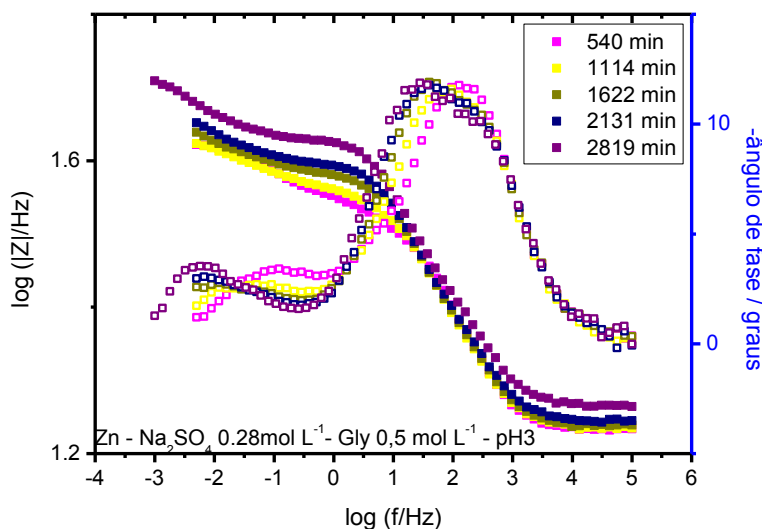
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 108. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131, 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 109. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131, 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A Tabela 17 mostra os valores das componentes elétricas ajustadas pela teoria do CEE para os diagramas mostrados nas Figuras 106-109.

. A constante de tempo em MF (100 Hz) relacionada ao processo de transferência de carga nos tempos iniciais (até 102 min) mostra que o $CPE2-T_{dl}$ exibe um aumento com o passar do tempo e R_{ct} diminui, revelando que está sendo facilitada a oxidação do zinco e que, possivelmente, há um aumento de carga na região da dupla camada elétrica.

Entre 102 e 540 min houve o desaparecimento da característica indutiva e surgiu uma constante de tempo em BF que poderia ser devida à formação de uma camada de adsorbatos.

Após 1114 min duas constantes de tempo em MF são observadas: uma associada ao filme óxido/Gly e outra ao processo de transferência de carga. E a de baixa frequência associada à camada de adsorbatos é deslocada para frequências ainda menores.

As resistências à transferência de carga mostram valores constantes no intervalo de 189 a 2819 minutos, sugerindo que a taxa máxima de oxidação do zinco é atingida no sistema em tempos próximos a 189 minutos.

A constante de tempo observada em BF e tempos de imersão superiores a 189 minutos estaria relacionada à adsorbatos iônicos de Zn^+ , Zn^{2+} e $ZnOH^+$, intermediários da dissolução de zinco. As componentes dessa constante de tempo foram ajustadas ($CPE3-T_{ads}$ e R_{ads} para $t > 189$ minutos) e revelam que em tempos de imersão relativamente baixos (189 minutos) já é possível observar os adsorbatos. Outra explicação relativa a essa constante de tempo é sugerida por Salles *et al.* [106] que sugerem que a constante de tempo em BF com largo loop capacitivo poderia estar relacionada à um processo competitivo de redução de H^+ e espécies adsorvidas. Neste caso é difícil afirmar qual fenômeno predomina ou se existem ambos processos, uma vez que não foram realizados estudos de caracterização de espécies *in situ*, principalmente que comprovem a evolução de hidrogênio. Os trabalhos de Cachet *et al.* [53,54], abordando dissolução anódica de zinco e seus revestimentos, mostram que essa constante de tempo, possivelmente, está relacionada à adsorbatos de Zn^{n+} e $ZnOH^+$ que não apresentam o fenômeno de relaxação devido às baixas correntes do sistema.

Tabela 17. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para o sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3.

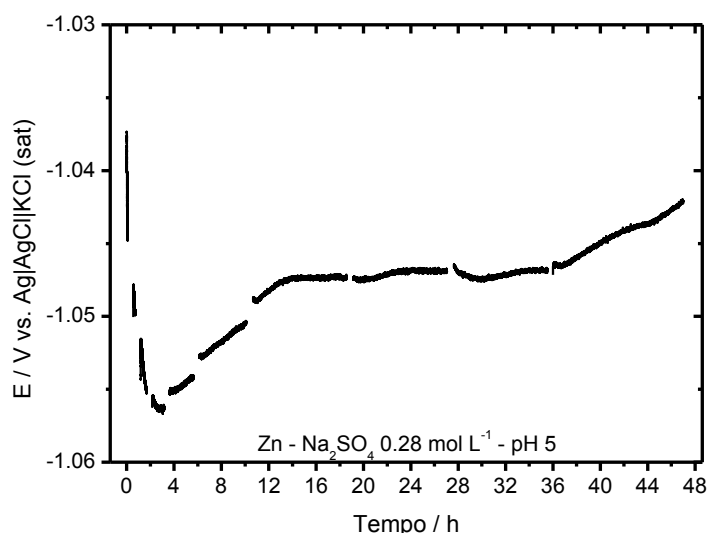
Componente	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE1-T_{\text{ox,Gly}}/10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{\text{ox,Gly}}/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE2-T_d/10^{-3} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_{ct}/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE3-T_{\text{ads}}/\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_3	$R_{\text{ads}}/\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min											
5	16,8 (0,2)				5,2 (1,4)	0,83 (0,2)	111,9 (0,3)				$3,0 \times 10^{-4}$
43	19,1 (0,2)				6,9 (1,8)	0,81 (0,3)	84,5 (0,3)				$3,6 \times 10^{-4}$
102	18,8 (0,3)				23 (2,5)	0,71 (0,5)	68,5 (0,5)				$6,8 \times 10^{-4}$
189	17,22 (0,1)				20 (2,6)	0,82 (0,4)	14,6 (0,4)	56 (2,1)	0,5 (X)	13,5 (0,5)	$1,4 \times 10^{-5}$
337	16,9 (0,1)				37 (3,2)	0,79 (0,5)	14,5 (0,9)	75 (3,7)	0,5 (X)	11,4 (1,4)	$2,4 \times 10^{-4}$
540	16,9 (0,1)				76 (3,5)	0,69 (0,7)	17,0 (0,7)	130 (5,1)	0,5 (X)	9,6 (2,0)	$3,7 \times 10^{-4}$
1114*	17,2 (0,1)	17 (14,0)	0,86 (1,7)	7,4 (7,3)	2,1 (5,6)	0,68 (2,6)	11,9 (5,7)	0,4 (9,1)	0,56 (7,5)	7,0 (10,9)	$9,1 \times 10^{-5}$
1622*	17,2 (0,8)	24 (8,1)	0,82 (1,1)	9,3 (3,3)	1,7 (3,4)	0,77 (1,4)	11,7 (3,0)	0,6 (5,8)	0,62 (5,3)	6,5 (9,2)	$4,2 \times 10^{-5}$
2131*	17,5 (0,1)	29 (8,2)	0,79 (1,2)	10,4 (3,1)	1,8 (3,2)	0,79 (1,4)	11,9 (2,9)	0,9 (6,4)	0,77 (4,7)	5,2 (8,6)	$6,1 \times 10^{-5}$
2819*	18,3 (0,1)	26 (10,2)	0,81 (1,4)	10,4 (3,5)	1,8 (3,3)	0,79 (1,5)	14,0 (2,8)	1,2 (6,5)	0,72 (2,6)	9,1 (3,2)	$1,7 \times 10^{-4}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

5.7.4 EIS para o Zn em solução de sulfato pH 5

A *Figura 110* mostra as curvas de potencial em circuito aberto registrado para o sistema Zn/solução Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. No intervalo entre as medidas de E_{oc} foram registradas medidas de impedância eletroquímica visando acompanhar os processos que ocorrem no eletrodo. O gráfico da *Figura 110* revela que o sistema apresenta uma variação de potencial de 20 mV dentro do período de 0 a 2 horas. As linhas para as medidas acima de 40 minutos são relativas aos transientes de potencial. Para tempos > 2 horas, o potencial aumenta ligeiramente até ca. 12 horas, e estabiliza o (-1,047V) até as 36 horas de imersão onde volta a aumentar a uma taxa de $0,5 \text{ mV h}^{-1}$ até o fim das medidas de E_{oc} .

Figura 110. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.



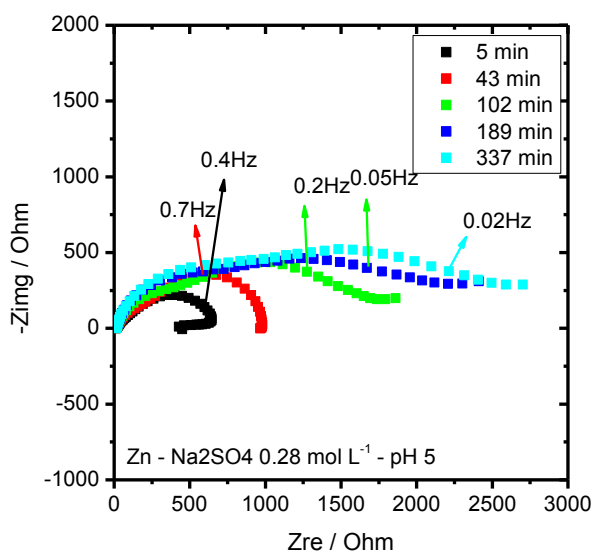
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As Figuras 111-114 mostram os diagramas de Nyquist e Bode das medidas de impedância eletroquímica realizadas utilizando o sistema Zn/solução Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. Nesta condição, o sistema se mostra bastante complexo, porém pode-se considerar que há duas constantes de

tempo bem definidas. A primeira constante de tempo situa-se entre 50 e 250 Hz dependendo do tempo de imersão: até 102 min diminui de 90 Hz para 60 Hz e a partir de 189 min aumenta de 75 Hz para 250 Hz em 2819 min. O máximo do ângulo de fase aumenta de -45 graus em 5 min para -63 graus em 337 min e se mantém ao redor desse valor até o final dos experimentos. Há um aumento do caráter capacitivo do sistema nesta região de frequências como se um filme fosse formado com maior eficiência, ao mesmo tempo em que há um aumento da correspondente resistência elétrica. Essa constante de tempo está, provavelmente, relacionada com a presença de um filme de óxido de zinco que se modifica ao redor de 337 min podendo agregar outras espécies como hidroxissulfatos na superfície do eletrodo. Tudo indica que o filme nativo de ZnO se modifica e cresce, podendo formar espécies do tipo $Zn_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 4H_2O$ [78] em tempos mais longos, e mesmo levar a uma compactação do filme superficial [86].

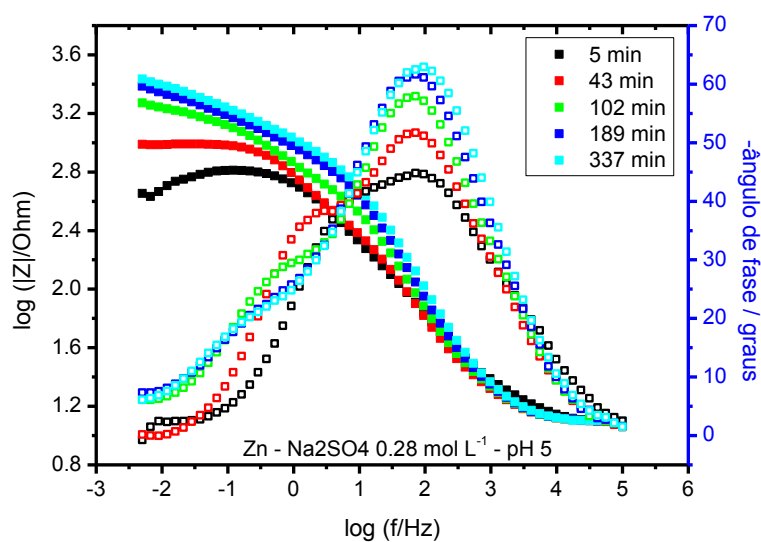
A segunda constante de tempo localiza-se no intervalo de 6 a 0,25 Hz, sendo que diminui de 6 Hz em 5 min de imersão para 0,25 Hz em 337 min e se mantém ao redor desse valor até o fim dos ensaios. O máximo do ângulo de fase diminui de -39 graus para ca. -25 graus em 337 min e se mantém ao redor desse valor até 2819 min. Esta segunda constante de tempo foi associada ao processo de transferência de carga. Em frequências mais baixas e tempos mais curtos observa-se uma componente indutiva (relaxação de espécies adsorvidas) mal definida e em tempos mais longos sugere o aparecimento de novo arco capacitivo que poderia estar associado à presença de camada de adsorbatos, conforme mencionado anteriormente.

Figura 111. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



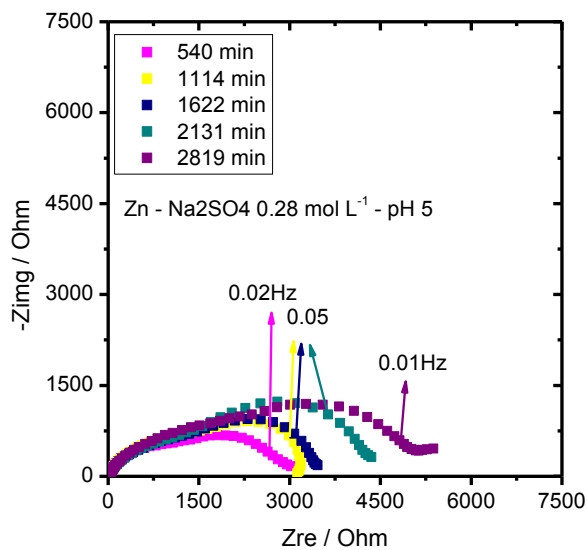
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 112. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



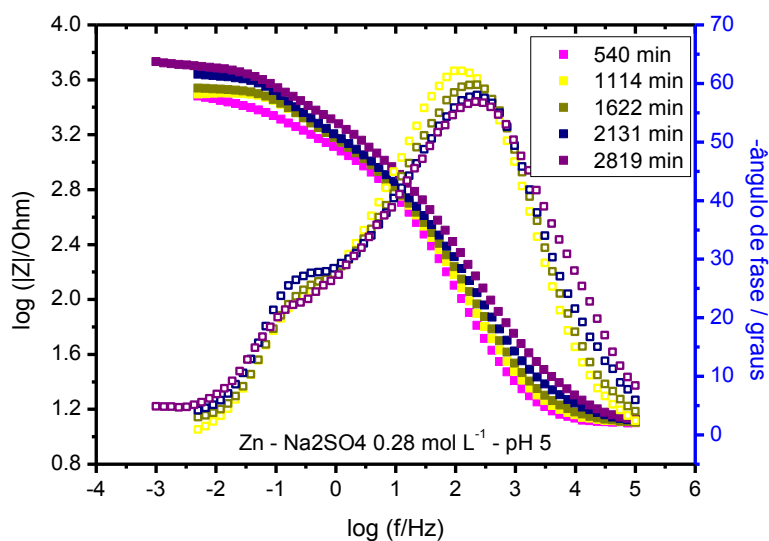
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 113. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 114. Diagramas de Bode do sistema sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A *Tabela 18* mostra os valores dos elementos do circuito equivalente ajustado para o sistema em cada tempo das medidas de impedância. Não será discutida no conjunto a curva obtida em 5 min porque o sistema, geralmente encontra-se instável. Os valores de $CPE1-T_{filme}$ entre 43 e 540 min diminuem de $9,3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$ para $3,2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$, e para tempos maiores ficou mais ou menos constante em $3,6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$, enquanto o valor do expoente n_1 se manteve em 0,85, sugerindo que as propriedades do filme se mantiveram aproximadamente as mesmas e que provavelmente houve um aumento da espessura do mesmo. Os valores de R_{filme} aumentaram de $326 \Omega \text{ cm}^2$ em 43 min para $1225 \Omega \text{ cm}^2$ em 2819 min, indicando que o filme ficou mais resistivo com o tempo de imersão, o que concorda com a ideia de que pode ter aumentado a espessura do filme com o tempo de imersão. O filme deve ser formado de ZnO/hidróxidos e possivelmente hidroxissulfatos como compostos do tipo $Zn_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 4H_2O$ em tempos mais longos de imersão [68]. É pouco provável que haja um aumento do CPE-T por compactação do filme como sugerido para certos sistemas [75].

Os valores de $CPE2-T_{dl}$ são relativamente altos provavelmente devido a elevada área superficial e aumentam até 337 min de imersão, para diminuir em seguida até o final dos experimentos. Os valores do expoente n_2 diminuem de 0,70 em 43 min de imersão para 0,50 em 189 min e até o final dos experimentos, sugerindo que se iniciou um processo de difusão provavelmente através dos poros do filme, especialmente em tempos maiores. Coerentemente com os demais resultados de um possível aumento da espessura do filme, os valores de R_{ct} aumentam com o tempo de imersão.

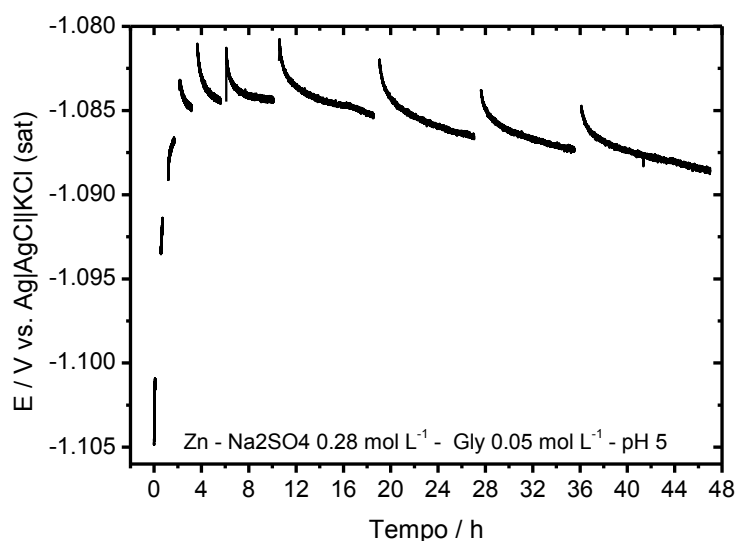
Tabela 18. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de Na₂SO₄ 0,28 mol L⁻¹ em pH 5

Componente	$R_s/$ $\Omega \text{ cm}^2$	$CPE1-$ $T_{filme}/10^{-5} \text{ S}$ $\text{cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{filme}/$ $\Omega \text{ cm}^2$	$CPE2-T_{dl}/10^{-4}$ $\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_{ct}/$ $\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min								
5	12,5 (3,7)	23 (3,6)	0,65 (0,8)	445 (3,5)	1,0 (6,7)	1	280 (3,8)	$1,8 \times 10^{-4}$ 0,4Hz
43	15,7 (4,6)	9,3 (9,6)	0,81 (1,8)	326 (8,6)	4,4 (6,9)	0,70 (5,4)	1090 (10,7)	$2,0 \times 10^{-4}$ 0,7Hz
102	17,2 (4,9)	6,0 (6,9)	0,85 (1,3)	489 (6,1)	6,8 (3,2)	0,62 (4,6)	1356 (6,8)	$5,4 \times 10^{-4}$ 0,1Hz
189	16,5 (5,0)	4,6 (6,2)	0,86 (1,1)	654 (7,5)	7,5 (4,8)	0,50 (6,8)	1847 (9,5)	$4,7 \times 10^{-4}$ 0,05Hz
337	14,4 (6,6)	4,1 (5,6)	0,85 (1,0)	749 (6,3)	6,7 (4,8)	0,50 (5,0)	2094 (6,2)	$5,0 \times 10^{-4}$ 0,02Hz
540	13,7 (9,0)	3,2 (7,6)	0,85 (1,4)	783 (8,9)	4,7 (4,9)	0,50 (5,4)	2726 (6,9)	$5,5 \times 10^{-4}$ 0,02Hz
1114	13,9 (4,1)	3,3 (4,8)	0,82 (0,8)	911 (7,2)	3,4 (3,1)	0,50 (4,4)	3566 (6,0)	$2,9 \times 10^{-4}$ 0,05Hz
1622	11,0 (7,2)	3,8 (5,0)	0,77 (0,9)	989,1 (5,6)	3,3 (2,6)	0,55 (3,6)	3289 (5,0)	$3,3 \times 10^{-4}$ 0,05Hz
2131	13,8 (3,5)	3,6 (4,1)	0,76 (0,7)	1108 (4,2)	3,0 (2,3)	0,61 (2,9)	3935 (3,8)	$6,5 \times 10^{-4}$ 0,03Hz
2819	15,6 (3,3)	3,1 (4,0)	0,74 (0,7)	1225 (5,2)	2,5 (2,6)	0,50 (2,8)	4629 (3,3)	$3,5 \times 10^{-4}$ 0,01Hz

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A *Figura 115* mostra as curvas de potencial em circuito aberto registradas para o sistema Zn/solução Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. As curvas da *Figura 115* mostram que o sistema exibe uma variação positiva de 20 mV no valor de E_{oc} no período de 0 a 2 horas, e após esse período tem um valor de $E_{oc} \approx -1,095 \text{ V}$. A variação positiva de potencial nas primeiras horas sugere o crescimento de um filme de óxido de zinco. As variações de potencial entre o início e término de cada medida de EIS é sempre inferior a 3 mV.

Figura 115. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

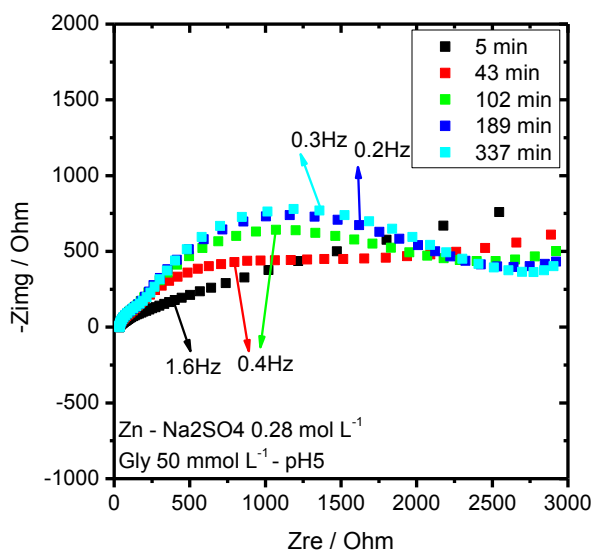
As *Figura 116-119* mostram os diagramas de Nyquist e Bode para as impedâncias eletroquímicas registradas para o sistema Zn/solução Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 em intervalos dentro do período de 48 horas. Os diagramas de EIS, excluída a medida em 5 min, revelam a existência de pelo menos duas constantes de tempo na região de MF: a primeira próxima de 60 Hz e ângulo de fase com máximo ao redor de -45 graus; a segunda entre 5 e 1 Hz, sendo que a frequência diminui de 5 Hz em 43 min para 1 Hz em 540 min e se mantém neste valor até o fim dos experimentos. O ângulo de fase

para esta constante de tempo é ao redor de -42 graus, similar ao da primeira constante. A curva obtida em 5 min mostra um sistema em que predomina o efeito do óxido nativo e o processo de transferência de carga.

A 1ª primeira constante de tempo foi relacionada à camada de óxido nativo que com o passar do tempo pode agregar hidroxissulfatos insolúveis sobre a superfície. No entanto, verifica-se que o módulo de resistência é ligeiramente menor na presença de Gly comparado ao seu valor na ausência da mesma, o que se deve à formação de alguns complexos de Zn com Gly. A segunda constante de tempo em frequências próximas a 1Hz foi atribuída à capacitância da dupla camada elétrica e à resistência de transferência de carga.

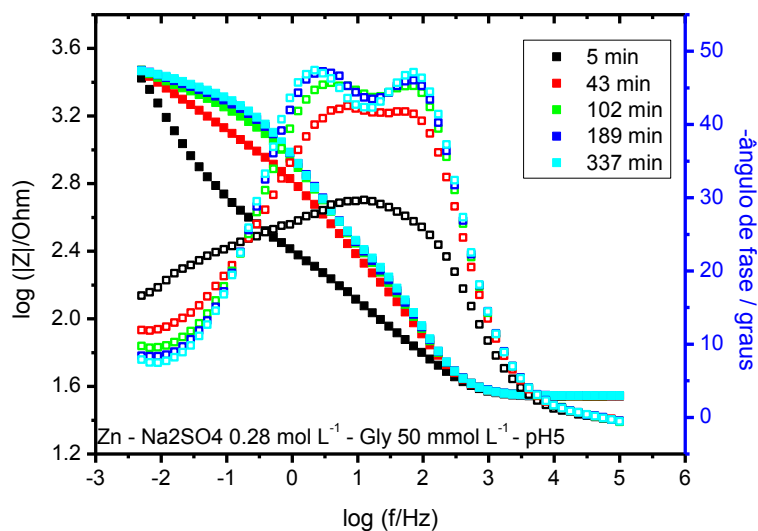
Todas as curvas mostram ao redor de 10 mHz o início de uma terceira constante de tempo de difícil definição em função do pequeno número de pontos registrados nesta região e por isso essa constante de tempo não é analisada com os CEE.

Figura 116. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



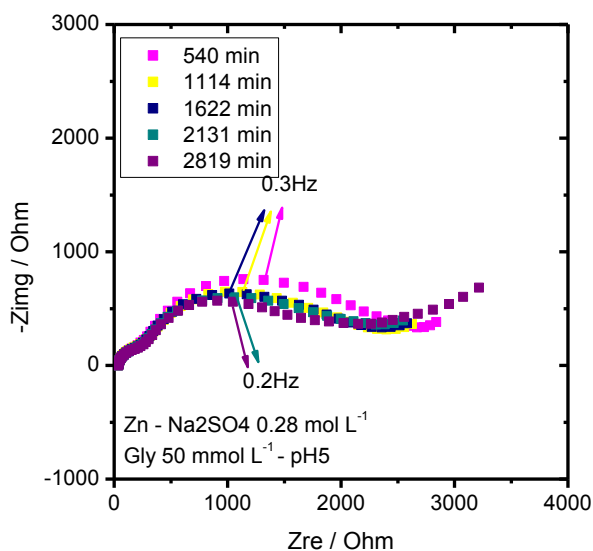
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 117. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



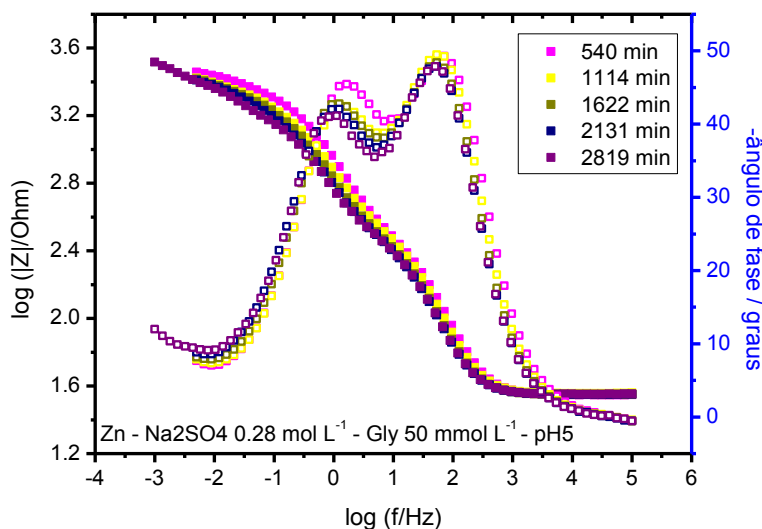
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 118. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 119. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A Tabela 19 mostra os valores dos elementos do circuito elétrico equivalente (CEE) ajustado para o sistema Zn/solução Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. Para a curva obtida após 5 min de imersão o ajuste também se dá com duas constantes de tempo, porém a resistência de transferência de carga é bem menor que as demais, pois o óxido nativo não teve tempo de crescer e se modificar.

A 1ª constante de tempo, ao redor de 60 Hz, que está relacionada a uma camada de óxido/hidrossulfato revela valores de $CPE1-T_{filme}$ constantes ($\sim 3,5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$) no período de 5 a 540 minutos, com ligeiro aumento em tempos mais longos ($(3,5 \text{ a } 5,0) \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$). A expoente n_1 mostra valores constantes ao redor de 0,92 durante todo o intervalo de tempo em que foram realizados os experimentos, indicando que existe uma camada com propriedades mais ou menos uniformes do início ao fim do período de imersão. Já os valores da resistência elétrica do filme aumentam com o tempo até 1114 minutos, sugerindo que existe uma compactação do mesmo com a diminuição dos poros existentes. Após os 1114 minutos, a resistência do filme apresenta

uma ligeira diminuição, que pode estar relacionado a uma contração (compactação) do filme de óxido/hidroxissulfato em tempos mais longos de medida. Isso também vale para o comportamento observado para os valores de $CPE1-T_{filme}$.

A 2ª constante de tempo relacionada ao processo de transferência de carga tem valores praticamente constantes de $CPE2-T_{dl}$ e R_{ct} entre 102 e 540 minutos. Em tempos de imersão > 540 minutos observa-se o aumento dos valores de $CPE2-T_{dl}$ e a diminuição dos valores de R_{ct} . De modo geral pode-se dizer que no período de 102 a 540 minutos de imersão existe uma camada com características de bloqueio da superfície que em tempos > 540 minutos contrai e facilita o processo de transferência de carga.

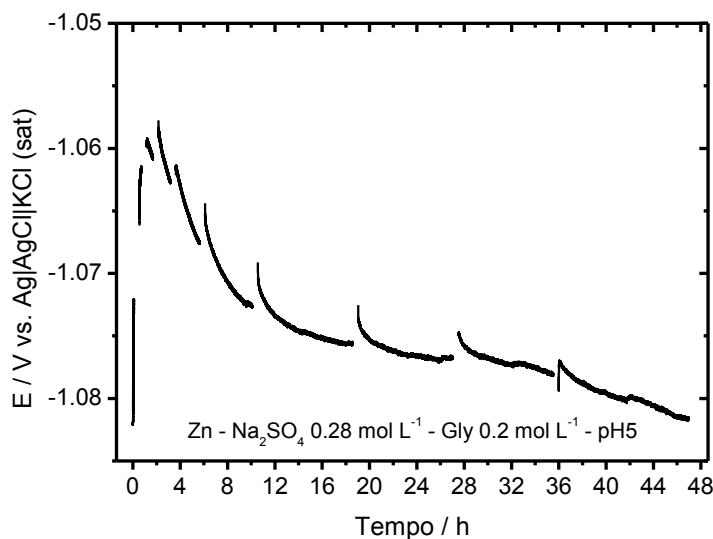
A *Figura 120* mostra as curvas de potencial de circuito aberto obtidas para o sistema Zn/solução Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 durante o período de 48 horas. As curvas mostram que até 4 horas o sistema exibe um aumento do potencial de 25 mV, com posterior diminuição de -1,060 V para -1,080 V entre 4 e 48 horas. O aumento de potencial pode ser devido à modificação do óxido de zinco nativo e a diminuição pode estar relacionada à alteração do filme por adsorção de Gly ou sulfato sobre o óxido. O potencial entre início e término de cada medida de impedância eletroquímica variou de ca. 2,5 mV, valor que pode ser considerado dentro de um estado estacionário.

Tabela 19. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} +Gly 0,05 mol L^{-1} em pH 5

Componente	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$\text{CPE1-} T_{\text{filme}}/10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{\text{filme}}/\Omega \text{ cm}^2$	$\text{CPE2-} T_d/10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_{ct}/\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min								
5	34,6 (0,1)	3,9 (8,7)	0,93 (0,1)	29,9 (6,2)	12 (2)	0,5 (X)	1086 (15,1)	$9,1 \times 10^{-5}$
43	34,8 (0,4)	3,3 (15,4)	0,93 (2,0)	97,0 (15,2)	4,4 (3,8)	0,56 (1,9)	1778 (6,3)	$9,6 \times 10^{-4}$
102	34,9 (0,4)	3,5 (8,2)	0,91 (1,1)	172,7 (7,2)	2,7 (2,8)	0,65 (1,7)	2128 (3,5)	$7,9 \times 10^{-4}$
189	34,9 (0,4)	3,5 (6,5)	0,91 (0,9)	203,3 (5,1)	2,3 (2,6)	0,71 (1,4)	2230 (2,9)	$7,4 \times 10^{-4}$
337	34,9 (0,3)	3,5 (5,0)	0,91 (0,7)	234,9 (3,7)	2,2 (2,3)	0,75 (1,2)	2215 (2,6)	$7,0 \times 10^{-4}$
540	35,1 (0,3)	3,5 (4,4)	0,92 (0,6)	286,7 (3,1)	2,5 (2,3)	0,77 (1,4)	2122 (3,0)	$7,8 \times 10^{-4}$
1114	35,8 (0,3)	3,9 (4,4)	0,92 (0,7)	290,9 (3,2)	3,3 (2,6)	0,75 (1,8)	1917 (4,0)	$9,1 \times 10^{-4}$
1622	35,2 (0,3)	4,5 (4,1)	0,92 (0,6)	269,5 (2,8)	3,8 (2,1)	0,76 (1,5)	1790 (3,2)	$8,7 \times 10^{-4}$
2131	35,3 (0,4)	4,8 (4,6)	0,92 (0,7)	259,3 (3,2)	4,5 (2,3)	0,74 (1,8)	1794 (4,1)	$1,0 \times 10^{-3}$
2819	35,5 (0,4)	5,0 (4,4)	0,92 (0,7)	264,3 (2,9)	4,9 (2,2)	0,76 (1,8)	1678 (3,9)	$1,1 \times 10^{-3}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 120. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.

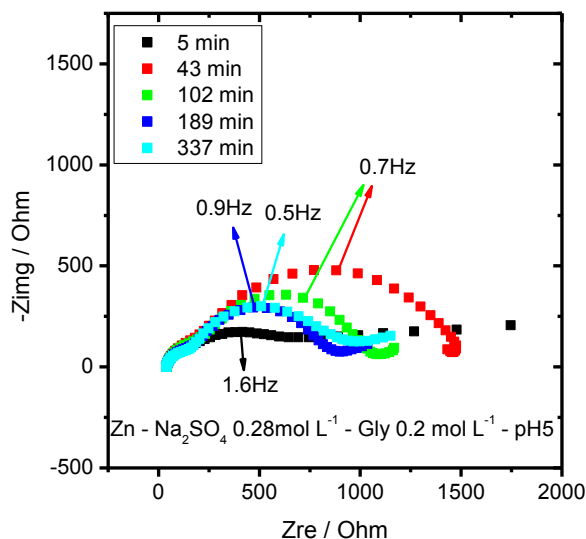


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As Figuras 121-124 mostram os diagramas de Nyquist e Bode obtidos durante o período de 48 horas para o sistema Zn/solução Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. Os diagramas mostram pelo menos duas constantes de tempo durante todo o período de imersão: a primeira constante de tempo ocorre entre 100 e 60 Hz e está relacionada com o filme de óxido e Gly, e a segunda constante de tempo ocorre entre 4,8 e 0,58 Hz e foi atribuída ao processo de transferência de carga. Os ângulos de fase variam muito pouco com o tempo; para a 1ª constante de tempo entre -44 e -35 graus e para a segunda entre -40 e -30 graus. Não há uma diferença muito grande em relação aos dados obtidos com $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ Gly, sendo a diferença mais marcante a diminuição do ângulo de fase da 1ª constante de tempo e a diminuição do módulo de impedância. A diminuição do módulo de impedância pode estar relacionada à diminuição da impedância real do sistema devido ao efeito de complexação da Gly que deve diminuir a resistência do filme e facilitar a transferência de carga. Principalmente em tempos mais longos observa-se o início de uma terceira constante de tempo em frequências da ordem de 10

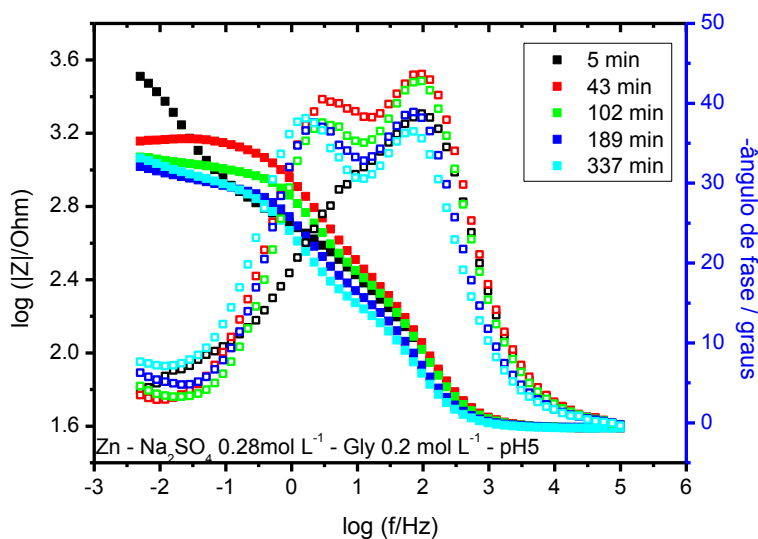
mHz, porém, como anteriormente há poucos pontos nesta região para analisar esse processo.

Figura 121. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



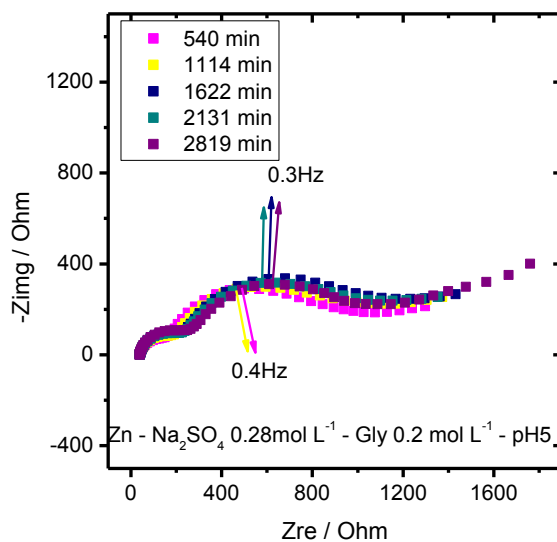
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 122. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



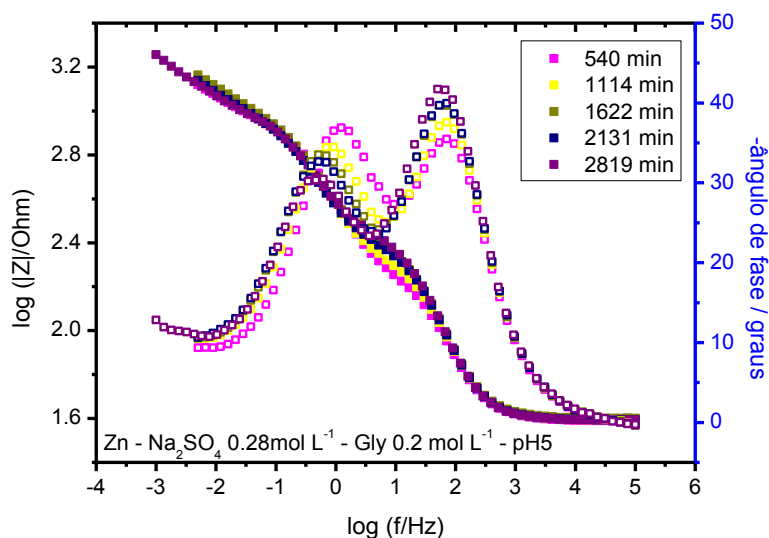
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 123. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 124. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A *Tabela 20* mostra os valores ajustados dos componentes do CEE para os diagramas de impedância mostrados nas *Figuras 121-124*. Os valores de $CPE1-T_{filme}$ são da ordem de 10^{-5} S cm⁻² sⁿ e tem ligeiro aumento até 337 minutos, mostrando que neste período pode ocorrer uma pequena modificação no filme como dissolução parcial da camada de óxido juntamente com adsorção de Gly. Em tempos superiores o valor de $CPE1-T_{filme}$ é aproximadamente constante em $5,9 \times 10^{-5}$ S cm⁻² sⁿ. Os valores de n_1 são constantes e iguais a 0,87 durante todo o período de imersão, indicando que as propriedades do filme, bem como sua rugosidade e poros não sofrem modificações importantes com o tempo. A resistência elétrica do filme mostra uma diminuição até 540 min sugerindo uma pequena modificação no filme. Em tempos > 540 min observa-se um aumento da resistência do filme que pode estar relacionado à diminuição do tamanho de poros com maior adsorção de Gly ou de hidroxissulfatos com do tempo.

A 2^a constante de tempo entre 4,8 e 0,58 Hz tem seu máximo de ângulo de fase deslocado para frequências menores com o tempo de imersão. Excluída a medida em 5 min, os valores de $CPE2-T_{dl}$ aumentam ligeiramente com o tempo e os valores de R_{ct} variam muito pouco: diminuem ligeiramente até 189 min, estabilizam até 540 min, aumentam até 1114 min para permanecer constante até o fim do experimento. A partir de 43 min de imersão, o expoente n_2 é praticamente constante com valor ao redor de 0,77, o que sugere uma superfície bastante heterogênea na região onde ocorre a transferência de carga.

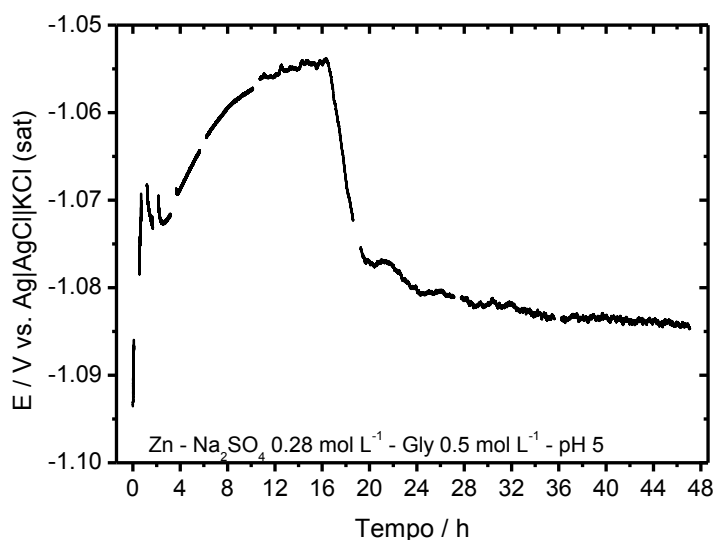
Tabela 20. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de Na₂SO₄ 0,28 mol L⁻¹+Gly 0,2 mol L⁻¹ em pH 5

Componente	$R_s/\Omega\text{ cm}^2$	$CPE1-T_{filme}/10^{-5}\text{ S cm}^{-2}\text{ s}^n$	n_1	$R_{filme}/\Omega\text{ cm}^2$	$CPE2-T_{dl}/10^{-4}\text{ S cm}^{-2}\text{ s}^n$	n_2	$R_{ct}/\Omega\text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min								
5	38,8 (0,1)	3,7 (4,6)	0,87 (0,6)	155,9 (4,6)	5,0 (2,7)	0,57 (2,2)	581 (3)	$1,6 \times 10^{-4}$
43	38,9 (0,2)	3,6 (3,5)	0,87 (0,5)	261,9 (2,6)	2,1 (2,7)	0,76 (1,3)	1296 (2)	$3,1 \times 10^{-4}$
102	39,1 (0,3)	3,9 (4,5)	0,87 (0,7)	243,4 (2,9)	2,6 (3,6)	0,79 (1,8)	905 (3)	$6,2 \times 10^{-4}$
189	39,1 (0,2)	5,3 (4,3)	0,87 (0,7)	184,3 (2,7)	4,0 (3,9)	0,77 (1,8)	868 (5)	$5,0 \times 10^{-4}$
337	38,8 (0,2)	6,5 (3,7)	0,87 (0,5)	157,3 (2,1)	5,4 (3,3)	0,77 (1,7)	848 (4)	$3,7 \times 10^{-4}$
540	38,9 (0,3)	6,2 (4,5)	0,87 (0,7)	149,6 (2,1)	6,9 (2,4)	0,78 (1,4)	846 (4)	$6,9 \times 10^{-4}$
1114	39,2 (0,2)	6,0 (3,2)	0,87 (0,5)	177,2 (1,5)	9,0 (2,2)	0,77 (1,5)	961 (5)	$4,9 \times 10^{-4}$
1622	40,0 (0,2)	5,7 (2,8)	0,88 (0,5)	210,1 (1,3)	10 (1,9)	0,76 (1,5)	1089 (5)	$4,8 \times 10^{-4}$
2131	39,3 (0,2)	5,8 (2,7)	0,87 (0,4)	209,2 (1,3)	11 (2,0)	0,75 (1,6)	1099 (5)	$4,7 \times 10^{-4}$
2819	39,2 (0,2)	5,9 (2,4)	0,88 (0,4)	236,9 (1,2)	12 (1,9)	0,73 (1,7)	1086 (5)	$4,1 \times 10^{-4}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A *Figura 125* mostra as curvas de potencial em circuito aberto registradas durante o período de 48 horas para o sistema de Zn/solução Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. Como anteriormente, o valor de E_{oc} aumentou 25 mV entre até 2 h e mostrou um segundo aumento após 4 h de imersão, seguido de uma diminuição do potencial entre 16 a 20 h de imersão, onde atinge um potencial praticamente estacionário em $-1,085 \text{ V}$. Essas variações de potencial embora não se refletem numa instabilidade das medidas de EIS porque a variação de potencial entre o início e término de cada medida é muito pequena.

Figura 125. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.



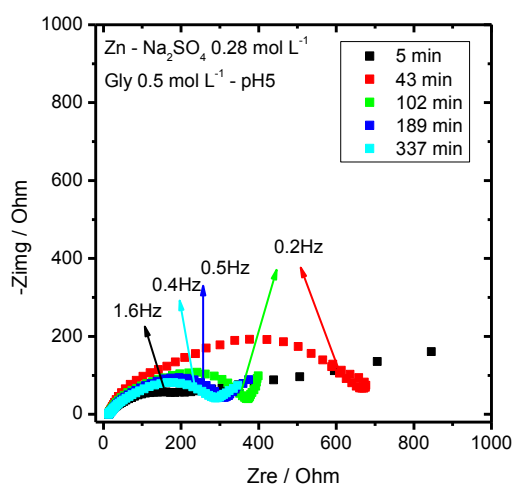
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As *Figuras 126-129* mostram os diagramas de Nyquist e Bode das medidas de impedância eletroquímica obtidas para o sistema de Zn/solução Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 em diversos tempos de imersão. As curvas de impedância apresentaram em todos os tempos de imersão, com exceção de 5 min, pelo menos duas constantes de tempo bem definidas: a 1ª constante de tempo (excluída a medida em 5 min) ocorre entre 120 e 20 Hz, sendo que a frequência do máximo diminui de 120 Hz em 43 min para 28 Hz

em 337 min, em seguida aumenta para ~ 47 Hz em 540 min e para ~ 68 Hz em 1114 min e diminui continuamente para ~ 20 Hz em 2819 min; a 2ª constante tempo diminui regularmente sua frequência de máximo de ângulo de fase de 4,6 Hz em 43 min para 1 Hz em 2819 min, sendo esta mal definida nas últimas duas medidas (2131 e 2819 min) como consequência da sobreposição com uma constante de tempo difusional. Em frequência muito alta (da ordem de 10^5 Hz há indícios de nova constante de tempo que poderia se atribuída à adsorção de Gly sobre o óxido de zinco, e em frequências muito baixas como 4 mHz observa-se outra constante de tempo para 2819 min que corresponde a um processo de difusão, possivelmente de complexos de Gly com Zn em solução. A 1ª constante de tempo foi relacionada com a presença predominante de um filme nativo de ZnO até aproximadamente 337 min. Após esse tempo, essa constante de tempo parece ser predominantemente determinada por um filme de natureza ligeiramente diferente, que pode ser a transformação de óxido de zinco em hidróxido com incorporação de hidroxissulfatos e Gly, como já citado anteriormente.

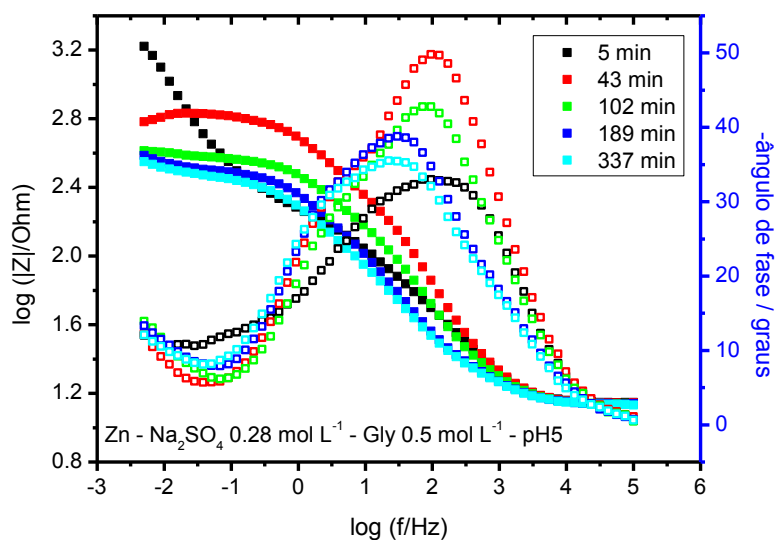
Diferentemente dos sistemas com $0,05$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina esse sistema mostra características de um processo difusional em baixa frequência devido ao comportamento da curva, que pode ser ajustada em frequências $<0,1\text{Hz}$ com um elemento de Warburg.

Figura 126. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



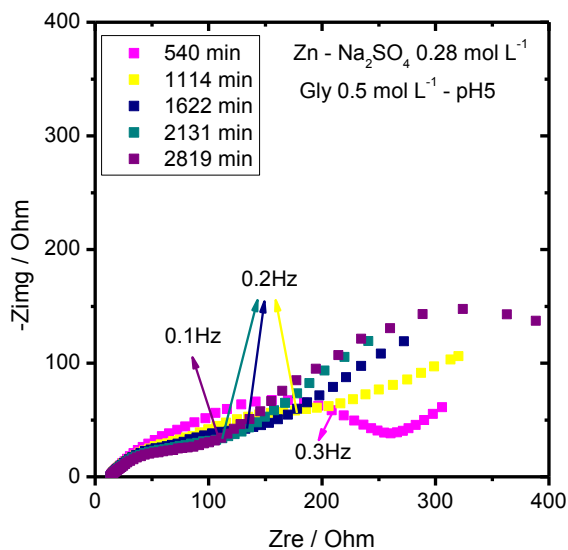
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 127. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



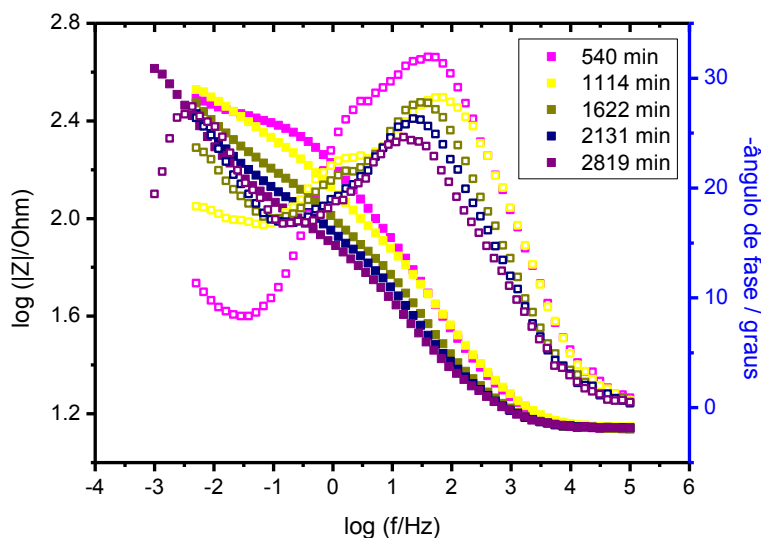
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 128. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 129. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução em Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A Tabela 21 mostra os valores das componentes elétricas que se ajustam as medidas de impedância realizadas no sistema Zn/solução Na_2SO_4 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. Para discussão dos resultados serão utilizados os ajustes que utilizando o circuito com duas constantes de tempo em paralelo, embora o ajuste das curvas obtidas em 189 e 337 min apresenta erros mais elevados, de modo que esse intervalo de tempo precisa novos estudos no futuro. Aqui se repete o que tem acontecido para outros sistemas deste trabalho, entre 189 a 540 min ocorre uma transição de características dos filmes formados sobre o eletrodo que deve ser estudada por outras técnicas *in situ*.

A Tabela 21 (excluídos os dados obtidos em 5 min) mostra que os valores de $CPE1-T_{filme}$ aumentam de uma ordem de grandeza praticamente até 337 min, se mantém aproximadamente iguais dentro dos erros entre 337 e 1114 min e continuam aumentando após esse tempo até o fim dos experimentos, sugerindo que há fortes alterações na natureza do filme formado sobre o eletrodo. O valor do expoente n_1 diminui de 0,83 em 43 min para 0,61 em 337 min e depois se mantém constante ao redor de 0,6 até o fim dos

experimentos, apontando também para mudanças importantes nas propriedades do filme. A R_{filme} não mostra grande alteração até 337 min sugerindo domínio das propriedades pelo ZnO nativo, porém, a partir de 1114 min tem seu valor diminuído para de cerca de 250 para ca. $80 \Omega \text{ cm}^2$. Esse conjunto de dados mostra que há alterações importantes no filme superficial na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly, que devem estar relacionadas com a formação de complexos e de hidróxicompostos.

Para a constante de tempo associada ao processo de transferência de carga, os valores de $CPE2-T_{dl}$ diminuem continuamente, enquanto os valores do expoente são da ordem de 0,8 até 540 min e da ordem de 0,5 em tempos mais longos. Isso sugere que após certo tempo a contribuição de difusão se torna importante nas frequências da segunda constante de tempo. O valor de R_{ct} diminui até 337 min sugerindo a dissolução do ZnO nativo e aumenta em tempos maiores do que 1622 min, porém nos tempos de 540 e 1114 min apresenta valores discrepantes entre si indicando mais uma vez que um estudo mais minucioso precisa ser feito no intervalo de 337 a 1114 min. Neste intervalo são muitos os fatores que tem grande influência como mudança da área real do eletrodo, alteração das espécies formadas na superfície e em solução, mudança de pH local entre outras.

Pode-se dizer que a adição de glicina às soluções de sulfato de sódio em pH 5 mostrou que os sistemas revelam diminuição dos valores de R_{ct} , o que provavelmente está relacionado à formação de complexos com Zn oxidado, que por sua vez libera superfície para mais dissolução do zinco e diminui a concentração de Zn^{2+} livre em solução. Outro fator que deve ajudar nessa diminuição dos valores de R_{ct} é a inibição da formação de hidroxissulfatos que bloqueiam a superfície. Do ponto de vista da deposição galvânica quanto mais a superfície do zinco é exposta à reação com íons de cobalto maior será a deposição. Isso, porém, não revela que maiores concentrações de glicina devam ser melhores no processo de deposição, pois a formação de complexos dos tipos $\text{M}(\text{Gly})_2$ e $\text{M}(\text{Gly})_3$, onde M é o metal que se deposita, dificultaria o processo de deposição.

Tabela 21. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de Na_2SO_4 0,28 mol L^{-1} +Gly 0,5 mol L^{-1} em pH 5.

Componente	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE1-T_{filme}/10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{filme}/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE2-T_{dl}/10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_{ct}/\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min								
5	13,8 (0,3)	5,6 (0,8)	0,83 (1,8)	27,9 (10,7)	10,6 (2,2)	0,5 (X)	239,7 (1,6)	$3,6 \times 10^{-4}$ 1,6Hz
43	14,2 (1,3)	9,5 (4,4)	0,77 (0,8)	287,4 (3,8)	4,3 (3,5)	0,78 (2,8)	378,7 (3,9)	$2,4 \times 10^{-4}$ 0,2Hz
102	13,8 (1,8)	21,1 (7,3)	0,71 (1,4)	212,9 (6,8)	8,0 (7,2)	0,78 (5,8)	166,1 (10,1)	$4,1 \times 10^{-4}$ 0,2Hz
189	14,7 (2,3)	56,0 (8,9)	0,65 (2,1)	238,6 (12,5)	13,4 (15,5)	0,82 (14,5)	103 (31,3)	$1,9 \times 10^{-4}$ 0,5Hz
337	14,2 (2,4)	78,1 (9,3)	0,61 (2,3)	214,6 (13,2)	14,4 (12,2)	0,83 (12,7)	96,0 (28,9)	$1,5 \times 10^{-4}$ 0,4Hz
540	13,7 (3,8)	77,5 (12,9)	0,59 (3,4)	144,6 (13,0)	17,8 (4,9)	0,78 (7,9)	128,5 (14,9)	$1,4 \times 10^{-4}$ 0,3Hz
1114	13,9 (3,5)	59,2 (13,7)	0,62 (3,3)	83,7 (10,2)	41,4 (2,6)	0,54 (5,8)	218,2 (9,6)	$9,3 \times 10^{-5}$ 0,2Hz
1622	14,2 (1,8)	93,3 (9,2)	0,63 (2,3)	77,5 (7,8)	71,6 (3,6)	0,58 (7,7)	140,3 (12,8)	$1,0 \times 10^{-4}$ 0,2Hz
2131	14,3 (1,6)	133,3 (4,9)	0,60 (1,5)	76,1 (3,6)	132 (5,6)	0,5 (X)	165,6 (6,9)	$6,9 \times 10^{-5}$ 0,2Hz
2819	14,3 (1,3)	198 (3,2)	0,56 (1,2)	80,1 (2,4)	229 (4,3)	0,5 (X)	277,4 (15,0)	$6,8 \times 10^{-5}$ 0,1Hz

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

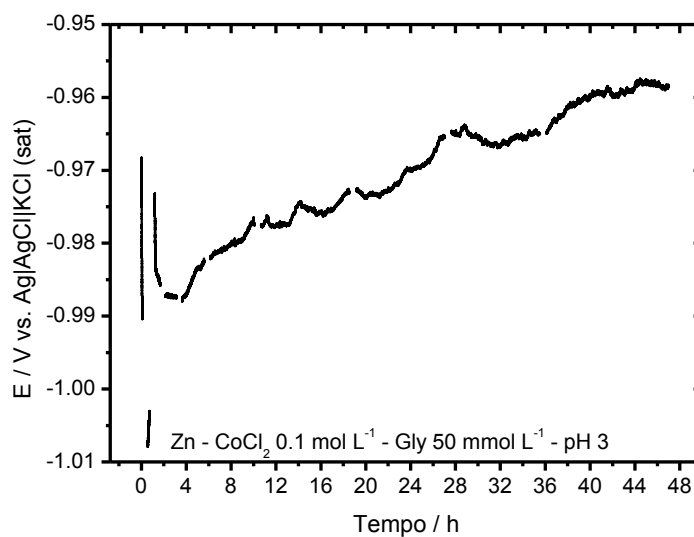
5.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica durante o período de deposição de cobalto

Os estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica para as deposições de cobalto serão apresentadas apenas para soluções contendo Gly porque na sua ausência há grande número de oscilações em circuito aberto e o tempo de medida de impedância é relativamente longo, resultando em medidas fora da condição de estado estacionário. Uma alternativa para um trabalho futuro é usar o procedimento Multisine que levaria apenas 12 min para obter o espectro e garantindo assim a estabilidade necessária para a medida de EIS.

5.8.1 Deposição de cobalto em solução de cloreto pH 3

A *Figura 130* mostra o potencial em circuito aberto registrado durante o período em que o sistema foi estudado; durante este período também foram intercaladas medições de EIS. Esta figura revela que o potencial em circuito aberto varia ao redor de 50 mV (-1,01 a -0,96 V) durante o período de deposição, porém não variou mais do que 5 mV no intervalo de tempo em que foram realizadas as medidas de EIS. O potencial foi sempre superior ao observado para o Zn (<-1,02 V) na ausência de íons cobalto, o que reflete um potencial misto com a participação do par Co^{2+}/Co . As principais reações envolvidas já foram mencionadas na introdução e na descrição do processo de deslocamento galvânico.

Figura 130. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

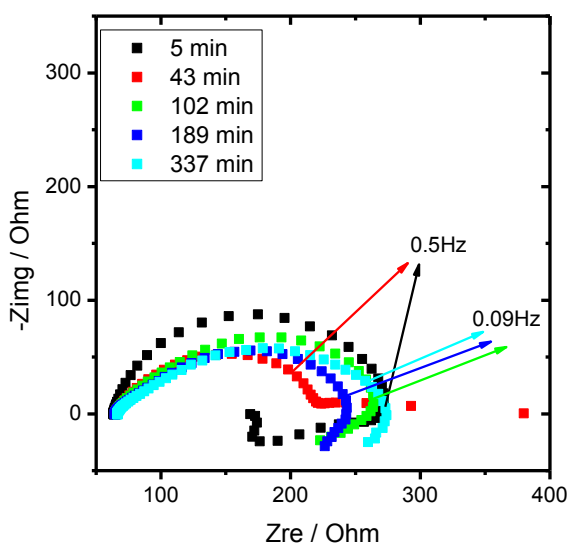
As Figuras 131-134 mostram os diagramas de impedância nas representações de Nyquist e Bode para o sistema zinco/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com glicina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3.

As Figuras 131 e 132 mostram os diagramas de Nyquist e Bode no intervalo de 0 a 337 minutos de deposição. Neste intervalo observa-se que com 5 minutos de deposição o sistema exibe duas constantes de tempo, sendo uma em MF e outra em BF com características indutivas. Em 43 minutos de deposição a característica indutiva não é observada, mas volta a aparecer em tempos de 102 a 540 minutos de deposição. Isso mostra que em tempos curtos de deposição existe uma instabilidade do sistema em baixas frequências devido à evolução do potencial como mostrado na Figura 130. Ainda em MF pode-se observar a existência de duas constantes de tempo, sendo a em mais alta frequência quase sobreposta à de transferência de carga, e associada à presença de óxido de zinco nativo e suas modificações ocorridas durante a reação de deposição de cobalto. As Figuras 133 e 134 mostram as medidas de impedância no intervalo de 540 a 2819 minutos, sendo possível observar que

existem pelo menos duas constantes de tempo em MF e possivelmente uma terceira constante de tempo que aparece em BF e tempos longos de deposição, que pode estar associada à adsorção de espécies iônicas metálicas na superfície do eletrodo. Porém, nem sempre essa constante de tempo mostra uma característica indutiva, cujo o aparecimento está relacionado também com a velocidade do processo de adsorção e tipo de espécie adsorvida, conforme sugerido no estudo do zinco em meio ácido por Cachet *et al.* [54].

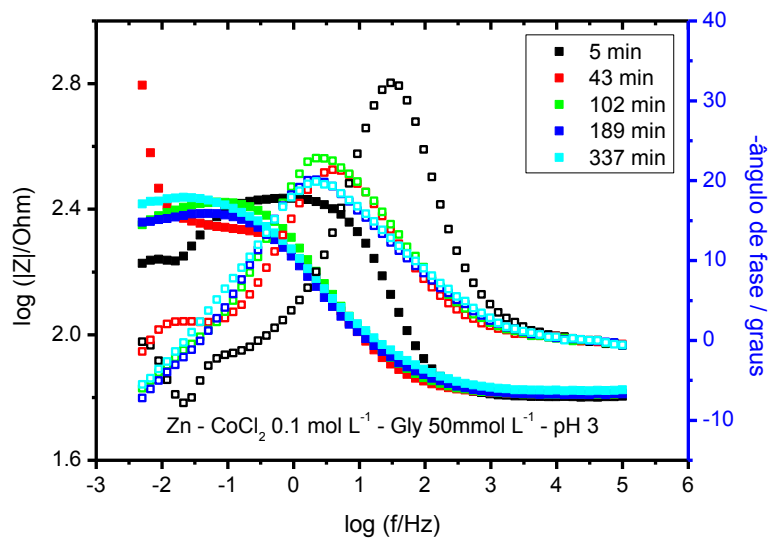
O máximo do ângulo de fase da segunda constate de tempo em MF, atribuído ao processo de transferência de carga, ocorre entre 2 e 5 Hz: entre 43 e 540 min diminui de 4,6 para 2,5 Hz e para tempos de 1114 a 2819 min permanece constante ao redor de 4,5 Hz. O ângulo de fase é praticamente constante ao redor de -22 graus em todo o intervalo de tempo de deposição.

Figura 131. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão



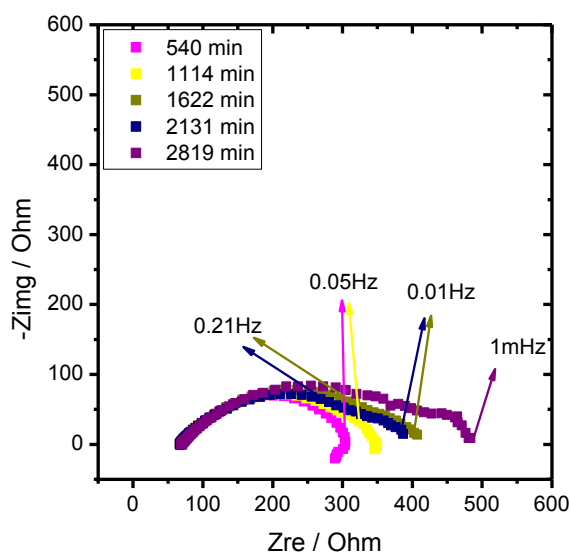
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 132. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



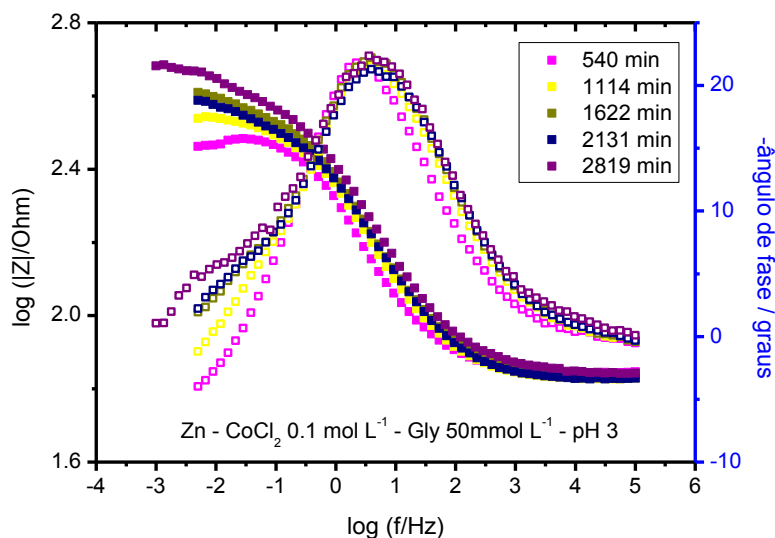
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 133. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 134. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Os diagramas de EIS apresentados nas Figuras 131-134 foram ajustados por CEE, sendo que no tempo de 5 minutos foi ajustado o circuito $R_s(\text{CPE}[R_1(\text{L}[R_2])])$, no tempo de 43 minutos $R_s(\text{CPE}[R_1])$ e nos demais tempos foi ajustado o circuito $R_s(\text{CPE}_1[R_1(\text{CPE}_2[R_2])])$. Os valores encontrados no ajuste estão na Tabela 22. Em tempos longos, os ajustes foram realizados também incluindo uma terceira constante de tempo, podendo esta ter comportamento capacitivo ou indutivo dependendo do tempo de deposição. A primeira constante de tempo em MF está relacionada à presença de um filme poroso formado na superfície do eletrodo, podendo este ser de óxido ou hidroxiclreto. Esta constante de tempo exibe um aumento nos valores de $\text{CPE}_1 \cdot T_{\text{filme}}$ que com o tempo tende a estabilizar em valores da ordem de $60 \mu\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$, indicando que a camada porosa exibe uma espessura relativamente constante. Isso se reflete também nos valores de n_1 que são da ordem de 0,7 até 540 min e da ordem de 0,6 até 2131 min, sugerindo que as propriedades do filme se alteram entre 540 e 1114 min. Já os valores de R_{filme} mostram que a resistência elétrica do filme diminui até 337 min, cresce entre 540 e 1622 min, diminui para 2131 min e volta a crescer em 2819 min. O

crescimento da resistência do filme pode estar associado ao crescimento do filme global que inclui também a 3ª constante de tempo. A diminuição da resistência observada em tempos curtos sugere uma diminuição da espessura do óxido nativo ou aumento de sua porosidade com o tempo.

A segunda constante de tempo em MF está relacionada ao processo de transferência de carga, que envolve basicamente oxidação do zinco e redução de íons cobalto, podendo ocorrer evolução de hidrogênio. Os valores de CPE_2 - T_{dl} crescem até 337 min, depois diminuem quase uma ordem de grandeza e permanecem constante entre 540 e 1622 min de deposição, voltando a aumentar nos tempos mais longos. Os valores do expoente n_2 diminuem de 0,87 para 0,65 até 337 min; e diminui de 0,72 em 540 min para 0,53 em 2131 min. Em ambos os casos, esse comportamento sugere mudanças nas propriedades de distribuição de corrente nas regiões da superfície do eletrodo onde ocorre a transferência de carga. Os valores de R_{ct} aumentam até 337 min e permanecem constante até 1114 e voltam a aumentar até 2131 min, indicando que uma possível mudança na porosidade do filme altera as velocidades de reação de transferência de carga ou de acesso de reagente na base dos poros, dificultando o processo de transferência de carga. A terceira constante de tempo do sistema que aparece em BF é passível de ajuste, porém é difícil sua observação nos diagramas de Nyquist e Bode em função do pequeno número de pontos nesta região de frequências.

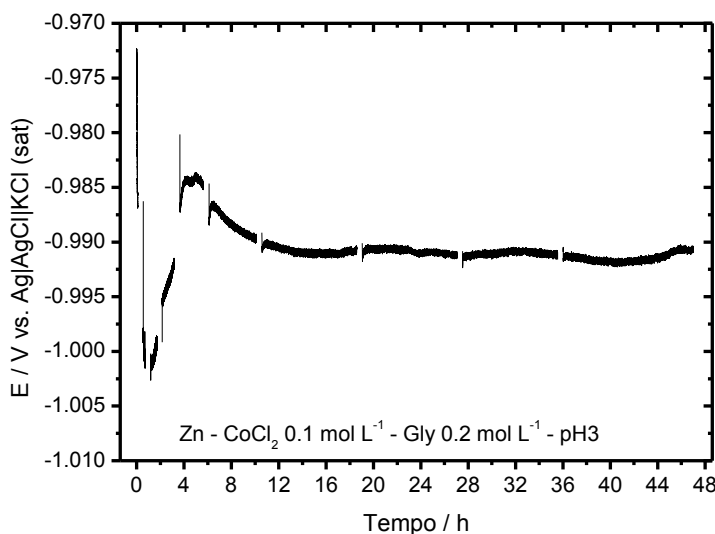
A *Figura 135* mostra as curvas de potencial em circuito aberto durante o período de 48 horas de deposição utilizando o banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. Observa-se que o potencial exibe uma queda de 30 mV no intervalo de 0 a 43 minutos, com posterior elevação de 20 mV entre 43 e 337 minutos e sua estabilização após ca. 6 horas de deposição. Em tempos superiores a 6 horas o sistema mostra potenciais mantendo-se entre $(-0,987 \pm 0,002) \text{ V}$ até o fim do processo de deposição. Comparativamente ao sistema estudado utilizando zinco/solução de NaCl $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 observa-se que este sistema exibe potencial de estabilização com ca. 40 mV maior, indicando que os íons Co^{2+} e cobalto metálico influenciam no processo deslocando positivamente este potencial.

Tabela 22. Parâmetros do CEE para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de CoCl_2 0,1 mol L⁻¹+Gly 0,05 mol L⁻¹ em pH 3

Componente	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE1-T_{filme}/10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{filme}/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE2-T_{dl}/\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_{ct}/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE3-T_{ads}/\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_3	$R_{ads}/\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo											
5	63,6 (0,1)	$1,0 \times 10^{-4}$ (1,0)	0,86 (0,2)	193,2 (0,6)			21,2 (4,9)				$4,1 \times 10^{-4}$
43	64,6 (0,2)	$1,0 \times 10^{-4}$ (1,3)	0,69 (0,4)	167,8 (0,5)							$2,4 \times 10^{-4}$
43*	64,6 (0,1)	$7,5 \times 10^{-4}$ (10,2)	0,73 (1,9)	93,2 (16,3)	$7,6 \times 10^{-4}$ (7,0)	0,87 (7,6)	69,6 (21,2)				$1,7 \times 10^{-4}$
102	64,5 (0,1)	$6,6 \times 10^{-4}$ (8,5)	0,72 (1,6)	86,1 (10,0)	$8,6 \times 10^{-4}$ (4,8)	0,81 (3,2)	108,0 (7,9)				$2,4 \times 10^{-4}$
189	64,4 (0,1)	$7,1 \times 10^{-4}$ (10,9)	0,68 (2,0)	56,0 (8,5)	$1,2 \times 10^{-3}$ (3,9)	0,75 (1,7)	135,0 (4,2)				$1,3 \times 10^{-4}$
337	66,1 (0,1)	$4,6 \times 10^{-4}$ (1,5)	0,72 (1,5)	43,4 (6,2)	$1,4 \times 10^{-3}$ (2,1)	0,65 (1,0)	168,5 (1,8)				$5,9 \times 10^{-5}$
540	69,7 (0,1)	$7,4 \times 10^{-4}$ (8,4)	0,71 (0,6)	80,2 (10,8)	$8,3 \times 10^{-4}$ (5,7)	0,72 (2,7)	164,2 (5,1)				$4,7 \times 10^{-5}$
1114	66,8 (0,1)	$6,9 \times 10^{-4}$ (7,2)	0,63 (1,4)	104,6 (11,3)	$8,3 \times 10^{-4}$ (3,8)	0,66 (3,4)	167,3 (7,3)				$3,5 \times 10^{-5}$
1114*	66,7 (0,1)	$7,8 \times 10^{-4}$ (6,4)	0,62 (1,3)	129,6 (10,3)	$7,3 \times 10^{-4}$ (3,7)	0,74 (4,2)	138,4 (9,1)	$2,2 \times 10^{-1}$ (14,7)	1 (X)	15,75 (6,1)	$2,8 \times 10^{-5}$
1622	68,1 (0,1)	$6,8 \times 10^{-4}$ (7,6)	0,62 (1,5)	122,3 (13,6)	$8,2 \times 10^{-4}$ (3,3)	0,63 (4,1)	187,8 (9,4)				$3,3 \times 10^{-5}$
1622*	67,9 (0,1)	$7,7 \times 10^{-4}$ (6,4)	0,60 (1,3)	156,7 (11,9)	$7,7 \times 10^{-4}$ (3,3)	0,70 (4,8)	150,6 (12,0)	$1,5 \times 10^{-1}$ (4,9)	1 (X)	30,0 (2,8)	$2,8 \times 10^{-5}$
2131	66,9 (0,1)	$4,3 \times 10^{-4}$ (11,0)	0,67 (1,8)	61,7 (15,1)	$1,1 \times 10^{-3}$ (1,8)	0,53 (1,8)	237,5 (4,8)				$6,4 \times 10^{-5}$
2131*	66,7 (0,1)	$6,2 \times 10^{-4}$ (7,2)	0,63 (1,4)	106,9 (11,5)	$1,0 \times 10^{-3}$ (2,2)	0,58 (2,6)	183,3 (7,1)	$1,6 \times 10^{-1}$ (5,0)	1 (X)	30,8 (2,8)	$2,5 \times 10^{-5}$
2819	69,1 (0,1)	$1,1 \times 10^{-3}$ (0,7)	0,54 (0,3)	366,3 (0,5)	$1,7 \times 10^{-1}$ (15,2)	0,87 (4,7)	58,0 (6,2)				$1,5 \times 10^{-4}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 135. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

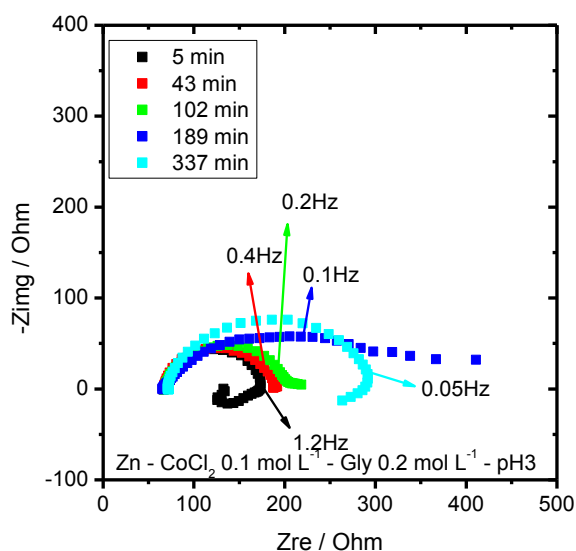
As Figuras 136-139 mostram as curvas de Nyquist e Bode em diferentes tempos para o Zn imerso em banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. A resistência da solução é da ordem de $66 \Omega \text{ cm}^2$, mostrando valor semelhante à solução com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina. Este sistema é bastante complexo com um número de 2 a 4 constantes de tempo e todas com ângulos de fase bem baixos, indicando ser o sistema muito pouco capacitivo. Entre 5 e 337 min observam-se pelo menos duas constantes de tempo, sendo uma em AF (entre 10^4 e 10^5 Hz) com ângulo de fase muito pequeno (~ -4 graus) e outra em MF-BF (diminuindo de 28 para 3 Hz) e ângulo de fase ao redor de -22 graus. Observa-se também início de uma terceira constante de tempo próximo a 0,1 Hz com ângulo de fase ao redor de -4 graus. Em 540 min observa-se a constante em AF e apenas uma constante de tempo em 1,46 Hz, que encobre outras constantes de tempo caso existam.

Entre 1114 e 2819 minutos são observadas 4 constantes de tempo bem definidas, sendo uma entre 10^4 e 10^5 Hz, duas em MF-BF e uma em BF ao redor de 0,015 Hz. As duas constantes de tempo em MF-BF se deslocam com

o tempo de imersão: 22 Hz (1114 min); 17,4 Hz (1622 min); 33 Hz (2131 min) e 44 Hz (2819 min); a outra em 0,78 Hz (1114 min); 0,58 Hz (1622 min); 1,8 Hz (2131 min); 0,52 Hz em (2819 min). Neste intervalo de tempo, o ângulo de fase da 2ª constante de tempo diminui e é sempre menor do que o da 3ª que está ao redor de -15 graus e diminui no tempo mais longo para -6 graus.

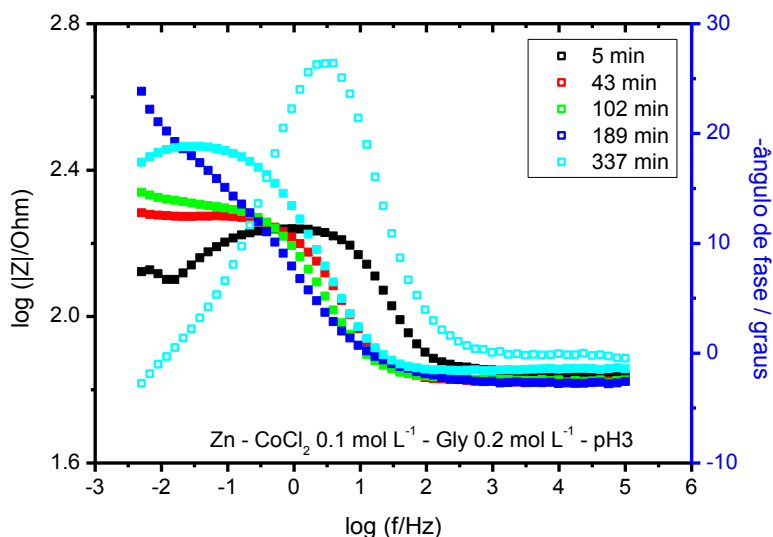
A 1ª constante de tempo em AF foi atribuída ao filme de Gly sobre o óxido de zinco ou cobalto e não foi considerada na análise com CEE, a 2ª constante de tempo foi atribuída ao filme de óxido/hidroxidocloreto/hidróxidos, a terceira à transferência de cargas e a quarta ao processo de formação ou relaxação dos adsorbatos em muito baixa frequência.

Figura 136. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



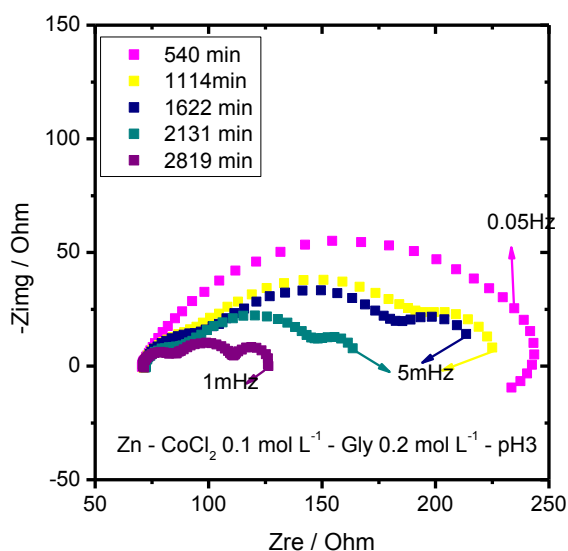
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 137. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



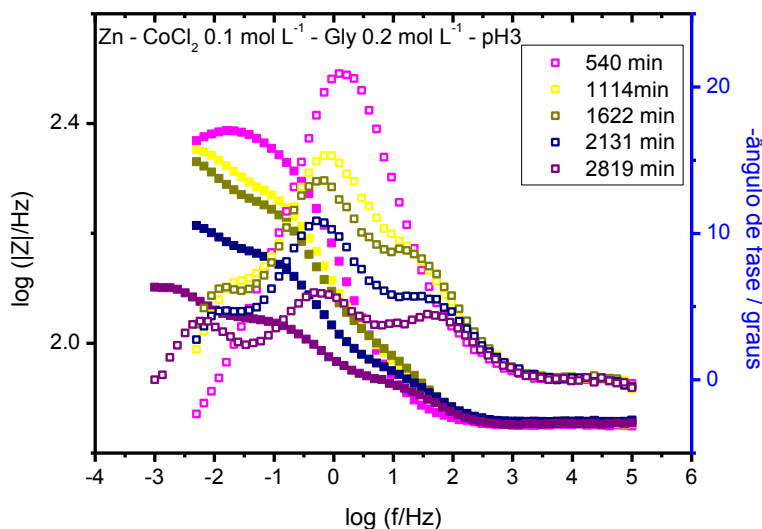
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 138. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 139. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A Tabela 23 mostra os valores ajustados das componentes elétricas do CEE. Os valores de $CPE1-T_{filme}$ aumentam até 189 min e depois se mantêm mais ou menos constantes a partir de 1114 min de reação. Para os tempos de 337 e 540 min têm-se valores que não seguem uma ordem em relação aos anteriores, lembrando sempre que esse intervalo de tempo tem sido associado neste trabalho como um período em que ocorrem as mudanças mais importantes no filme de óxidos e seus derivados (óxidos hidratados, hidróxidos e hidroxocloreto) formados sobre o eletrodo. Refletindo um pouco essas alterações nos filmes verifica-se que os valores do expoente n_1 oscilam com valores bastante diferentes até 540 min e a partir de 1114 min assumem um valor ao redor de 0,8, indicado ainda que as propriedades do filme são bastante heterogêneas ou distribuídas ao longo do filme. Os valores de resistência do filme também são variáveis até 540 min e são mais ou menos constantes a partir de 1114 min. Valores um tanto variáveis são obtidos para os parâmetros da constante de tempo de transferência de carga até 540 min, no entanto, para tempos maiores do que 1114 min os valores de $CPE2-T_{dl}$ aumentam, os valores de n_2 permanecem mais ou menos constantes ao redor de 0,8 e a R_{tc}

diminui regularmente. Esse comportamento sugere que a transferência de carga fica facilitada com o tempo, o que pode ser devido ao aumento de área ativa do eletrodo, ou dissolução dos produtos intermediários da superfície ativa, resultado no aparecimento de uma característica indutiva. É possível que a Gly também atue no sentido de diminuir a precipitação de produtos que não cobalto metálico na superfície do eletrodo.

A constante de tempo localizada em BF ($< 0,02$ Hz) mostra um arco capacitivo e em alguns tempos indutivo nos diagramas de Nyquist. Esta constante de tempo forneceu valores de capacitância muito elevados que têm sido associados a uma camada de adsorbato sobre uma grande área de cobertura, gerado pelo crescimento da superfície do eletrodo em contato com a solução. A resistência desta constante de tempo de BF é da ordem de $20 \Omega \text{ cm}^2$ semelhantemente aos observados por Cachet *et al.* [53] para a dissolução de zinco, sendo descrita como espécies adsorvidas ativadas por potencial do processo. Nessas medições de impedâncias não são observados comportamentos indutivos tão pronunciados como nos trabalhos de Cachet, o que provavelmente está relacionado à pequena corrente galvânica do sistema que tende a aumentar no final do processo de deposição, definindo bem a constante de tempo em BF.

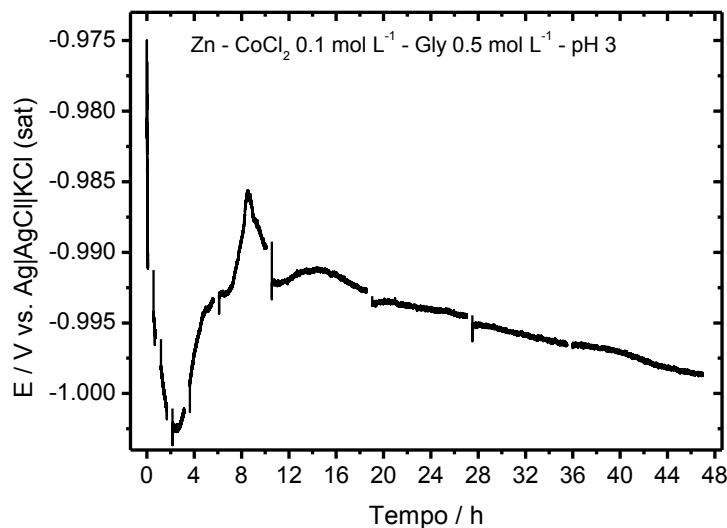
A *Figura 140* mostra as curvas de potencial em circuito aberto durante o período de 48 horas de deposição utilizando o banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. Semelhantemente ao observado no caso em que foi utilizado $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly, este sistema também exhibe uma diminuição de potencial até ca. 2 horas com posterior aumento em 8 horas e estabilização do mesmo em $(-0,995 \pm 0,005) \text{ V}$ até o final do processo de deposição. Isso mostra que os íons cobalto e a Gly exibem grande influência no potencial de circuito aberto quando adicionada ao banho de deposição, mostrando que seu mecanismo de ação possivelmente pode estar atrelado à adsorção na superfície e ao fato de íons Co(II) e Zn(II) formarem complexos com Gly.

Tabela 23. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de CoCl_2 0,1 mol L^{-1} +Gly 0,2 mol L^{-1} em pH 3.

Componente	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE1-T_{filme}/10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{filme}/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE2-T_{dl}/10^{-3} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_{ct}/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE3-T_{ads}/\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_3	$R_{ads}/\Omega \text{ cm}^2$	X^2
Tempo/min											
5	68,5 (0,1)	1,3 (10,4)	0,76 (1,3)	5,5 (7,3)	0,06 (12,3)	0,98 (0,6)	93,8 (0,7)				$1,8 \times 10^{-4}$
43	65,4 (0,4)	8,1 (6,0)	0,61 (7,5)	1,7 (13,3)	0,26 (29,2)	0,97 (3,2)	127,5 (0,8)				$2,0 \times 10^{-4}$
102	67,5 (0,2)	9,3 (10,2)	0,86 (2,2)	79,1 (17,2)	3,1 (27,3)	0,68 (3,5)	58,6 (23,5)				$4,2 \times 10^{-4}$
189	66,1 (0,3)	31 (1,5)	0,61 (0,7)	207 (1,6)	57,3 (9,7)	1 (X)	42,1 (5,6)				$1,1 \times 10^{-4}$
337	71,2 (0,1)	4,1 (5,4)	0,96 (1,0)	74,2 (6,9)	18 (3,7)	0,67 (1,0)	156,7 (3,5)				$7,1 \times 10^{-5}$
540	70,3 (0,1)	22 (0,5)	0,68 (0,2)	160,2 (1,5)							$1,3 \times 10^{-4}$
1114*	71,2 (0,1)	7,6 (6,9)	0,78 (1,5)	34,6 (3,6)	41 (1,0)	0,75 (1,0)	96,1 (1,6)	$3,3 \times 10^{-1}$ (3,3)	1 (X)	21,3 (1,7)	$4,9 \times 10^{-5}$
1622*	71,5 (0,1)	6,1 (5,7)	0,80 (1,2)	34,3 (2,2)	57 (0,8)	0,77 (0,9)	84,8 (1,2)	$4,8 \times 10^{-1}$ (2,9)	1 (X)	29,7 (1,6)	$6,3 \times 10^{-5}$
2131*	71,7 (0,1)	5,8 (6,0)	0,81 (1,2)	20,8 (1,8)	77 (0,7)	0,77 (0,7)	58,6 (0,9)	$8,7 \times 10^{-1}$ (3,1)	1 (X)	16,7 (1,7)	$5,5 \times 10^{-5}$
2819*	70,7 (0,1)	6,9 (7,9)	0,81 (1,7)	16,2 (2,1)	15 (0,8)	0,81 (1,2)	25,5 (1,5)	1,8 (2,4)	1 (X)	14,7 (1,3)	$9,5 \times 10^{-5}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

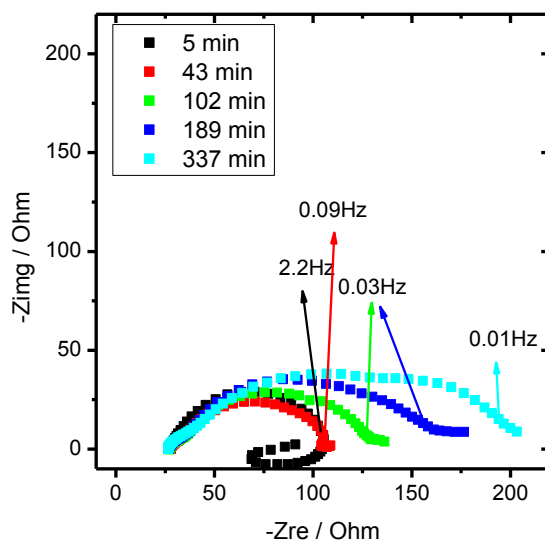
Figura 140. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

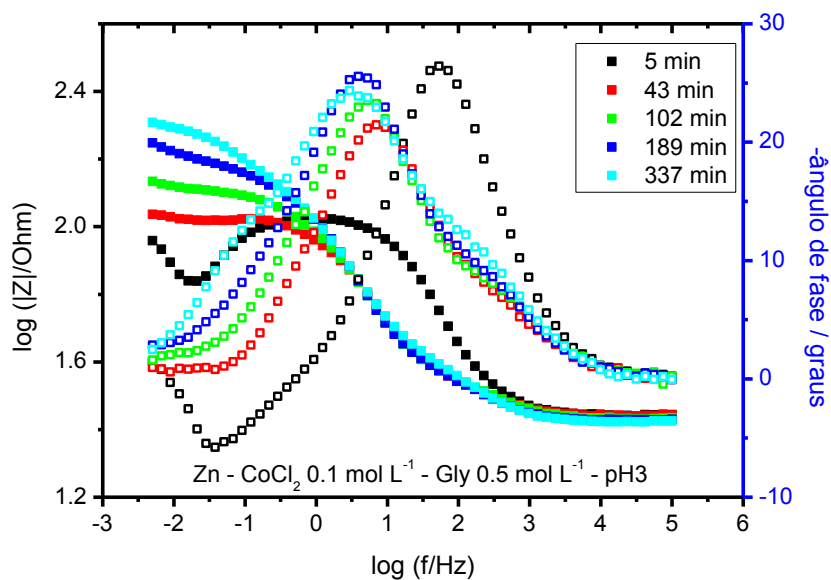
As Figuras 141-144 mostram os diagramas de Nyquist e Bode para os tempos de 5 a 2819 minutos de deposição utilizando banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. A natureza indutiva aparece somente em tempos muito curtos, o que sugere que o processo de relaxação de adsorbatos seja dificultado por outros processos de superfície em tempos mais longos. Entre o tempo de 43 min e 2819 minutos, o sistema revela três constantes de tempo sendo elas em AF-MF ($\sim 200 \text{ Hz}$), MF ($\sim 3 \text{ Hz}$), e BF ($\sim 0,01 \text{ Hz}$). De forma similar ao mencionado no sistema com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly, a constante de tempo que se apresenta em AF possivelmente está relacionada à um filme de óxidos sobre a superfície. Em regiões de MF a constante de tempo pode ser atribuída ao processo de transferência de carga, enquanto que em BF pode-se atribuir à camada adsorvida de íons metálicos.

Figura 141. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



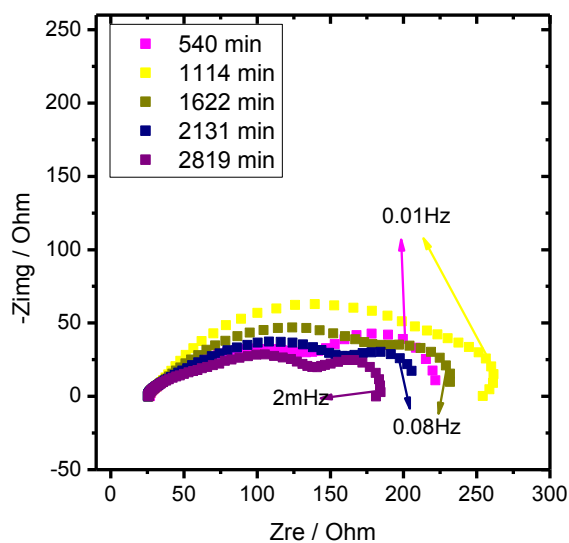
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 142. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



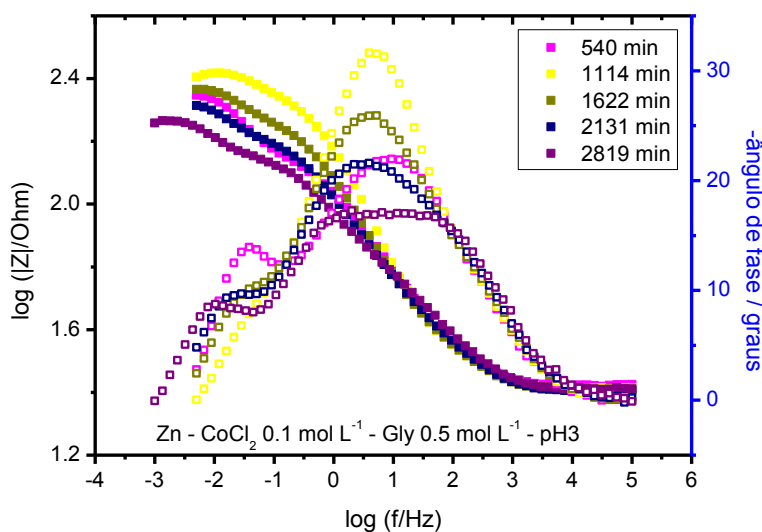
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 143. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 144. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A *Tabela 24* mostra os valores ajustados das componentes elétricas do CEE para as medidas de impedância eletroquímica realizadas utilizando o sistema Zn/banho CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. Neste caso, a resistência da solução mostrou valores da ordem de $25 \Omega \text{ cm}^2$, sugerindo que a adição de grande concentração de glicina influencia no meio aumentando sua condutividade. Em relação às demais componentes elétricas com, exceção da medida realizada em 5 min, todas as medidas exibiram pelo menos duas constantes de tempo bem definidas e uma terceira que não é tão bem definida em função do pequeno número de pontos em muito baixa frequência, todas dispostas em um CEE em cascata. Não foi possível atribuir a existência de uma constante de tempo no intervalo de frequências entre 10^4 e 10^5 Hz. Os valores ajustados podem ser observados na *Tabela 23*. As imagens obtidas através de microscopia óptica *in situ* não mostram grandes modificações na aparência do depósito em tempos até 337 minutos, o que não exclui a possibilidade de adsorção de Gly sobre o óxido de Zn. Nas curvas obtidas entre 43 minutos e 337 minutos foram ajustados dois circuitos equivalentes, um exibindo duas constantes de tempo e outro com três em cascata. Nos diagramas mostrados nas *Figuras 141 e 142* fica visível à existência de três constantes de tempo. A constante de tempo em mais alta frequência exibe valores de $CPE1-T_{filme}$ de $(3,2 \text{ a } 2,8) \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$ até 540 min. Diminui para $1,4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$ em 1114 e 1622 min e aumenta para ao redor de $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$ em 2131 e 2819 min de deposição. Os valores de n_1 variam discretamente com o tempo entre 0,78 e 0,85 e diminuem para as duas medidas em tempo mais longo, indicando pequenas alterações nas propriedades do filme. Os valores da R_{filme} são aproximadamente constantes até 1622 min de reação e crescem para os dois tempos mais longos. Tudo indica que o processo de dissolução do zinco e deposição de cobalto apresenta uma resistência de transferência de carga muito menor do que na ausência de íons cobalto(II).

A constante de tempo que aparece nos sistemas em MF mostra um aumento dos valores de $CPE2-T_{dl}$ com o passar do tempo, sendo essa componente relacionada à capacitância da dupla camada elétrica. Esse comportamento retrata o aumento da área do eletrodo com o passar do tempo.

Os valores de n_2 são constantes até 337 (0,75), e para tempos maiores oscilam no intervalo de 0,5 a 0,66. As resistências relativas ao processo de transferência de carga sugerem que os processos tanto de oxidação do zinco como de deposição do cobalto se mostram facilitados inicialmente e que com o tempo esse processo vai sendo dificultado. Esse fenômeno ocorre até o tempo de 1114 minutos, sendo observado que após esse período o processo exibe uma diminuição dos valores de R_{ct} , mostrando que a transferência de carga exibe novamente maior facilidade de ocorrer.

A terceira constante de tempo que aparece em BF mostra comportamento semelhante à observada no sistema em que foi adicionado 0,2 mol L⁻¹ de glicina, em que os valores de $CPE3-T_{ads}$ exibem valores crescentes com o tempo e podem ser considerados capacitores puros. Deste modo esta constante de tempo pode ser relacionada à adsorbatos de íons metálicos intermediários formados na superfície.

Tabela 24. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/banho de CoCl_2 0,1 mol L⁻¹+Gly 0,5 mol L⁻¹ em pH 3

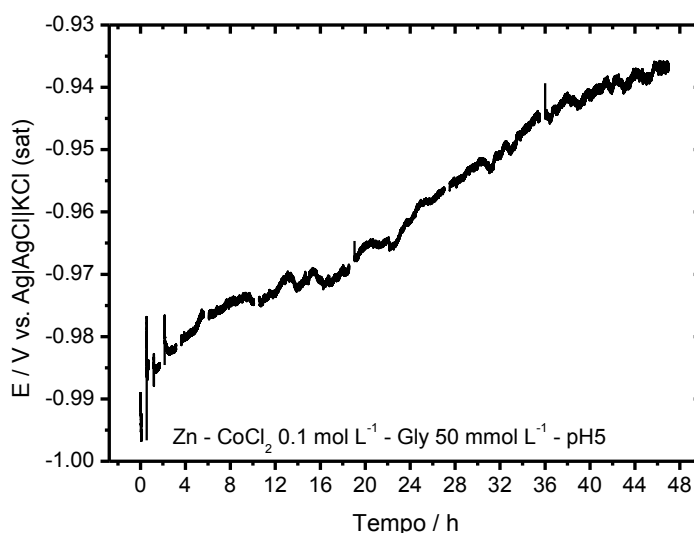
Componente	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE1-T_{filme}/10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{filme}/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE2-T_{dl}/\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_{ct}/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE3-T_{ads}/\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_3	$R_{ads}/\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min											
5	27,5 (0,2)	$2,5 \times 10^{-4}$ (1,4)	0,77 (0,3)	74,9 (0,7)							$1,9 \times 10^{-4}$
43*	24,5 (0,1)	$3,1 \times 10^{-4}$ (16,4)	0,78 (2,3)	10,8 (6,3)	$1,1 \times 10^{-3}$ (5,5)	0,75 (1,2)	65,4 (1,8)	$2,5 \times 10^{-2}$ (11,8)	1 (X)	7,7 (7,8)	$6,5 \times 10^{-5}$
102*	26,9 (0,1)	$2,5 \times 10^{-4}$ (13,4)	0,79 (2,0)	11,5 (4,3)	$1,4 \times 10^{-3}$ (3,6)	0,76 (0,9)	78,1 (1,3)	$3,6 \times 10^{-2}$ (8,2)	1 (X)	12,1 (5,1)	$8,1 \times 10^{-5}$
189*	26,7 (0,1)	$2,6 \times 10^{-4}$ (12,3)	0,81 (1,8)	12,8 (4,3)	$1,5 \times 10^{-3}$ (2,8)	0,74 (0,7)	99,9 (1,1)	$5,7 \times 10^{-2}$ (5,8)	1 (X)	18,9 (3,1)	$8,5 \times 10^{-5}$
337*	26,4 (0,1)	$1,8 \times 10^{-4}$ (9,8)	0,84 (1,4)	13,2 (3,6)	$2,4 \times 10^{-3}$ (1,3)	0,64 (0,6)	127,5 (1,0)	$6,1 \times 10^{-2}$ (3,6)	1 (X)	32,8 (2,1)	$6,1 \times 10^{-5}$
540	26,1 (0,1)	$2,8 \times 10^{-4}$ (5,9)	0,78 (1,0)	13,0 (X)	$2,6 \times 10^{-3}$ (1,3)	0,50 (1,2)	133,9 (0,9)	$8,3 \times 10^{-2}$ (3,6)	1,0 (1,3)	65,4 (2,1)	$4,5 \times 10^{-5}$
1114	25,6 (0,2)	$1,4 \times 10^{-4}$ (16,7)	0,85 (2,2)	11,8 (6,9)	$1,2 \times 10^{-3}$ (2,8)	0,66 (0,6)	201,6 (1,3)	$6,4 \times 10^{-2}$ (13,2)	0,86 (4,4)	35,0 (7,6)	$5,4 \times 10^{-5}$
1622	25,4 (0,1)	$1,4 \times 10^{-4}$ (10,9)	0,85 (1,5)	11,7 (4,7)	$2,2 \times 10^{-3}$ (0,7)	0,58 (0,4)	174,4 (0,6)	$1,8 \times 10^{-1}$ (3,2)	1 (X)	34,6 (1,7)	$5,0 \times 10^{-5}$
2131	25,2 (0,2)	$4,2 \times 10^{-4}$ (11,4)	0,76 (1,8)	20,4 (6,5)	$3,1 \times 10^{-3}$ (1,1)	0,54 (1,0)	141,0 (1,6)	$3,1 \times 10^{-1}$ (4,5)	1 (X)	36,7 (2,7)	$1,2 \times 10^{-4}$
2819	25,3 (0,2)	$5,7 \times 10^{-4}$ (7,7)	0,67 (1,4)	37,1 (4,6)	$4,8 \times 10^{-3}$ (1,6)	0,58 (1,9)	94,6 (2,6)	$5,2 \times 10^{-1}$ (4,3)	1 (X)	35,2 (2,4)	$2,0 \times 10^{-4}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

5.8.2 Deposição de cobalto em solução de cloreto pH 5

A *Figura 145* mostra a curva potencial-tempo para o sistema Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. Observa-se que a variação total de potencial em 48 h foi ao redor de 50 mV e aproximadamente linear. Os valores de potencial entre início e término de cada medida de EIS não variaram mais do que 5 mV para tempos superiores a 2 horas de deposição, o que sugere que o sistema apresenta estabilidade suficiente para fazer medidas de EIS, pelo menos nas regiões de altas e médias frequências. Esse ligeiro aumento de potencial com o tempo de reação deve-se à contribuição principalmente do ingresso do cobalto, que faz com que o potencial do sistema Zn/Co em solução alcance um potencial menos negativo do que o Zn em solução.

Figura 145. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/banho $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CoCl}_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.

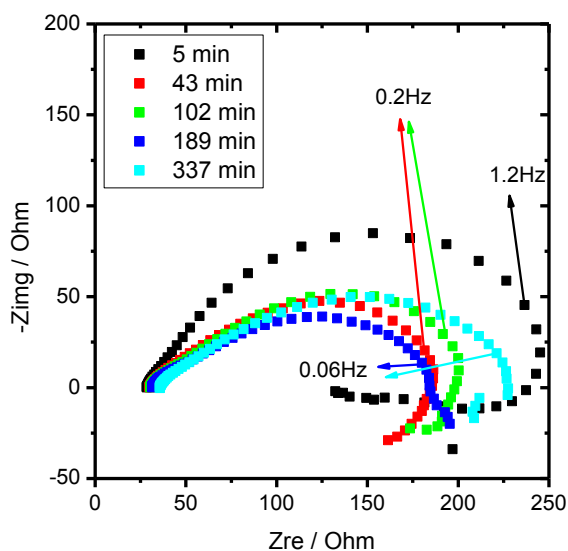


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Os diagramas de Nyquist e Bode obtidos durante o processo de deposição de cobalto utilizando o banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 podem ser observados nas *Figura 146-149*. Os diagramas de

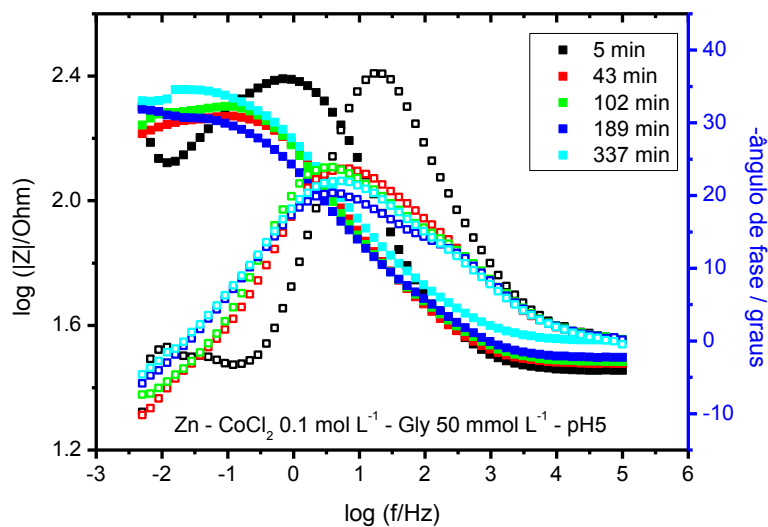
impedância eletroquímica mostram, no geral, três constantes de tempo sendo duas sempre ajustadas usando um CEE: uma em AF-MF que foi relacionada com a resistência elétrica e capacitância de um filme de óxido poroso de zinco inicialmente e depois pode conter hidroxicloretos, e outra em MF atribuída ao processo de transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica (interfase carregada). Há também uma constante de tempo em BF relacionada com um processo de relaxação de espécies adsorvidas, conforme mencionado anteriormente na discussão do Zn em cloreto, caracterizada por um processo indutivo. Após 1114 minutos de reação o processo indutivo fica menos evidente, a impedância aumenta e os dados em BF praticamente não podem ser ajustados, ou para ajustar um CEE aos dados experimentais é necessário fixar muitos parâmetros e por isso não foram comentados.

Figura 146. Diagramas de Nyquist do sistema de Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de deposição.



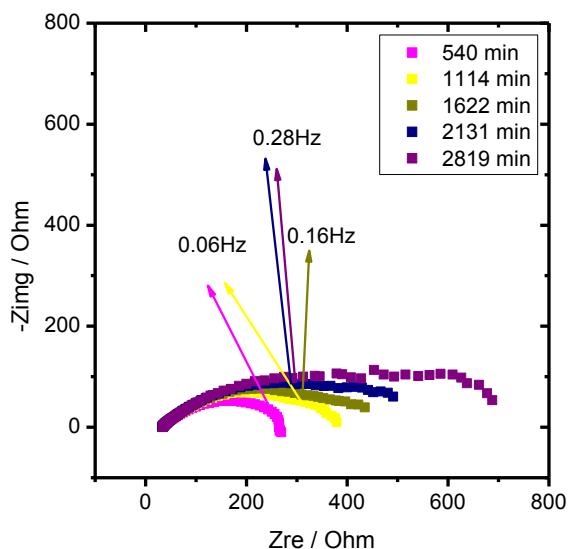
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 147. Diagramas de Bode do sistema de Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de deposição.



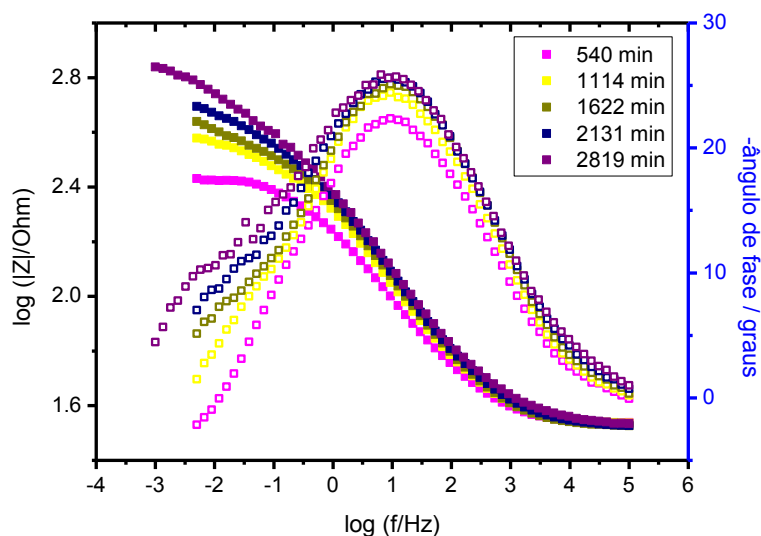
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 148. Diagramas de Nyquist do sistema de Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de deposição.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 149. Diagramas de Bode do sistema de Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de deposição.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A Tabela 25 mostra os valores das componentes elétricas ajustadas pela teoria dos circuitos elétricos equivalentes para esses sistemas. Os valores de $CPE1-T_{filme}$ e R_{filme} , região AF-MF, são praticamente constantes até o tempo de 1114 minutos, e após este período houve o aumento de ambas componentes. O aumento do valor de R_{filme} pode estar relacionado com a formação de uma camada de hidroxocloreto na superfície do Zn e com a maior resistência de possíveis óxidos/hidróxidos de cobalto, uma vez que é possível que aumente o pH local. O aumento do CPE1-T após 1114 min pode estar associado com a modificação da natureza da camada de óxido/hidroxocloreto e oxi/hidróxido de cobalto sobre a superfície do zinco. Os valores de n_1 diminuem com o tempo de $\sim 0,7$ para $\sim 0,6$ na maior parte do tempo de reação, sugerindo que há grande heterogeneidade das propriedades dessa camada de óxido/hidróxido e hidroxocloreto. Na região MF os valores de $CPE2-T_{dl}$ permanecem praticamente constantes, porém são bastante elevados para serem atribuídos somente com a capacitância da dupla camada elétrica. É possível que esse valor de CPE-T tenha contribuição de espécies com cargas adsorvidas na superfície do zinco/cobalto. Os valores de R2 aumentam continuamente

sugerindo que a presença de hidroxidocloreto e a evolução de bolhas tende a aumentar a resistência à transferência de carga. Os valores de n_2 também diminuem, mas após 337 min já se aproximam de 0,5, sugerindo que pode haver influência de um processo de difusão de íons Co^{2+} ou H^+ para o eletrodo ou mesmo de Zn^{2+} para a solução.

A característica indutiva observada em tempo de deposição de até 337 minutos pode não revelar informações quantitativas acerca de adsorbatos de Zn e de Co, porém observando os gráficos da Figura 74 e 76(EIS do branco em pH 5 com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly) verifica-se que não são obtidas componentes indutivas, mostrando assim que o sistema com íons cobalto induz a oxidação do zinco, e que espécies Co^+ e Co^{2+} podem estar também adsorvidos. Alguns estudos de codeposição induzida da liga Co-W mostram que são observadas respostas indutivas no diagrama de impedância e que a resposta indutiva aumenta com o aumento da corrente aplicada [107].

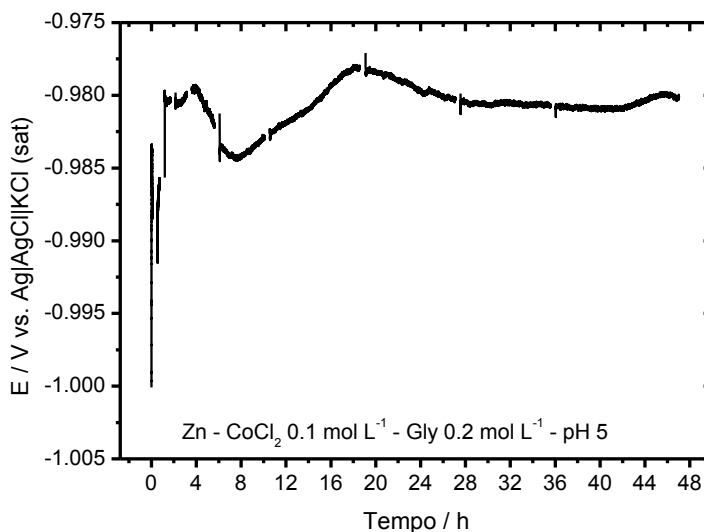
A *Figura 150* mostra as curvas de potencial em circuito aberto do sistema de deposição utilizando banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. Exibe variação total de cerca de 20 mV e após 2 h de deposição não variou mais do que 5 mV. O potencial entre as medições de impedância eletroquímica não mostrou variações de mais de 3 mV para tempos acima de 2 horas de deposição. Comparado ao sistema com adição de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina (*Figura 145*) revela uma curva de potencial tempo com maior estabilidade que se deve ao fato desta concentração de GLY inibir a formação de produtos de corrosão que tendem a aumentar o potencial do sistema.

Tabela 25. Parâmetros do CEE para os dados de EIS obtidos para Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5.

Componente	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE1-T_{filme}/10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	(n_1)	$R_{filme}/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE1-T_{dl}/10^{-3} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_{ct}/\Omega \text{ cm}^2$	$CPE3-T_{ads}/\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_3	$R_{ads}/\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min											
5	28,4 (0,2)	1,4 (22,5)	0,78 (2,9)	33,8 (19,2)	0,17 (18,4)	0,76 (2,7)	161,5 (4,1)				$2,2 \times 10^{-4}$
43	29,7 (0,2)	4,4 (10,5)	0,67 (1,8)	43,5 (7,6)	1,1 (4,2)	0,69 (1,9)	98,7 (3,6)				$2,5 \times 10^{-4}$
102	30,2 (0,2)	3,4 (10,9)	0,69 (1,8)	32,8 (5,8)	1,4 (3,0)	0,64 (1,3)	124,6 (1,8)				$2,3 \times 10^{-4}$
189	31,3 (0,1)	2,0 (4,5)	0,75 (0,7)	23,6 (2,0)	2,2 (0,5)	0,57 (0,4)	110,9 (2,1)				$3,0 \times 10^{-5}$
337	35,5 (0,1)	2,1 (10,2)	0,74 (1,5)	23,9 (5,3)	1,6 (1,2)	0,56 (0,6)	154,4 (1,9)				$8,8 \times 10^{-5}$
540	34,4 (0,1)	2,6 (11,7)	0,69 (1,7)	35,4 (7,5)	1,7 (0,9)	0,50 (X)	178,3 (3,1)				$1,5 \times 10^{-4}$
1114	35,3 (0,2)	1,9 (13,9)	0,70 (2,1)	35,3 (8,9)	1,3 (1,1)	0,50 (X)	293,4 (1,2)				$1,5 \times 10^{-4}$
1114*	34,2 (0,2)	2,1 (14,5)	0,69 (2,1)	36,7 (12,3)	1,3 (2,8)	0,50 (1,7)	286,1 (3,2)	$1,1 \times 10^{-1}$ (24,5)	1 (X)	31,2 (14,3)	$1,1 \times 10^{-4}$
1622	33,2 (0,2)	3,5 (7,2)	0,63 (1,2)	60,7 (6,3)	1,2 (1,2)	0,50 (X)	296,1 (1,2)				$7,5 \times 10^{-5}$
1622*	33,3 (0,2)	2,8 (9,8)	0,65 (1,6)	48,2 (7,9)	1,1 (1,5)	0,50 (X)	299,3 (1,2)	$5,3 \times 10^{-2}$ (11,6)	0,70 (4,9)	90,9 (6,0)	$8,8 \times 10^{-5}$
2131	32,7 (0,2)	7,8 (5,8)	0,53 (1,2)	158,9 (9,9)	1,1 (5,3)	0,50 (X)	264,7 (4,9)				$1,1 \times 10^{-4}$
2131*	33,1 (0,2)	4,1 (8,2)	0,59 (1,4)	60,8 (8,3)	0,92 (2,2)	0,50 (X)	301,5 (1,2)	$1,6 \times 10^{-2}$ (4,1)	0,50 (X)	200,9 (1,3)	$5,1 \times 10^{-5}$
2819	32,7 (0,2)	8,4 (5,3)	0,52 (1,3)	182,5 (9,7)	1,2 (2,4)	0,50 (X)	247,4 (6,0)				$1,2 \times 10^{-4}$
2819*	34,5 (0,3)	0,036 (6,9)	1 (X)	4,3 (7,8)	1,1 (0,9)	0,5 (X)	385,2 (1,1)	$9,8 \times 10^{-3}$ (4,3)	0,5 (X)	355,8 (1,4)	$4,2 \times 10^{-4}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 150. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/banho $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CoCl}_2$, $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Gly } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.

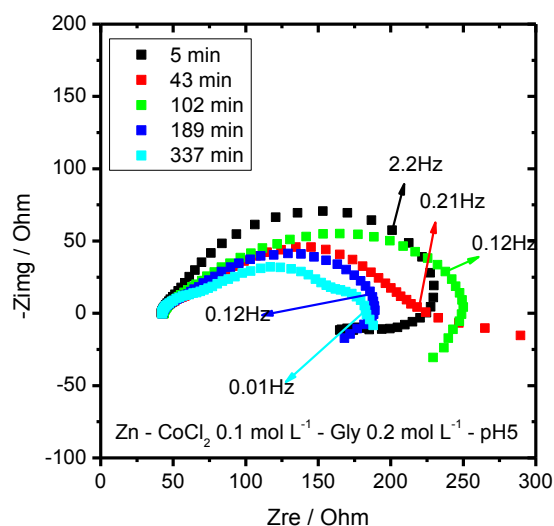


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As Figuras 151-154 mostram os diagramas de Nyquist e Bode das medidas de impedâncias obtidas durante as 48 horas de deposição de cobalto utilizando o banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. As curvas apresentadas revelam que o sistema apresenta pelo menos três constantes de tempo durante todos os períodos de medições. As constantes de tempo em AF-MF e MF que aparecem em todas as medidas realizadas podem ser relacionadas a um filme poroso de ZnO, hidróxidos, de Zn e Co e ao processo de transferência de carga, respectivamente. É possível que Gly esteja adsorvida sobre óxidos. A constante de tempo em AF-MF após 1114 min se desloca no sentido de maiores frequências, e o ângulo de fase decresce de 20 para 12 graus. Já a constante de tempo atribuída ao processo de transferência de carga para tempos curtos se desloca para frequências menores até 337 min (ao redor de 1 Hz) e se mantém praticamente invariável em tempos maiores. A constante característica indutiva da 3ª constante de tempo é somente observada até 1114 min e volta a aparecer em 2819 min. Isso sugere que durante todo o processo de deposição existe a relaxação das espécies metálicas adsorvidas, uma vez que na medida realizada em 2819 min que vai

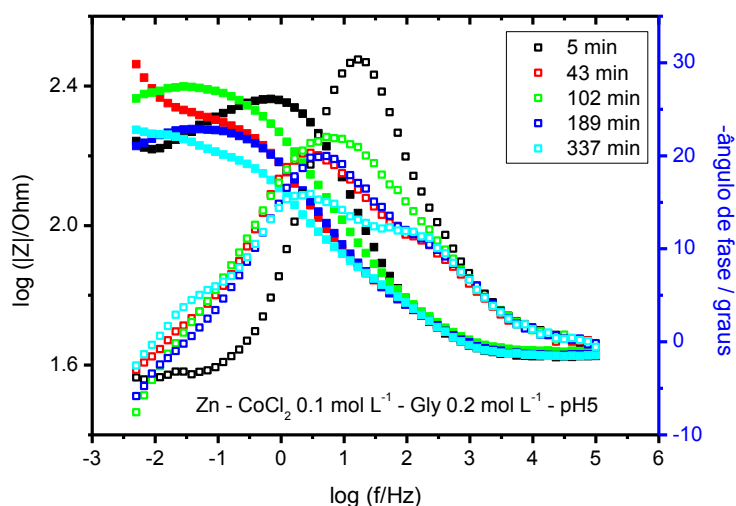
até 1 mHz é possível observar características indutivas em BF que não são observadas em tempos inferiores possivelmente devido à menor região de frequência estudada. A terceira constante de tempo se atribui à relaxação de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo já mencionadas anteriormente.

Figura 151. Diagramas de Nyquist do sistema de Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de deposição.



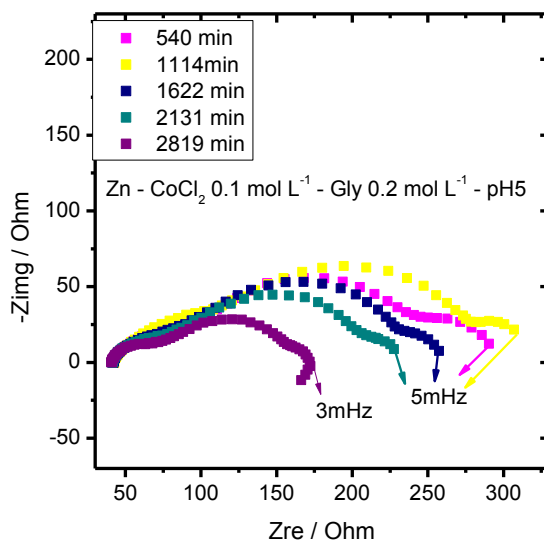
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 152. Diagramas de Bode do sistema de Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de deposição.



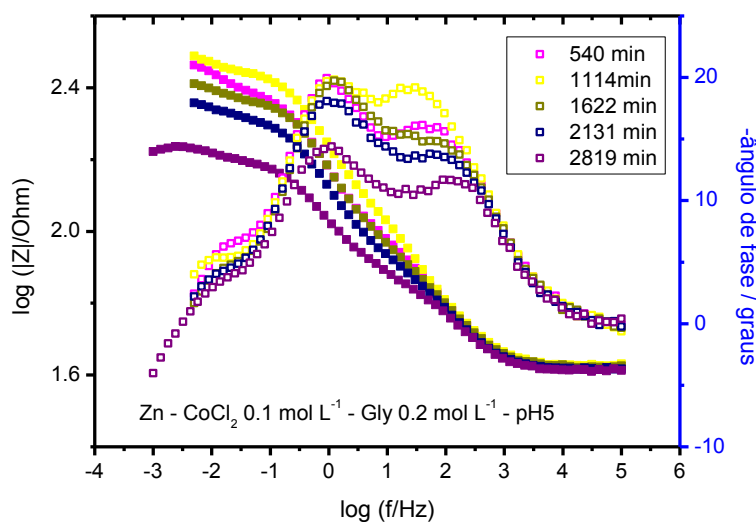
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 153. Diagramas de Nyquist do sistema de Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de deposição.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 154. Diagramas de Bode do sistema de Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de deposição.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A Tabela 26 mostra os valores das componentes elétricas ajustadas através da teoria do CEE para os diagramas mostrados nas Figuras 151-154. Os valores de $CPE1-T_{filme}$ diminuem ligeiramente até 189 min e oscilam no período de 337 a 1114 min quando voltam a diminuir. Os valores do expoente

n_1 são aproximadamente 0,75 até 337 min e diminuem para ao redor de 0,65 até 1622 min e aumentam para 0,7 em tempos mais longos. Isso sugere que as propriedades do filme são distribuídas de forma bastante heterogênea. A resistência do filme é mais ou menos constante até 337 min aumenta em 540 e 1114 min e volta a diminuir até o fim das medidas. Esse comportamento indica que o filme não se altera tanto durante os 189 min iniciais e sofre maior modificação entre esse tempo e 1114 min, embora cobalto esteja sendo depositado desde os primeiros instantes.

Os valores de $CPE2-T_{dl}$ são mais ou menos constantes entre 43 e 189 min, aumentam e permanecem constantes entre 337 e 1622 min e voltam a aumentar em tempos maiores, enquanto que o expoente n_2 é da ordem de 0,65 até 337 min, depois aumenta para aproximadamente 0,75 até 1114 min e diminui ligeiramente para tempos maiores. A resistência à transferência de carga oscila até 337 min, se mantém constante até 1622 min e diminui em tempos maiores.

Os parâmetros ajustados para a 3ª constante de tempo mostram que os valores de $CPE3-T_{ads}$ aumentam com o tempo e são bastante elevados enquanto que a resistência é muito baixa. Isso sugere que essa constante de tempo estaria relacionada a uma camada de adsorbatos de Co^{n+} , $CoOH^+$, Zn^{n+} e $ZnOH^+$ que se distribui por toda superfície e com pequena distância entre essas espécies e o substrato [49].

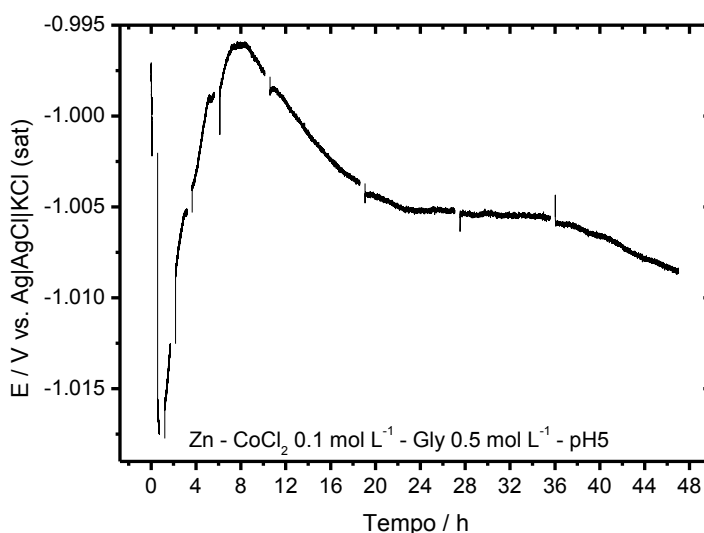
Tabela 26. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de CoCl_2 0,1 mol L^{-1} +Gly 0,2 mol L^{-1} em pH 5

Componente	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$\text{CPE1-} T_{\text{filme}}/10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{\text{filme}}/\Omega \text{ cm}^2$	$\text{CPE2-} T_{\text{dl}}/10^{-3} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_{\text{ct}}/\Omega \text{ cm}^2$	$\text{CPE3-} T_{\text{ads}}/\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_3	$R_{\text{ads}}/\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min											
5	41,9 (0,1)	9,9e-5 (16,9)	0,82 (2,2)	26,8 (9,9)	24 (7,8)	0,76 (1,2)	181,1 (1,7)				$7,0 \times 10^{-5}$
43	42,8 (0,2)	21 (13,2)	0,75 (2,1)	26,8 (5,2)	1,6 (2,1)	0,65 (1,1)	145,2 (1,6)				$2,5 \times 10^{-4}$
102	43,3 (0,1)	17 (13,1)	0,76 (1,9)	27,1 (7,5)	1,3 (1,3)	0,56 (0,7)	200,6 (1,3)				$8,2 \times 10^{-5}$
189	42,4 (0,1)	13 (11,0)	0,79 (1,6)	22,4 (3,9)	1,4 (1,3)	0,64 (0,6)	115,6 (1,2)				$1,7 \times 10^{-4}$
337	42,1 (0,2)	23 (10,2)	0,74 (1,7)	33,8 (3,9)	2,5 (2,6)	0,67 (1,9)	96,1 (2,5)	$2,6 \times 10^{-1}$ (18,3)	1 (X)	11,3 (9,8)	$3,3 \times 10^{-4}$
540	41,3 (0,2)	41 (5,9)	0,66 (1,2)	68,9 (2,6)	2,5 (1,7)	0,76 (1,6)	146,4 (1,8)	$2,8 \times 10^{-1}$ (8,1)	1 (X)	35,1 (4,1)	$3,7 \times 10^{-4}$
1114*	41,7 (0,2)	51 (5,1)	0,63 (1,1)	101,7 (3,0)	2,2 (1,8)	0,78 (1,8)	147,7 (1,6)	$6,8 \times 10^{-1}$ (8,3)	1 (X)	35,3 (7,9)	$3,7 \times 10^{-4}$
1622*	41,5 (0,2)	36 (7,1)	0,67 (1,3)	57,6 (3,0)	2,2 (1,6)	0,73 (1,4)	145,2 (1,6)	$8,1 \times 10^{-1}$ (14,9)	1 (X)	16,4 (7,9)	$3,7 \times 10^{-4}$
2131*	41,1 (0,2)	29 (6,3)	0,71 (1,2)	45,9 (2,3)	3,0 (1,2)	0,69 (1,1)	132,5 (1,2)	1,3 (15,0)	1 (X)	12,8 (8,4)	$2,8 \times 10^{-4}$
2819*	40,7 (0,2)	25 (7,8)	0,73 (1,3)	34,9 (2,4)	4,8 (1,6)	0,66 (1,5)	90,2 (1,7)	2,03 (28,9)	1 (X)	5,9 (14,5)	$4,1 \times 10^{-4}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A *Figura 155* mostra as curvas de potencial em circuito aberto medido durante as 48 horas do período de deposição e nos intervalos entre as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando o banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. A figura mostra variações de 20 mV até o tempo de 8 horas, decaindo após este período em cerca de 10 mV. O potencial entre as medições de impedância eletroquímica não mostraram variações maiores do que 5 mV após 43 minutos. Essa variação indica que medidas em baixas frequências poderão apresentar dispersão e não podem ser ajustadas.

Figura 155. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CoCl}_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Gly } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.

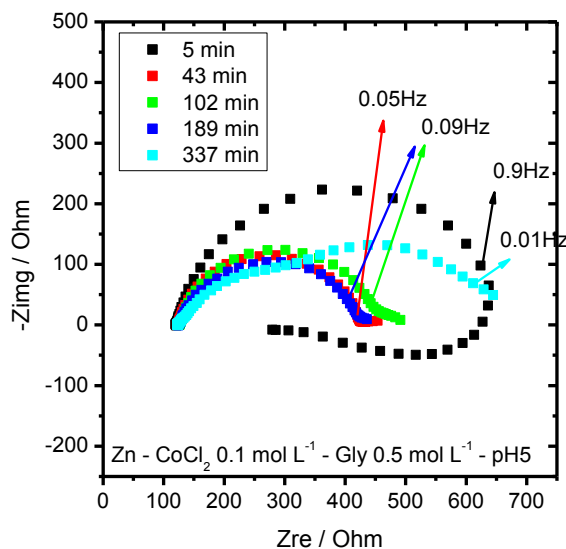


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As *Figuras 156-159* mostram os diagramas de Nyquist e Bode das medidas de impedância eletroquímica realizadas durante o processo de deposição de cobalto utilizando o banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. As figuras mostram uma variação grande na posição das constantes de tempo em MF até cerca de 540 min de deposição, já esperado em função da variação do potencial. Para tempos mais longos observa-se que as constantes de tempo são mais bem definidas podendo ser distinguidas 3 constantes de tempo acima de 1114 min. As atribuições das constantes de

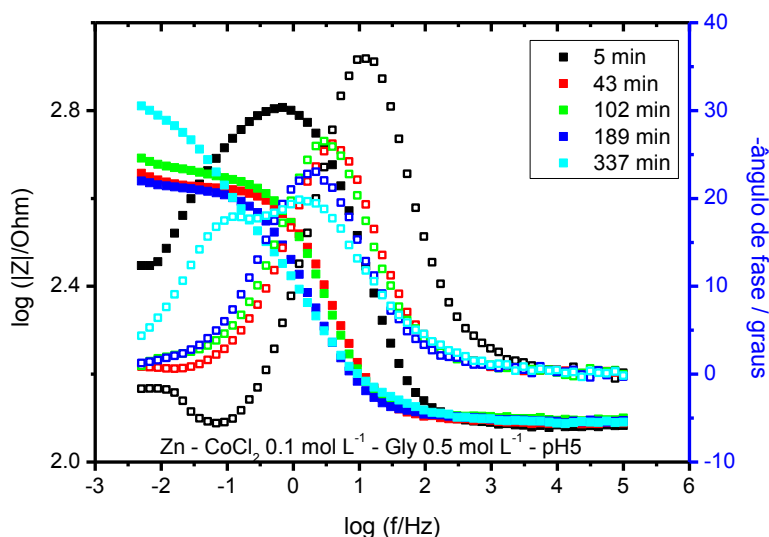
tempo é a mesma que no caso anterior, no entanto, evitou-se fazer ajuste desse sistema devido à variação nos potenciais em circuito aberto. Aqui seria mais conveniente utilizar o procedimento de Multisine.

Figura 156. Diagramas de Nyquist do sistema de Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de deposição.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 157. Diagramas de Bode do sistema de Zn/banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de deposição.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 158. Diagramas de Nyquist do sistema de Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de deposição.

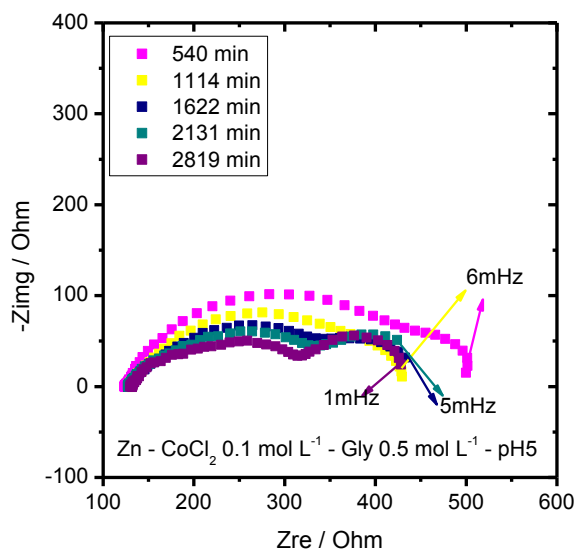
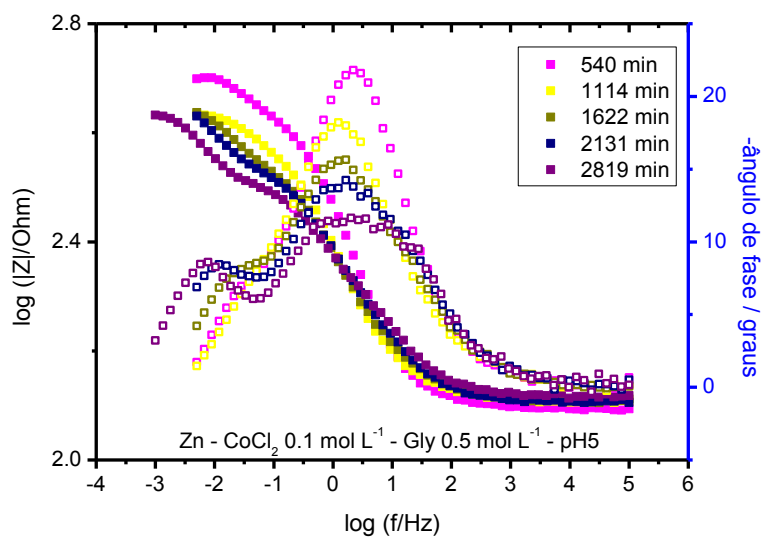


Figura 159. Diagramas de Bode do sistema de Zn/solução de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de deposição.

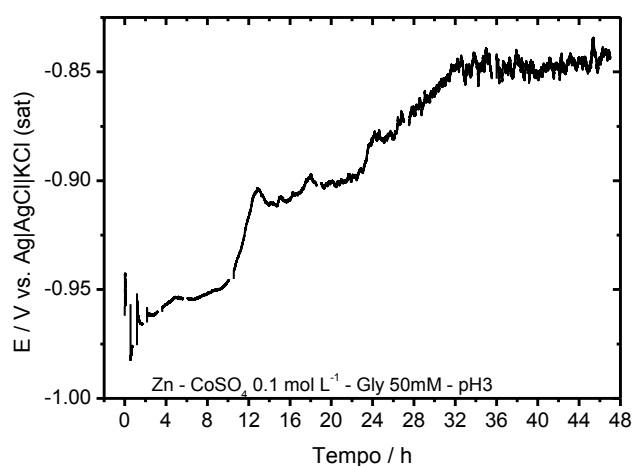


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

5.8.3 Deposição de cobalto em solução de sulfato pH 3

A Figura 160 mostra as curvas de potencial em circuito aberto obtidas durante o processo de deposição utilizando o sistema Zn/solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3 durante 48 horas. Nos intervalos observados nesta figura foram realizadas medidas de impedância eletroquímica. O sistema mostra uma variação total de potencial durante as 48 horas de 100 mV, revelando que existe uma modificação superficial com o aparecimento de um potencial misto. Comparando com o banho de deposição utilizando cloreto nas mesmas condições observa-se que esta deposição mostrou uma variação de potencial maior durante o processo, o que pode indicar que o banho de sulfato tende a depositar mais cobalto na forma de liga Co-Zn. Potenciais da ordem de 0,85 V foram obtidos para ligas Co-Zn em meios similares [108,109]. A variação de potencial entre as medidas de impedância eletroquímica não ultrapassou 5 mV, possibilitando que fossem realizadas as medidas. Tempos de deposição > 28 horas, mostraram oscilações de potencial de aproximadamente 15 mV. Alguns fatores que podem estar relacionados a isso seria a evolução de hidrogênio e a repassivação, pois ocorre corrosão localizada na superfície. A Figura 130 não mostra oscilações neste período, indicando que a hipótese mais plausível seria a repassivação.

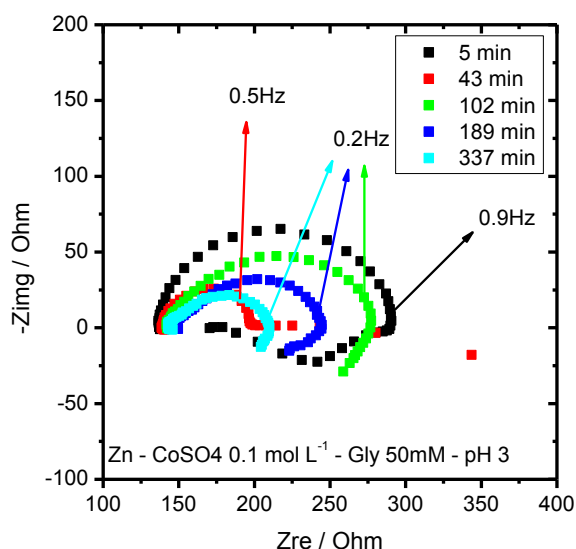
Figura 160. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

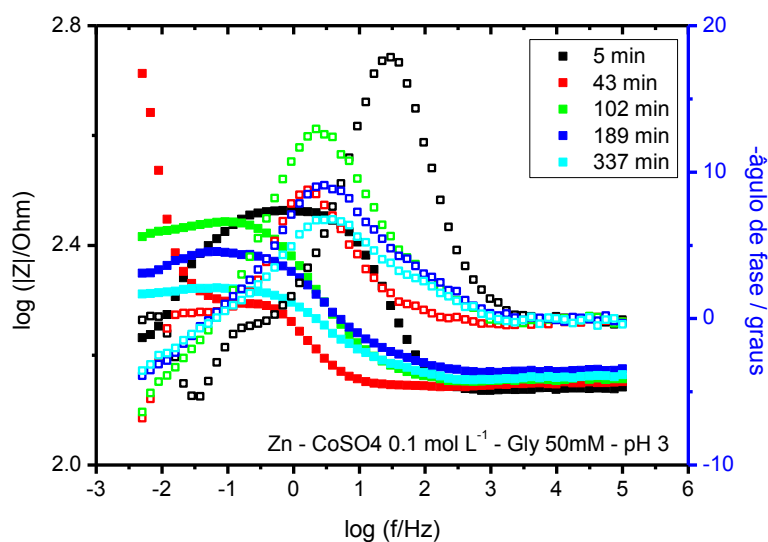
As *Figura 161-164* mostram as curvas de impedância eletroquímica realizadas durante o processo de deposição utilizando o sistema Zn/solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3 durante 48 horas. No período de 0 a 102 minutos as curvas mostram somente uma constante de tempo, sendo que em 5 minutos a constante é observada em MF e em 43 e 102 minutos esta constante de tempo é deslocada para frequências menores. Estas constantes de tempo estariam relacionadas à capacitância da dupla camada elétrica e à resistência a transferência de carga. Tempos entre 189 e 337 minutos revelam uma segunda constante de tempo em frequências próximas a 100 Hz que poderia estar relacionada a uma camada porosa. Essa constante de tempo é de difícil observação em tempos superiores, o que sugere que com o passar do tempo essa constante tende a desaparecer ou ser encoberta por outra. No período de 0 a 3374 minutos é observado em BF o arco indutivo relativo à relaxação de espécies adsorvidas, incluindo-se a adsorção de sulfatos e hidroxissulfatos.

Figura 161. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



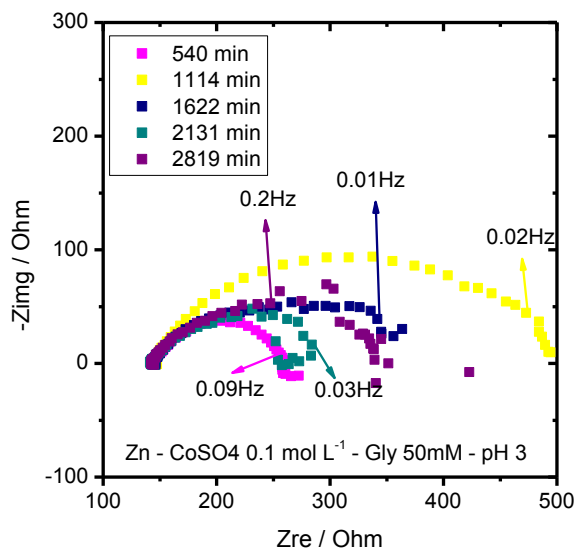
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 162. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



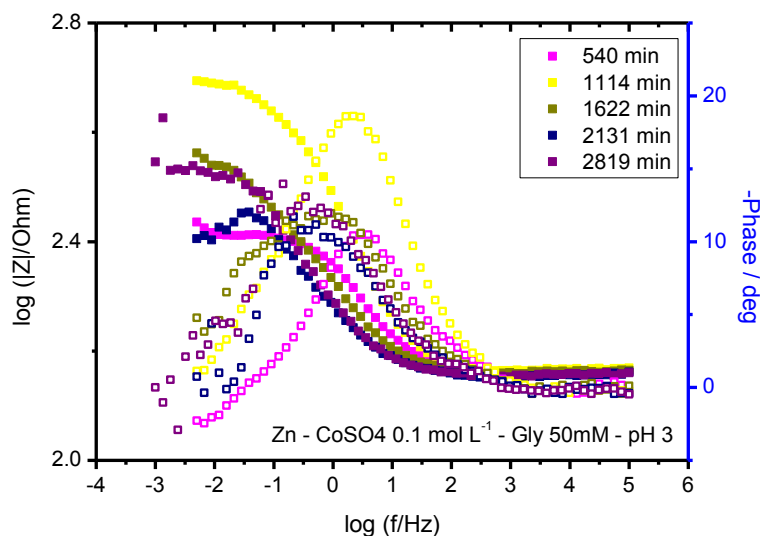
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 163. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 164. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.

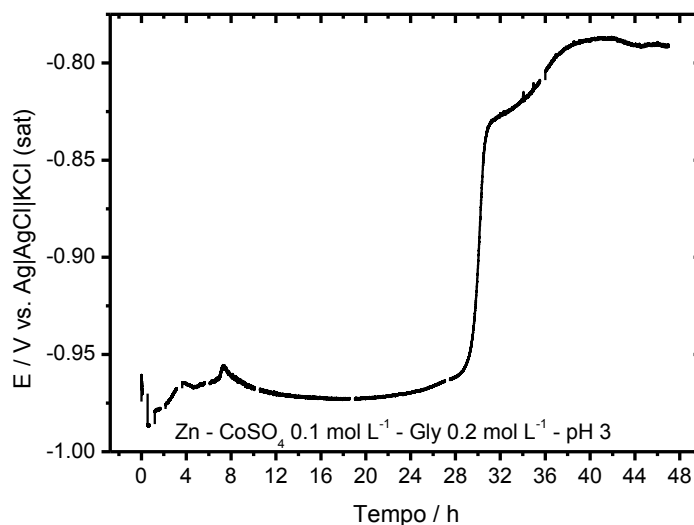


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Esse sistema comparado ao com cloreto mostra mais dispersão, especialmente nos tempos em que em circuito aberto foram observadas as oscilações de potencial. A constante de tempo associada um filme nos meios com cloreto é menos evidente em sulfato e aparece mais próxima da constante associada ao processo de transferência de carga. Outro aspecto importante é a presença da componente indutiva em todo o tempo de deposição o que não é observado nos banhos com cloreto.

A Figura 165 mostra as curvas de potencial em circuito aberto obtidas para o sistema de Zn/solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3 durante 48 horas. Esta figura mostra que existe uma variação total de potencial de mais de 150 mV durante todo o período de deposição. No intervalo de 0 a 4 horas de deposição o sistema mostra uma variação do potencial e depois estabiliza até ca. 28 horas onde apresenta um salto de potencial de 100 mV. Esse salto de potencial pode indicar a cobertura total da superfície de zinco por cobalto ou uma liga Co-Zn que apresentam valores de potencial próximos de $-0,80 \text{ V}$ [108,109]. Após 28 horas observa-se mais uma elevação do potencial até 36 horas com posterior estabilidade em $-0,790 \text{ V}$ até o final da deposição.

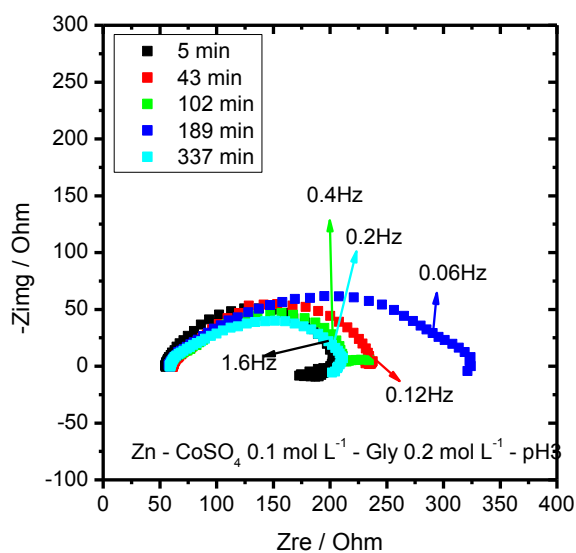
Figura 165. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

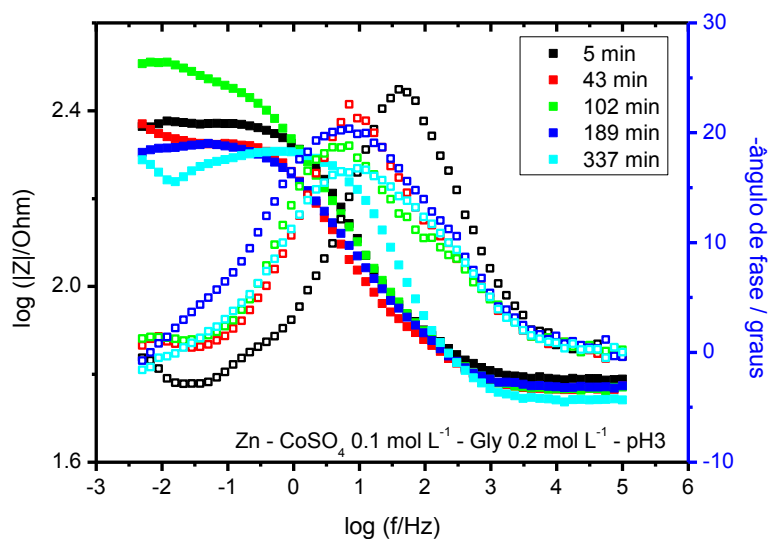
As Figuras 166-169 mostram os diagramas de Nyquist e Bode para as medidas de impedância realizadas em períodos da deposição utilizando o sistema Zn/solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3. As figuras mostram, exceto para a medida em 5 min de deposição, na região de AF-MF e MF duas constantes de tempo de modo similar ao obtido nos banhos com cloreto. A constante de tempo em frequências mais altas (200-300 Hz) foi associada à presença de uma superfície porosa de óxido de zinco inicialmente e suas modificações em tempos mais longos. A constante de tempo em frequências próximas a 5 Hz foi atribuída ao processo de transferência de carga. Em baixas frequências observa-se um comportamento indutivo até 189 minutos de imersão, sendo tal fenômeno relacionado à relaxação de espécies adsorvidas. Em tempos superiores a 2131 minutos, os diagramas de EIS apresentaram dispersão de pontos em BF semelhante à observado no sistema com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de gly em pH 3. Neste caso não são observadas oscilações de potencial da mesma amplitude do caso anterior, de tal forma que neste sistema a dispersão de pontos poderia estar relacionada à demasiada evolução de hidrogênio do sistema, como mostra a figura 23.

Figura 166. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



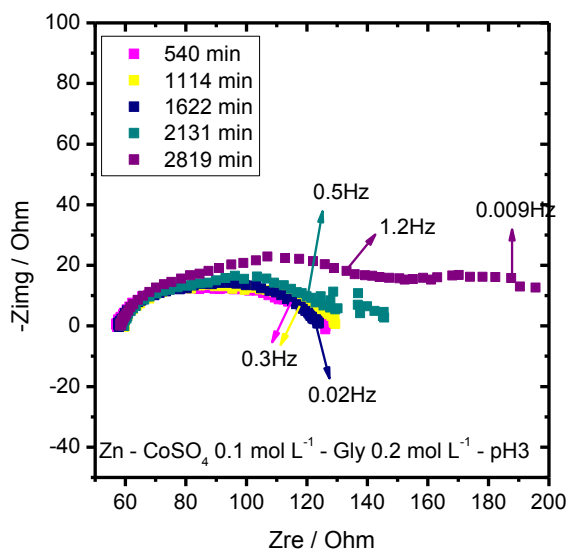
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 167. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



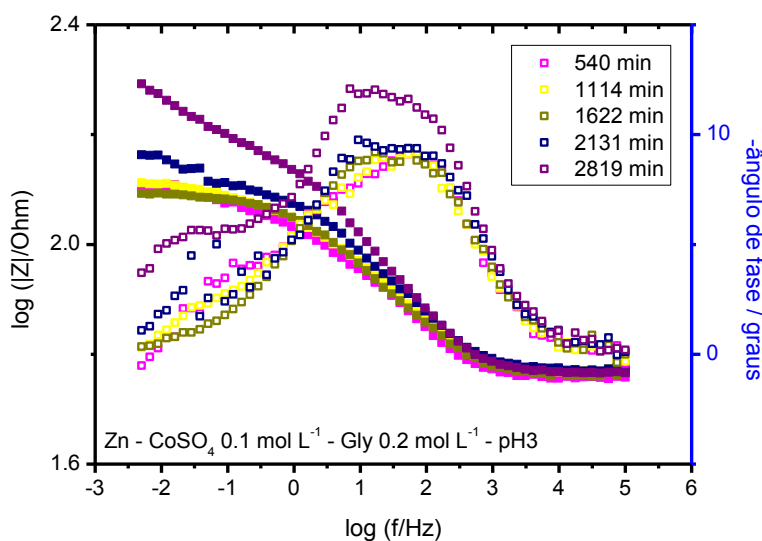
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 168. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 169. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A *Tabela 27* mostra os valores das componentes elétricas ajustadas as medidas de impedância eletroquímica do sistema Zn/solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3.

A constante de tempo que aparece em frequências entre 100 e 300 Hz mostra valores praticamente constantes nas componentes elétricas ajustadas (CPE-T, CPE-P e R), indicando que a camada porosa tem pouca modificação durante o processo de deposição. De certa forma isso mostra que a camada porosa não compete com o depósito de cobalto, uma vez que com o passar do tempo deveria haver modificação dos valores com uma diminuição dos valores de CPE-T e um aumento da resistência devido à formação de camadas mais espessas e miniaturização dos poros.

A constante de tempo relacionada com o processo de transferência de carga mostra que $CPE2-T_{dl}$ aumenta até 540 minutos com posterior diminuição com o tempo. Os valores de R_{ct} diminuem até 540 minutos e aumentam após esse período. Isso mostra que dentro do período de 0 a 540 minutos os processos relacionados à oxidação do substrato e redução do cobalto exibem maior facilidade em ocorrer, o que estaria relacionado possivelmente com a dissolução do óxido de zinco ou aumento de sua porosidade. Em tempos maiores do que 540 min devem predominar a formação de hidróxicompostos e adsorção de Gly sobre os óxi/hidróxidos de ambos os metais, Zn e Co.

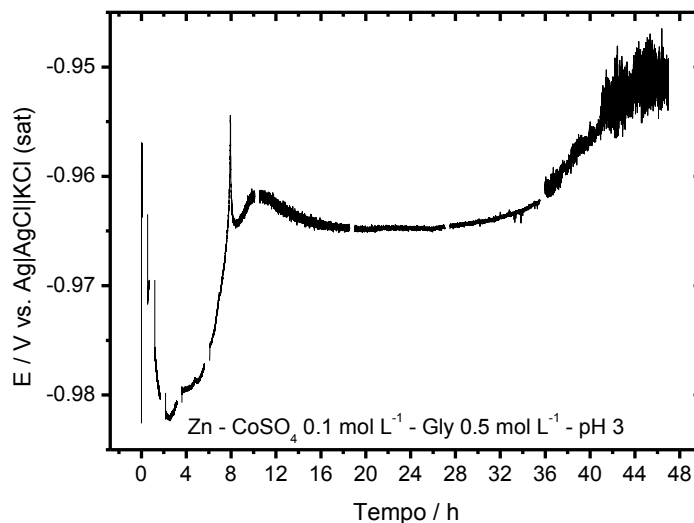
A *Figura 170* mostra as curvas de potencial em circuito aberto obtidas durante o processo de deposição utilizando o sistema Zn/solução, CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3 durante 48 horas. Nos intervalos das medidas de E_{oc} foram obtidas as medidas de impedância eletroquímica. A *Figura 170* mostra uma diminuição de potencial no intervalo de 0 a 2 horas com posterior aumento até ca. 12 horas, onde se mostra estável até 36 horas. Após 36 horas observa-se um aumento do potencial com oscilações que atingem até 5 mV. Essa oscilação de potencial pode estar relacionada à evolução de hidrogênio, que se mostra maior com o aumento da concentração de glicina. Outro fator representativo é a quantidade de Co depositada, que por aumentar a área do eletrodo e ser mais propensa a descarga de hidrogênio favorece essa reação em maiores tempos de imersão.

Tabela 27. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de CoSO_4 0,1 mol L^{-1} +Gly 0,2 mol L^{-1} em pH 3.

Componente	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$\text{CPE1-} T_{\text{filme}}/10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{\text{filme}}/\Omega \text{ cm}^2$	$\text{CPE2-} T_{\text{dl}}/10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_{\text{ct}}/\Omega \text{ cm}^2$	$\text{CPE3-} T_{\text{ads}}/\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_3	$R_{\text{ads}}/\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min											
5	54,4 (0,2)	20 (1,8)	0,72 (0,4)	157,3 (0,5)							$2,5 \times 10^{-4}$
43	61,4 (0,2)	9,7 (19,1)	0,84 (2,7)	28,1 (7,5)	5,6 (3,4)	0,73 (0,8)	150,2 (1,5)				$1,1 \times 10^{-4}$
102	58,0 (0,2)	14 (14,9)	0,79 (2,2)	28,9 (5,8)	10 (2,5)	0,69 (1,1)	138,2 (1,7)				$1,5 \times 10^{-4}$
189	58,1 (0,1)	11 (15,5)	0,81 (2,2)	30,1 (8,5)	13 (0,9)	0,55 (0,7)	233,5 (1,4)				$1,3 \times 10^{-4}$
337	58,9 (0,1)	11 (12,1)	0,83 (1,7)	29,9 (6,1)	13 (1,5)	0,61 (1,1)	131,9 (1,9)				$1,1 \times 10^{-4}$
540	57,0 (0,1)	24 (11,3)	0,78 (1,7)	26,8 (7,0)	64 (5,0)	0,52 (4,9)	40,1 (7,0)				$1,3 \times 10^{-4}$
1114	58,7 (0,1)	26 (15,5)	0,76 (2,4)	26,2 (10,7)	59 (8,1)	0,48 (5,1)	43,9 (8,0)				$1,8 \times 10^{-4}$
1622	57,6 (0,2)	19 (21,5)	0,77 (3,6)	23,9 (13,3)	32 (5,5)	0,54 (2,9)	45,3 (6,3)				$1,0 \times 10^{-4}$
2131	59,2 (0,2)	12 (21,5)	0,82 (3,1)	23,1 (9,7)	24 (4,3)	0,59 (3,1)	47,5 (5,7)				$1,5 \times 10^{-4}$
2819	58,3 (0,1)	16 (10,3)	0,79 (1,5)	32,8 (5,2)	18 (4,1)	0,63 (3,0)	61,5 (4,8)				$1,2 \times 10^{-4}$
2819*	58,3 (0,1)	18 (11,4)	0,77 (1,7)	36,4 (6,2)	13 (10,2)	0,72 (4,8)	47,3 (9,1)	$4,2 \times 10^{-2}$ (11,0)	0,51 (6,0)	70,3 (8,0)	$1,5 \times 10^{-4}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

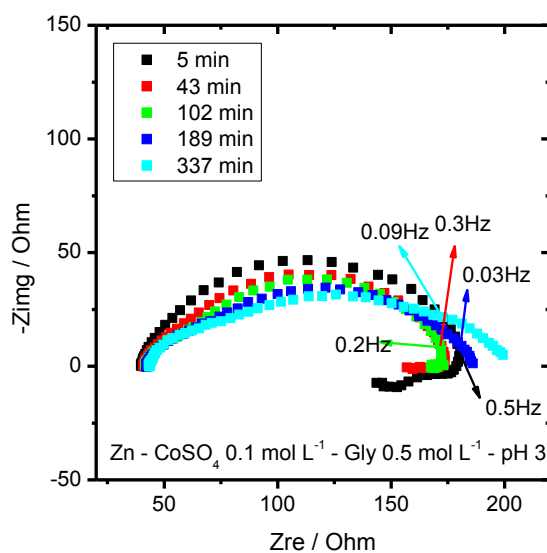
Figura 170. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

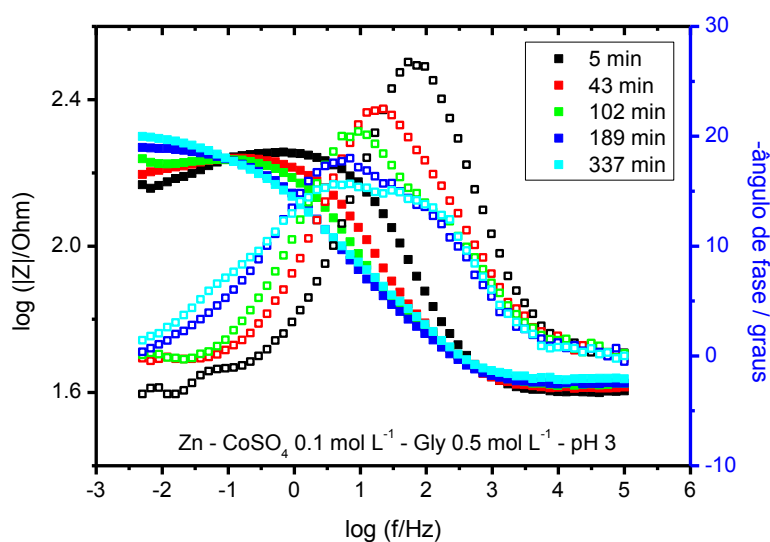
As Figuras 171-174 mostram os diagramas de Nyquist e Bode das impedâncias eletroquímicas realizadas durante o processo de deposição utilizando o sistema Zn/solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3 durante 48 horas. As curvas de impedância dessas figuras mostram comportamento semelhante às do sistema com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly com pelo menos duas constantes em tempos, exceto para 5 min de reação. Estas constantes de tempo localizam-se mais ou menos nos mesmos intervalos de frequência observados em solução com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ Gly. De modo similar a constante de tempo em frequências de 100-300 Hz está relacionada à camada porosa de óxidos e hidróxidos metálicos e a constante de tempo em frequências $< 10 \text{ Hz}$ é associada ao processo de transferência de carga. A característica indutiva em BF é observada até 102 minutos de imersão e é atribuída à relaxação de espécies adsorvidas.

Figura 171. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



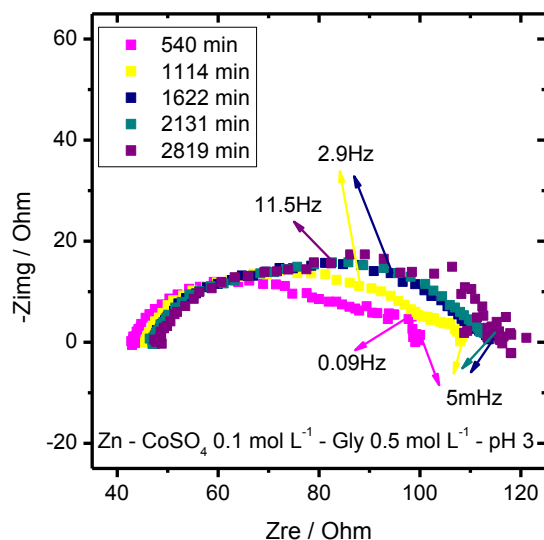
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 172. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



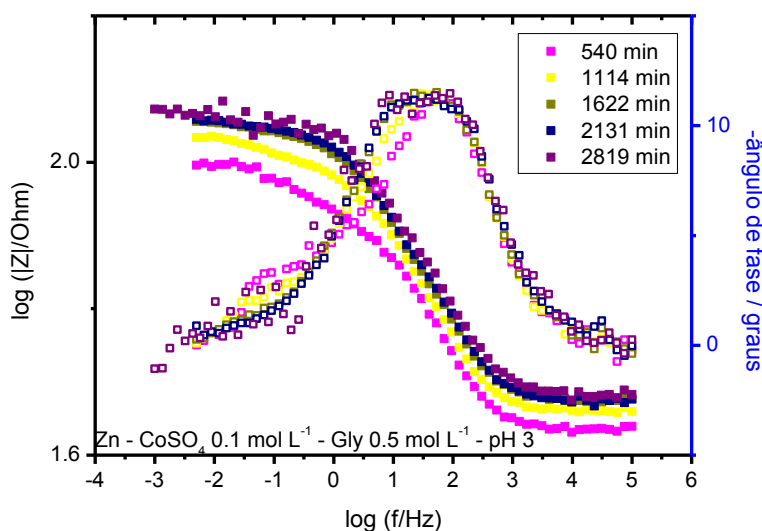
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 173. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 174. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A Tabela 28 mostra os valores das componentes elétricas ajustadas as medidas de impedância eletroquímica do sistema Zn/solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3 durante 48 horas. Em geral foram ajustados CEE com

duas constantes de tempo em paralelo, porém alguns diagramas de EIS foram ajustados também com três constantes de tempo incluindo assim a constante de tempo em BF.

A constante de tempo relacionada ao filme poroso superficial apresenta valores de $CPE1-T_{filme}$ próximos a $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$ em todos os ajustes realizados. Os valores da expoente n_1 são da ordem de 0,8 em todas as medidas e os valores das resistências são aproximadamente constantes, $R_{filme} < 40 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$. Esse comportamento é similar ao observado no sistema de deposição com banho de sulfato em pH 3 com adição de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly e possivelmente está relacionado à uma camada porosa que não exhibe grandes modificações com o tempo. Essa constante de tempo só mostra esse comportamento com concentrações de Gly superiores a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ o que leva a suspeitar que essa camada porosa possa ser composta também de glicina adsorvida na superfície.

Na região de cerca de 5 Hz também se tem a constante de tempo relativa ao processo de transferência de carga. Os valores de $CPE2-T_{dl}$ aumentam até 337 min enquanto o expoente n_2 diminui e a resistência R_{ct} aumenta sugerindo modificações no processo de transferência de carga ou na área do eletrodo. Para tempos ≥ 540 min esses três parâmetros são aproximadamente constantes até a penúltima medida, ou seja, 2131 min e aumentam em 2819 min. As mudanças nos parâmetros em tempos curtos podem estar relacionadas a aumento da área real do eletrodo devido a um aumento na rugosidade da superfície por ação da dissolução do Zn/ZnO e deposição de cobalto. De maneira grosseira pode-se dizer que a área inicial de 1 cm^2 pode ter aumentado para 10 cm^2 decorrente da deposição de um filme com rugosidades, que pode ser observado na *Figura 24*.

Tabela 28. Parâmetros do CEE para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ +Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3

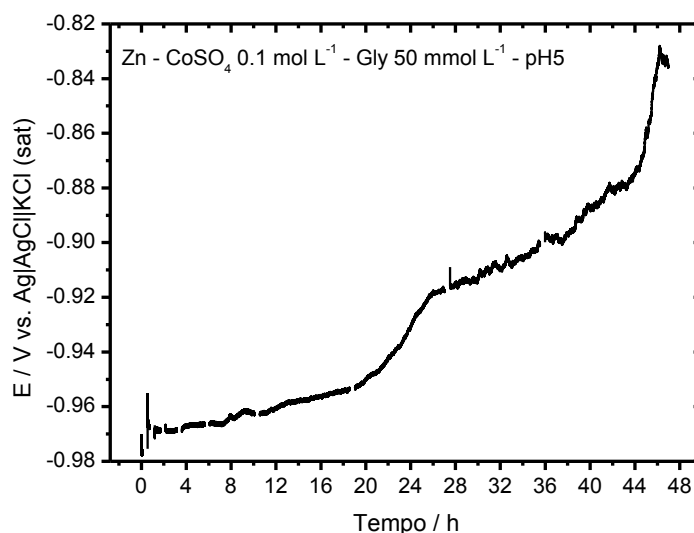
Componente	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$\text{CPE1-} T_{\text{filme}}/10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{\text{filme}}/\Omega \text{ cm}^2$	$\text{CPE2-} T_{\text{dl}}/10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_{\text{ct}}/\Omega \text{ cm}^2$	$\text{CPE3-} T_{\text{ads}}/\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_3	$R_{\text{ads}}/\Omega \text{ cm}^2$	X^2
Tempo/min											
5	39,4 (0,2)	18 (1,6)	0,72 (0,3)	146,4 (0,4)							$4,2 \times 10^{-4}$
43	40,8 (0,1)	9,3 (12,4)	0,84 (1,6)	27,8 (1,6)	5,4 (2,4)	0,69 (0,8)	109,0 (1,9)				$1,1 \times 10^{-4}$
102	41,7 (0,1)	12 (10,8)	0,81 (1,5)	26,9 (4,5)	9,2 (2,0)	0,70 (0,9)	108,5 (1,4)				$1,4 \times 10^{-4}$
189	42,1 (0,1)	15 (10,1)	0,82 (1,4)	24,8 (4,8)	20 (0,9)	0,58 (0,8)	119,9 (1,3)				$1,4 \times 10^{-4}$
337	43,4 (0,1)	8,6 (13,1)	0,87 (1,7)	21,6 (7,1)	29 (1,5)	0,50 (1,3)	137,1 (1,7)				$1,9 \times 10^{-4}$
337*	43,3 (0,1)	12 (9,4)	0,83 (1,3)	28,4 (4,8)	27 (1,7)	0,55 (1,6)	119,2 (2,2)	$2,0 \times 10^{-1}$ (14,2)	1 (X)	11,6 (9,9)	$1,6 \times 10^{-4}$
540	42,9 (0,1)	46 (9,0)	0,73 (1,7)	35,5 (4,0)	220 (12,0)	0,53 (6,2)	22,7 (7,7)				$9,4 \times 10^{-4}$
1114	45,7 (0,1)	15 (21,3)	0,86 (2,9)	21,1 (14,6)	26 (9,2)	0,61 (7,3)	34,6 (12,7)				$1,7 \times 10^{-4}$
1114*	45,7 (0,1)	13 (19,0)	0,87 (2,5)	18,8 (12,7)	30 (6,9)	0,54 (3,0)	40,1 (6,7)	$6,5 \times 10^{-1}$ (15,4)	1 (X)	4,1 (8,7)	$1,7 \times 10^{-4}$
1622	47,7 (0,1)	17 (14,1)	0,82 (2,0)	24,1 (7,2)	25 (4,1)	0,62 (2,3)	40,1 (4,8)				$1,5 \times 10^{-4}$
1622*	47,1 (0,1)	17 (12,4)	0,82 (1,8)	24,5 (6,3)	24 (3,6)	0,63 (2,1)	39,6 (4,3)	1,6 (22,9)	1 (X)	2,4 (11,6)	$1,6 \times 10^{-4}$
2131	47,1 (0,1)	18 (10,6)	0,81 (1,6)	27,6 (4,8)	21 (3,8)	0,70 (2,6)	36,4 (4,6)				$1,1 \times 10^{-4}$
2131*	47,2 (0,1)	16 (9,8)	0,82 (1,4)	26,2 (4,3)	22 (2,6)	0,67 (1,7)	38,6 (3,2)	1,9 (22,7)	1 (X)	2,1 (11,2)	$1,4 \times 10^{-4}$
2819	47,8 (0,3)	32 (14,8)	0,72 (2,6)	39,2 (7,1)	17 (26,7)	0,86 (9,8)	28,1 (19,5)				$3,5 \times 10^{-4}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

5.8.4 Deposição de cobalto em solução de sulfato pH 5

A *Figura 175* mostra a curva de potencial em circuito aberto registrada durante o período de 48 horas utilizando o sistema Zn/solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. A curva revela que o potencial inicial de $-0,970 \text{ V}$ aumenta até ca. $-0,83 \text{ V}$ até o final do processo de deposição. Isso mostra que uma camada mais nobre (Co ou liga Co-Zn) está sendo formada sobre a superfície de forma a modificar o potencial. Entre o intervalo das medidas de potencial de circuito aberto foram registradas curvas de impedância eletroquímica e observa-se uma pequena variação do potencial entre as medidas de impedância pequenas, possibilitando que sejam realizadas as medições de impedância.

Figura 175. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.

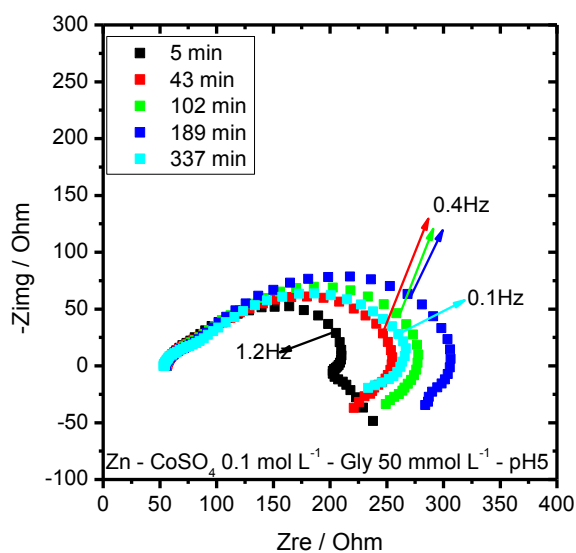


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As *Figuras 176-179* mostram os diagramas de Nyquist e Bode das medidas de impedância realizadas durante o período de deposição utilizando o sistema Zn/solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. Observa-se

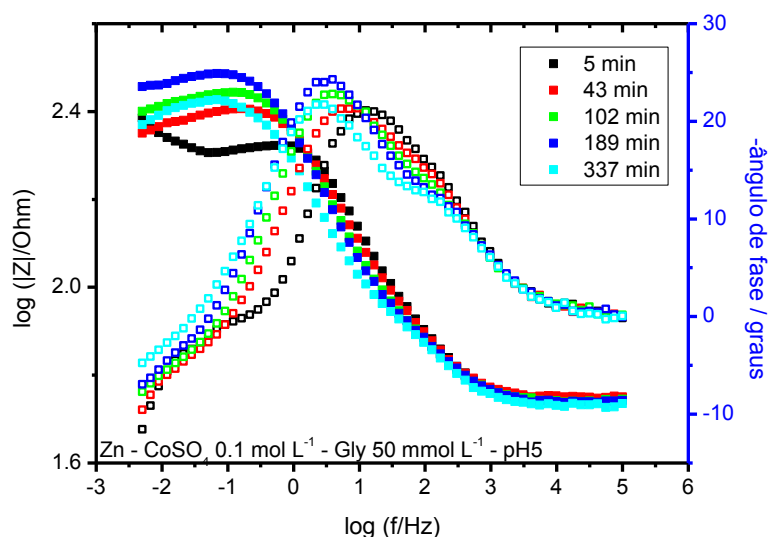
pelo menos três constantes de tempo em períodos de 0 a 1114 minutos e duas em tempos superiores a 1114 minutos. No período de 0 a 1114 minutos observam-se as constante em AF-MF (~100 Hz) relacionado à uma superfície porosa de ZnO no início e de oxi/hidróxidos/hidróxissulfatos, uma constante em MF (~1Hz) referente ao processo de transferência de carga, seguido de uma característica indutiva em BF relativa à processos de relaxação de espécies adsorvidas à superfície. Para $t > 1114$ min só não é observada à constante de tempo de BF. O comportamento indutivo não é observado em solução semelhante sem a espécie eletroativa (CoSO_4), indicando que os processos indutivos são induzidos no sistema pela adição do íon metálico Co(II) .

Figura 176. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



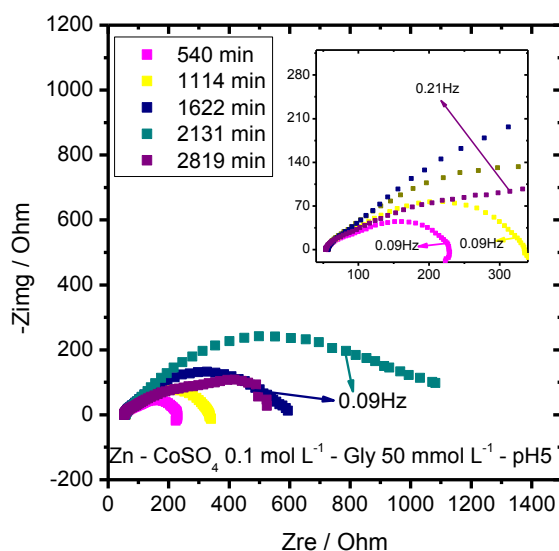
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 177. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



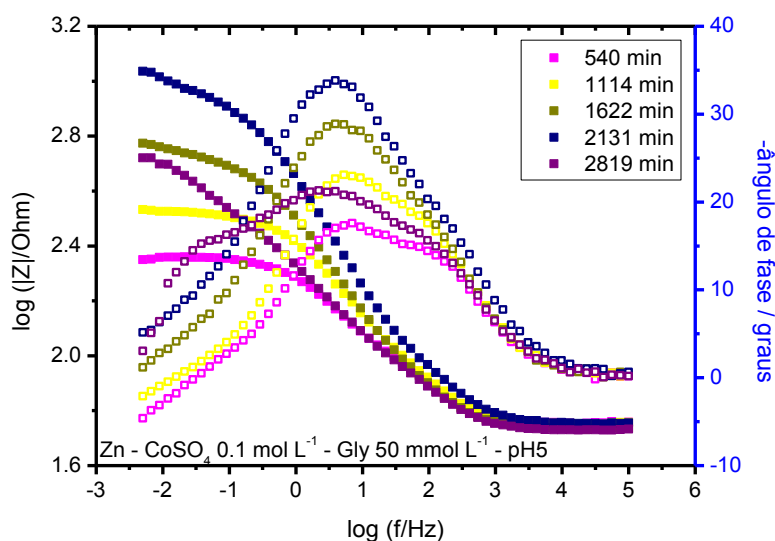
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 178. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 179. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

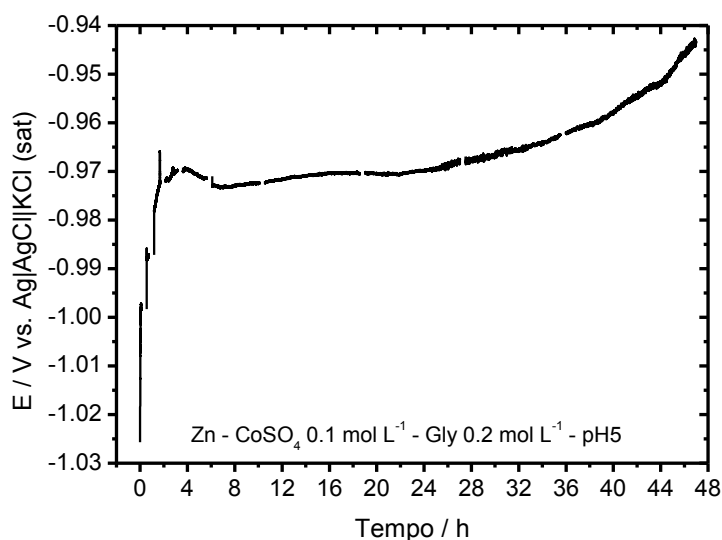
A Tabela 29 mostra os valores das componentes elétricas ajustadas pela teoria do CEE para as impedâncias registradas para o sistema Zn/solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. A constante de tempo em AF-MF ($\sim 100 \text{ Hz}$), atribuída ao filme presente na superfície, mostra valores de $CPE1-T_{filme}$ praticamente constantes até 1114 min de imersão, com posterior diminuição desses valores, enquanto o expoente n_1 é aproximadamente igual a 0,75 até 1114 min e igual 0,84 em tempos maiores. Já R_{filme} mostra uma diminuição dos valores, refletindo um aumento da porosidade ou dissolução parcial da camada porosa. A Figura 26 mostra que ao final do processo de deposição utilizando essa mesma solução exibe algumas formações brancas que podem ser relativas à formação de hidroxissulfatos.

Os valores de $CPE2-T_{dl}$ referentes ao processo de transferência de carga aumentam com o tempo e o expoente n_2 diminui, sugerindo a formação irregular do filme e do depósito de cobalto sobre a superfície. Os valores de R_{ct} aumentam até 189 min, diminuem entre 337 e 540 min e posteriormente aumentam até o final dos ensaios. Esse comportamento das componentes da constante de tempo em $\sim 1 \text{ Hz}$ sugere que existe um crescimento da área ativa do eletrodo até 1114 min, onde a superfície começa a apresentar um alto grau

de cobertura de cobalto, que dificulta o processo de transferência de carga. Na última medida realizada os valores de CPE2-T mostra aumento de valores e R2 uma diminuição, sugerindo que após 2819 minutos de deposição o sistema volta a exibir grande atividade que pode estar relacionado à formação de corrosão local por pites que aumentam a atividade da superfície. No futuro, serão realizados estudos de microscopia eletrônica das seções transversais visando observar esse tipo de processo.

A *Figura 180* mostra as curvas de potencial em circuito aberto obtidas para o sistema de Zn/solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 durante o período de 48 horas. As curvas mostram que no período de 0 a 4 horas o sistema apresenta um aumento de potencial de $-1,025 \text{ V}$ a $-0,970 \text{ V}$ e posteriormente mostra pequena variação de potencial com o tempo, mostrando-se estável em potenciais próximos $-0,970 \text{ V}$ até ca. 28 h onde revela outro aumento da ordem de 1 mV h^{-1} .

Figura 180. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

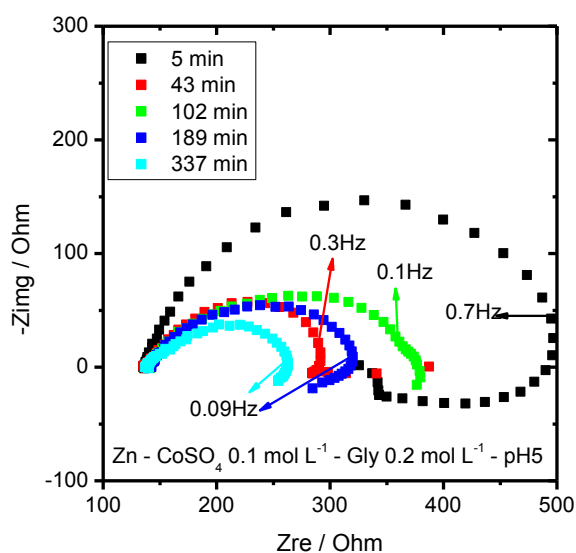
Tabela 29. Parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) para os dados de EIS obtidos para Zn/solução de CoSO_4 0,1 mol L⁻¹+Gly 0,05 mol L⁻¹ em pH 5.

Componente	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$\frac{\text{CPE1-}}{T_{\text{filme}}/10^{-5}} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{\text{filme}}/\Omega \text{ cm}^2$	$\frac{\text{CPE2-}}{T_{\text{el}}/10^{-4}} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_{ct}/\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Tempo/min								
5	55,3 (0,2)	13 (14,2)	0,78 (2,1)	56,6 (8,1)	3,8 (6,4)	0,80 (2,6)	112,7 (4,6)	$3,9 \times 10^{-4}$
43	55,9 (0,1)	17 (9,6)	0,76 (1,5)	57,6 (5,4)	6,9 (3,1)	0,73 (1,6)	153,3 (2,5)	$2,2 \times 10^{-4}$
102	54,7 (0,1)	17 (10,5)	0,75 (1,6)	46,0 (5,3)	8,1 (2,9)	0,70 (1,2)	198,6 (1,8)	$1,9 \times 10^{-4}$
189*	54,9 (0,1)	14 (10,6)	0,77 (1,6)	40,2 (4,4)	9,2 (2,2)	0,69 (0,9)	236,0 (1,2)	$2,1 \times 10^{-4}$
337	53,6 (0,1)	15 (9,2)	0,78 (1,4)	39,5 (3,3)	12 (1,5)	0,71 (0,8)	188,6 (1,1)	$2,4 \times 10^{-4}$
540	56,7 (0,1)	12 (7,1)	0,80 (1,1)	48,0 (3,1)	11 (1,4)	0,69 (1,1)	126,8 (1,5)	$1,5 \times 10^{-4}$
1114	56,3 (0,1)	12 (7,3)	0,79 (1,1)	63,7 (3,9)	7,3 (1,2)	0,69 (0,8)	216,8 (1,3)	$1,5 \times 10^{-4}$
1622	54,3 (0,1)	8,3 (7,8)	0,84 (1,1)	41,2 (4,6)	7,8 (0,7)	0,58 (0,4)	477,7 (0,7)	$7,4 \times 10^{-5}$
2131	56,5 (0,1)	5,1 (10,4)	0,84 (1,3)	42,3 (5,1)	5,8 (1,0)	0,59 (0,3)	908,1 (0,7)	$1,0 \times 10^{-4}$
2819	53,5 (0,1)	5,6 (13,8)	0,88 (1,7)	22,8 (9,3)	19 (1,1)	0,5 (X)	377,8 (0,8)	$1,7 \times 10^{-4}$

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

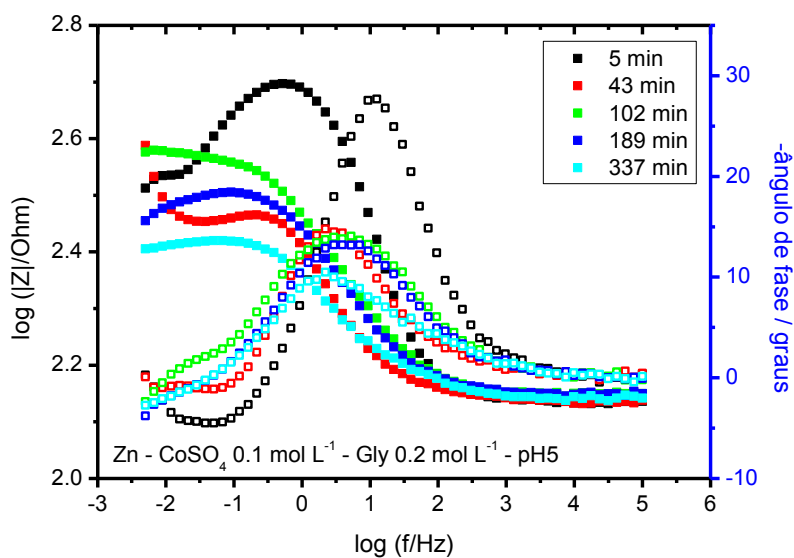
As Figuras 181-184 mostram os diagramas de Nyquist e Bode das medidas de impedância eletroquímica realizadas no período de deposição utilizando o sistema Zn/solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. Na medida em 5 min possivelmente se observa apenas uma constante de tempo e em tempos maiores observam-se duas constantes de tempo em MF, sendo a em maiores frequências atribuída ao filme poroso já descrito anteriormente e a outra devida ao processo de transferência de carga. Seguindo-se a segunda constante de tempo há um processo indutivo observado até 337 min sem grande instabilidade do sistema. Observou-se dispersão de pontos em AF, e em BF após 540 min. Os motivos relacionados às dispersões ainda não são de total entendimento do autor, uma vez que para evitar deslocamento de fase em AF usa-se um capacitor não eletrolítico conectado a um fio de platina em paralelo com o eletrodo de referência e trabalha-se em gaiola de Faraday. Em função da dispersão de pontos observadas na maioria dos diagramas de EIS desse sistema evitou-se o tratamento dos dados.

Figura 181. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



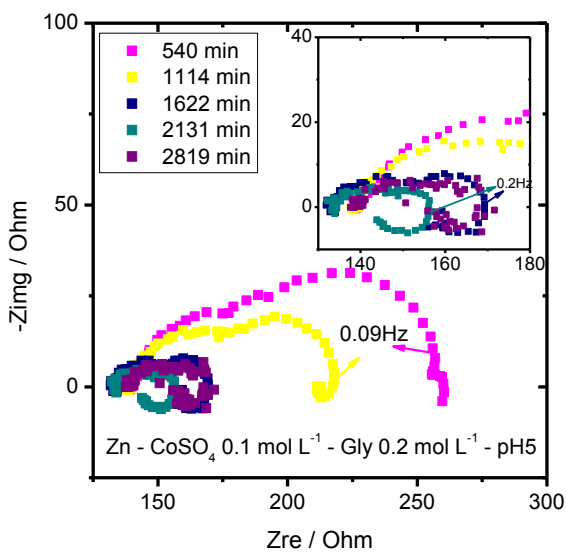
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 182. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



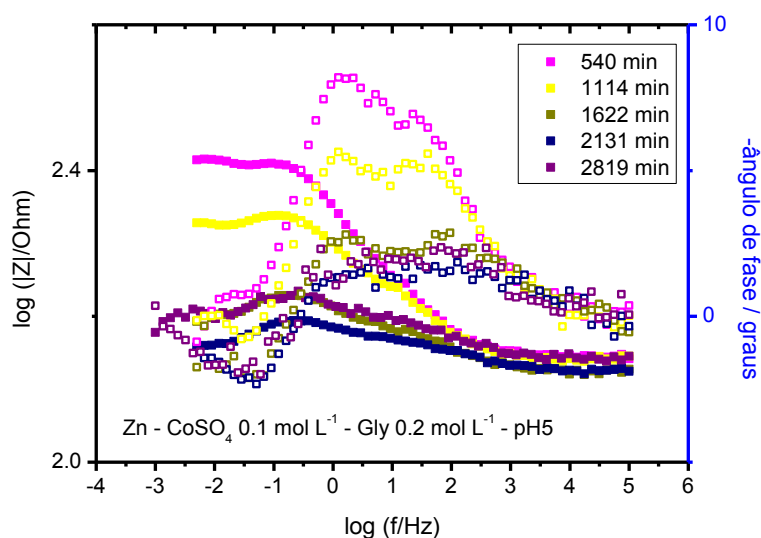
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 183. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

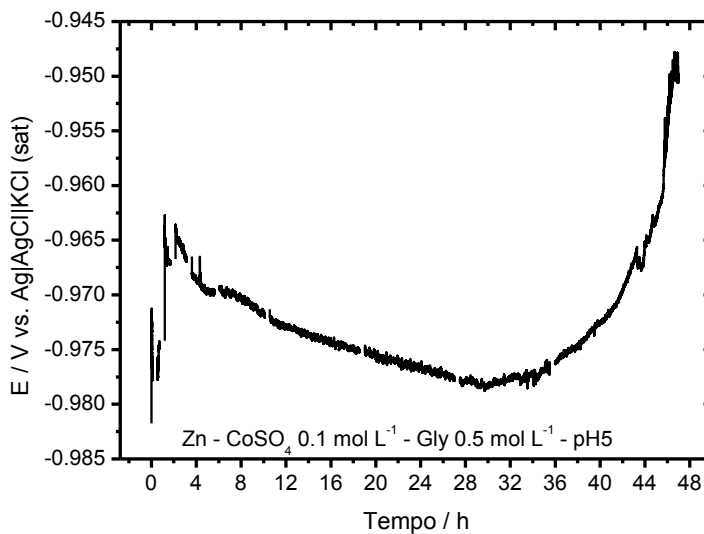
Figura 184. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 3 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A Figura 185 mostra as curvas de potencial em circuito aberto obtidas para o sistema Zn/solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5 durante o período de 48 horas. Existe uma evolução inicial com aumento do potencial no período de 0 a 2 horas e posteriormente uma diminuição quase linear de potencial até ca. de 30 horas. A partir das 30 horas de deposição o sistema mostra um aumento de potencial até o tempo final do experimento, com uma variação total de potencial da ordem de 30 mV.

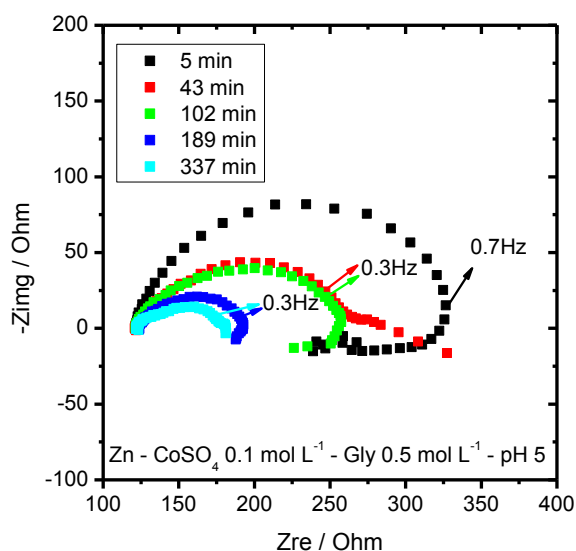
Figura 185. Curva de potencial em circuito aberto em função do tempo de estudo do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. O tempo em que o E_{oc} não foi registrado corresponde ao tempo das medições dos diagramas de impedância eletroquímica.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

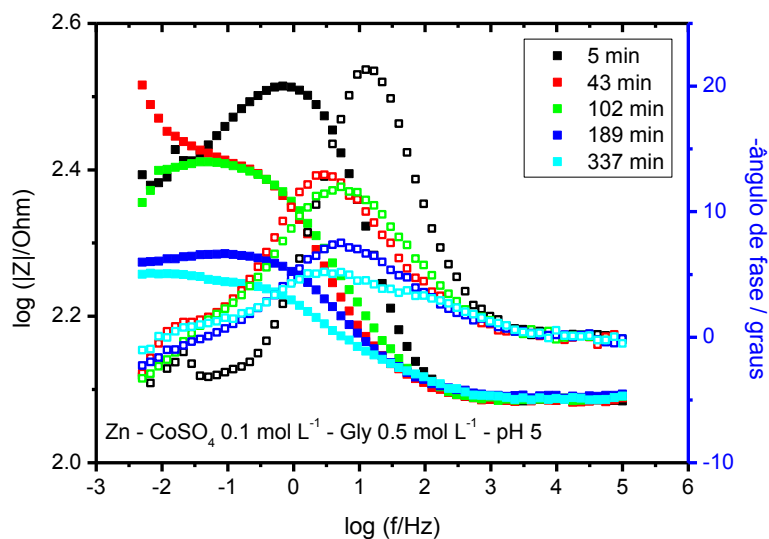
As Figuras 186-189 mostram os diagramas de Nyquist e Bode das medidas de impedância eletroquímica realizadas utilizando o sistema Zn/solução CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5. Observam-se duas constantes de tempo em tempos curtos de deposição e três constantes de tempo em períodos mais longos de deposição. A atribuição das constantes de tempo é a mesma feita anteriormente, porém não é possível fazer o ajuste com CEE na maioria delas pelo menos em frequências mais baixas e especialmente em tempos mais longos devido a grande dispersão de pontos. Em tempos mais curtos, até 189 min é evidente a característica indutiva em baixas frequências indicando a formação de espécies adsorvidas. Também é evidente a perturbação por evolução de hidrogênio em tempos mais longos, provavelmente devido a maior facilidade de desprendimento desse gás sobre cobalto do que sobre zinco. A constante de tempo em BF observada até 189 min se assemelha com o comportamento de banhos que utilizam pH 3, revelando a grande influência da Gly, uma vez que é possível detectar o efeito da presença de intermediários da reação de dissolução/deposição com concentrações mais altas de glicina.

Figura 186. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



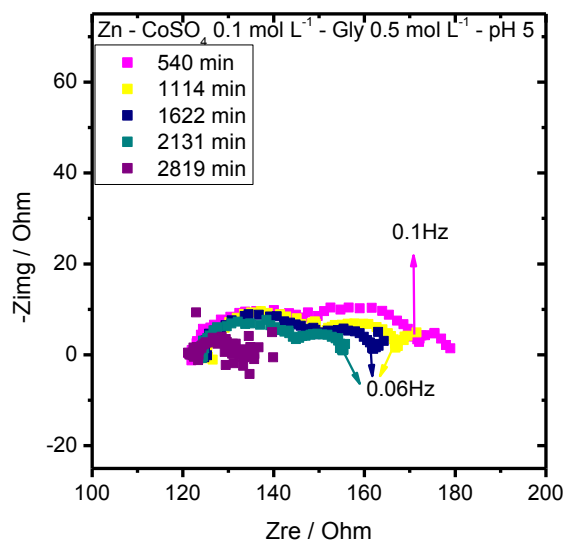
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 187. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5. para os tempos de 5, 43, 102, 189 e 337 minutos de imersão.



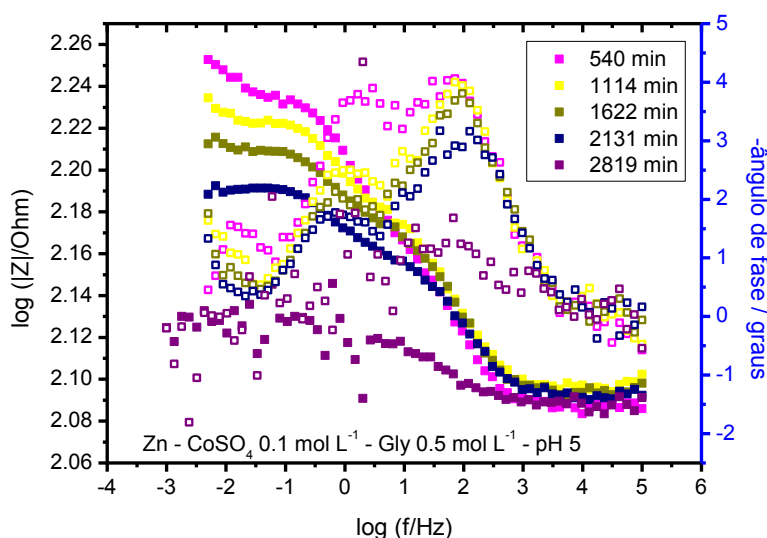
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 188. Diagramas de Nyquist do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 189. Diagramas de Bode do sistema Zn/solução de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly em pH 5 para os tempos de 540, 1114, 1622, 2131 e 2819 minutos de imersão.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

O aumento da concentração de glicina aos sistemas mostrou, num geral, diminuir os valores das resistências de transferência de carga, fato que pode

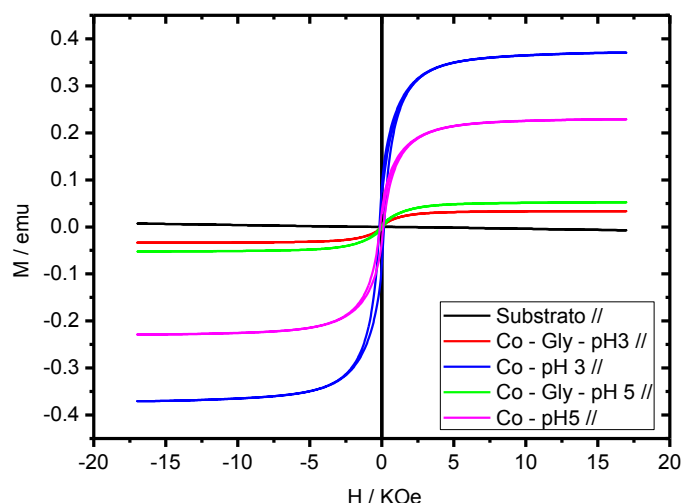
estar relacionado ao efeito de zwitterion da glicina, com uma diminuição do pH local devido à liberação de H^+ ocorrido pelo deslocamento do equilíbrio. Lu *et al.* [101] sugerem em um trabalho recente que a adição de glicina aumenta a reação de evolução de hidrogênio devido ao aumento da concentração de íons H^+ , o que confirma os fenômenos observados com o aumento da concentração de glicina. Isso também poderia explicar a inibição da formação de hidroxicloretos e hidroxissulfatos na superfície nas maiores concentrações de Gly, uma vez que o pH local tende à ser menor do que na fase volume.

5.9 Análise das propriedades magnéticas dos depósitos de cobalto

Todas as curvas de histerese obtidas para este trabalho não foram normalizadas de acordo com a massa depositada, devido à problemática da formação de óxidos e hidroxicloretos descritos anteriormente na seção 5.5. Outro importante fato a ser notado é que todas as curvas de histerese registradas para os filmes de cobalto mostram a característica ferromagnética, sendo estes magneticamente moles devido aos baixos valores da coercividade.

As Figuras 190 e 191 mostram as curvas de histerese magnética obtidas pela magnetometria de amostra vibrante para os filmes de cobalto sintetizados com banho de cloreto com e sem adição de glicina.

Figura 190. Curvas de histerese magnética obtidas paralelamente ao campo para os filmes depositados com CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 e 5 com e sem adição de glicina.

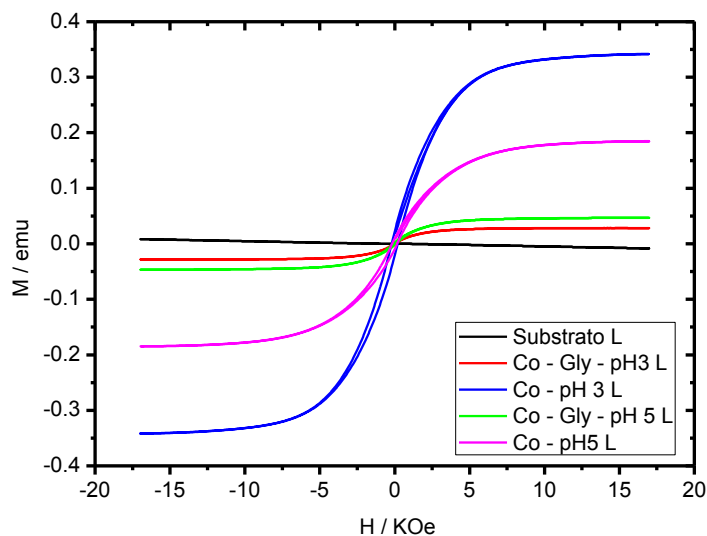


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As curvas de histerese exibidas na *Figura 190* mostram o comportamento magnético dos filmes de cobalto sintetizados utilizando banho de cloreto frente à aplicação de campo. Entre os filmes preparados, o que apresentou o maior valor de M_s foi o sintetizado utilizando pH 3 sem a adição de glicina, seguido pelo sintetizado em pH 5 também sem a utilização de glicina. Isso pode mostrar que mesmo com ganho de massa das amostras haveria maior quantidade de cobalto nos filmes sintetizados nessas condições do que quando foi adicionado glicina nos banhos. Outras possibilidades seriam a formação de ligas de Co-Zn nos filmes sintetizados com glicina, fato que diminuiria a M_s dos filmes de acordo com Xu *et al.* [109].

A *Figura 191* mostra as curvas de histerese magnética perpendicularmente ao campo para os filmes depositados utilizando banho de cloreto com e sem a adição de glicina.

Figura 191. Curvas de histerese magnética obtidas perpendicularmente ao campo para os filmes depositados com CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 e 5 com e sem adição de glicina.

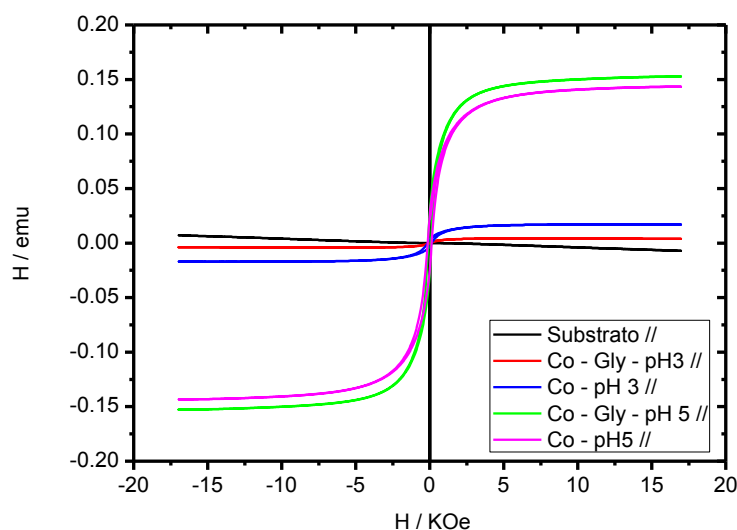


Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A *Figura 191* mostra o comportamento magnético dos filmes quando submetidos à magnetização perpendicularmente. As curvas revelam maiores valores de coercividade e menores valores de M_s se comparados às curvas apresentadas na *Figura 190*. Outro parâmetro influenciado é a magnetização de remanescência, que apresenta menores valores para o caso apresentado na *Figura 191*. Isso mostra que existe anisotropia magnética entre os eixos do filme depositado, podendo ser esta uma anisotropia magnetocristalina ou de forma.

A *Figura 192* mostra as curvas de histerese magnética para os filmes sintetizados utilizando banho de sulfato com e sem glicina em pH 3 e 5.

Figura 192. Curvas de histerese magnética obtidas paralelamente ao campo para os filmes depositados com CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 e 5 com e sem adição de glicina.



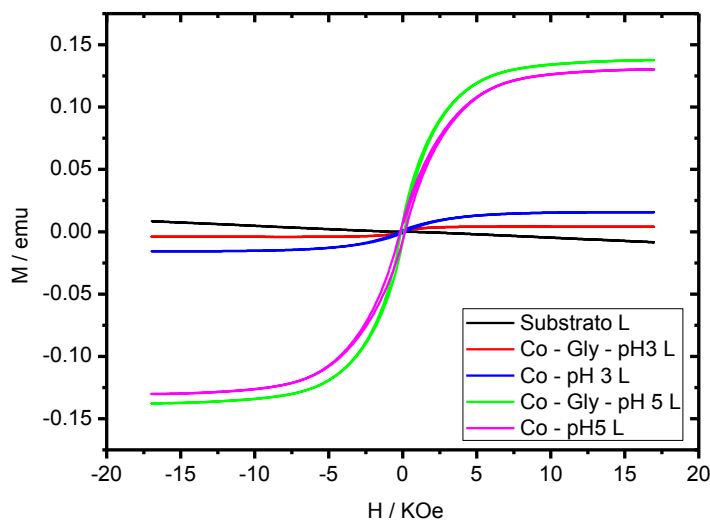
Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

As curvas de histerese mostradas na *Figura 192* revelam comportamento semelhante ao mostrado na *Figura 190*, sendo o filme ferromagnético e com baixa coercividade. No caso da deposição utilizando banho de sulfato observa-se que os filmes em geral apresentam uma magnetização de saturação menor do que os sintetizados utilizando banho de cloreto. Isso mostra que provavelmente existe maior deposição de cobalto nos banhos utilizando cloreto. Isso concorda com o trabalho de Muster [78], que mostra a influência do cloreto na oxidação do zinco, revelando que o Cl^- tem a capacidade de ultrapassar a camada de ZnO nativa adsorvendo-se sobre Zn puro e facilitando sua oxidação.

Quanto ao comportamento magnético pode-se dizer que em pH 5 houve maior deposição de material ferromagnético, considerando os maiores valores de magnetização de saturação observados nas *Figuras 192 e 193*. A maior magnetização obtida em pH 5 com banho de sulfato pode ser explicado pela menor quantidade de oxigênio incorporada à rede, como mostrado por EDXS nas *Tabelas 4 e 5*. Os óxidos de cobalto apresentam uma baixa temperatura de Neel ($\text{CoO} = 291 \text{ K}$ [103] e $\text{Co}_3\text{O}_4 = 40 \text{ K}$ [104]), sendo que à temperatura

ambiente são antiferromagnético, portanto, a magnetização de saturação será zero.

Figura 193. Curvas de histerese magnética obtidas perpendicularmente ao campo para os filmes depositados com CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 e 5 com e sem adição de glicina.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

A partir dos valores de magnetização de saturação obtidos das curvas de magnetização medidas no VSM é possível realizar uma estimativa da massa depositada levando em consideração a magnetização de saturação do Co metálico puro ($1422 \text{ emu cm}^{-3} = 159,7 \text{ emu g}^{-1}$) [27]. A Tabela 30 mostra os valores calculados de massa de cobalto metálico. Os valores de massa estimados revelam que para o banho de cloreto existe maior deposição de massa de cobalto metálico sem a utilização de glicina, enquanto que para o banho de sulfato a utilização da glicina em pH 5 mostra maior massa depositada que nas demais amostras preparadas com o mesmo eletrólito. De modo geral as massa depositadas são superiores a $1 \mu\text{g}$, sugerindo que o processo de deposição de cobalto metálico por deslocamento galvânico exibe uma pequena eficiência.

Tabela 30. Valores da massa depositada estimada de acordo com a magnetização de saturação dos depósitos obtidos em banho de cloreto e sulfato com e sem a adição de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Gly.

Banho de cloreto		
	Massa com Gly	Massa sem Gly
H	(g)	(g)
	0,00072	0,0074
	0,0013	0,0045
Banho de sulfato		
	0,00014	0,00060
	0,0039	0,0032

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

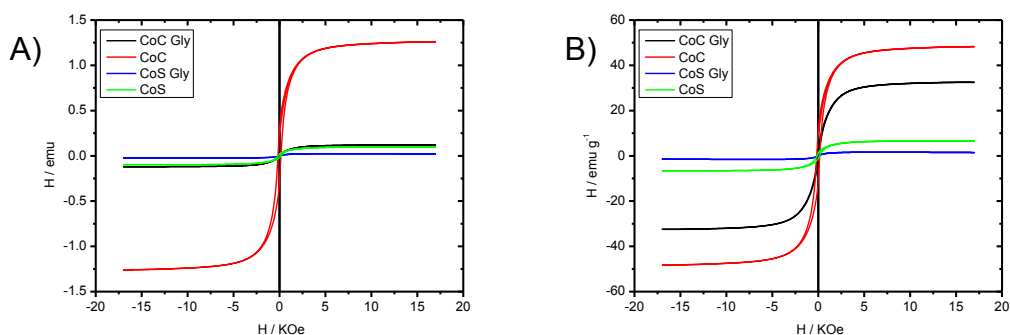
A análise quantitativa pode ser realizada através dos valores de espessura obtidos dos mapas de EDXS, sendo necessário fazer algumas considerações como: o filme obtido é maciço (sem poros), a espessura é homogênea em todo o filme e toda massa depositada é de cobalto metálico. Nessa estimativa somente serão mostrados os resultados dos filmes obtidos em banho de cloreto e sulfato utilizando pH 3. A *Tabela 31* mostra as espessuras utilizadas como base para o cálculo, bem como as massas calculadas e as magnetizações de saturação em emu g^{-1} obtidas para cada uma das amostras. As curvas de histerese magnética podem ser observadas na *Figura 193*. Os valores de magnetização de saturação estimados para as amostras obtidas em pH 3 revelam valores menores de M_s inferiores a $159,7 \text{ emu g}^{-1}$, revelando que os filmes depositados não são compostos totalmente de cobalto metálico, podendo haver a presença de óxidos ou ainda a formação de uma liga de CoZn que resultaria em menores valores de M_s . Outro possível fator que poderia influenciar na diminuição dos valores de M_s é a amorficidade do material depositado, uma vez que materiais amorfos apresentam valores de M_s menores comparados a materiais cristalinos.

Tabela 31. Dados de espessura utilizados para o cálculo estimado da magnetização de saturação das amostras obtidas em meio de cloreto e sulfato com e sem adição de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina em pH 3.

Banho	Espessura (cm)	Massa depositada (g)	Magnetização de saturação (emu g^{-1})
CoC pH 3	0,01	0,0261	46,1
CoCGly pH 3	0,0015	0,0037	30,3
CoS pH 3	0,004	0,0062	15,5
CoSGly pH 3	0,0095	0,0149	1,7

Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

Figura 194. Curvas de histerese magnética das amostras obtidas em meio de cloreto e sulfato com e sem adição de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de glicina em pH 3. A) curva não normalizada e B) curva normalizada.



Fonte: A. M. P. Sakita, 2014.

6 Conclusões

Neste trabalho foi possível demonstrar a obtenção de filmes magnéticos de cobalto utilizando os banhos propostos na ausência e presença de glicina, sendo que com a utilização de glicina pode-se obter depósitos livres de produtos secundários como hidroxicloretos e hidroxissulfatos.

As análises de microscopia ótica *in situ* mostraram que o aumento da concentração de glicina favorece a reação de evolução de hidrogênio, que por sua vez está relacionada à desprotonação da glicina.

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios x comprovaram a formação de um filme de cobalto sobre a superfície do substrato, sendo que os filmes sintetizados utilizando banho com adição de glicina foram mais homogêneos e sem cloretos em sua composição. Os banhos de sulfato mostraram uma menor quantidade de óxidos no filme.

As medidas de potencial em circuito aberto obtidas para a imersão do zinco em banhos com eletrólito de suporte mostraram potenciais mistos com valores inferiores àqueles observados durante o processo de deposição galvânica do cobalto sobre o zinco. Para o caso da deposição utilizando sais de sulfato de cobalto observou-se um potencial misto com valores próximos a -0,850 V sugerindo a formação de uma liga Co-Zn.

O monitoramento do processo de deposição galvânica utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou-se promissor no estudo dos processos de superfície. As medidas de EIS realizadas utilizando soluções com eletrólito de suporte revelaram que a glicina tem influência no processo de dissolução do Zn e ZnO, e pode se adsorver sobre ZnO. Nos banhos de deposição foi possível observar o crescimento da área do eletrodo pelo aumento dos valores do parâmetro CPE-T relacionado à capacitância da dupla camada elétrica e à indução da dissolução de Zn pelos íons Co^{2+} . A utilização de sais de sulfato de cobalto revelou uma menor resistência à transferência de carga quando comparado ao banho de cloreto de cobalto.

As propriedades magnéticas dos depósitos de cobalto, extraídas das medidas no VSM, mostraram que o maior valor da magnetização de saturação foi obtido para o depósito a partir do banho de cloreto em pH 3 sem a adição de glicina, indicando a presença de uma maior quantidade de cobalto metálico nesta condição. No caso do banho de sulfato o maior valor de magnetização de saturação foi alcançado para os depósitos obtidos em pH 5 na presença de glicina. As estimativas de M_s revelam que as amostras podem ser amorfas e que possivelmente há a formação de liga Co-Zn.

Trabalhos Futuros

- Realizar análises de espectroscopias de Raman e DRIFTS dos eletrodos após 48 horas de imersão nas soluções com eletrólito de suporte variando a concentração de glicina visando identificar a composição da camada passiva e adsorbatos de glicina;
- Efetuar medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica nos intervalos em outros intervalos no período de 189 e 1622 minutos, visando maior compreensão dos fenômenos que ocorrem;
- Utilizar a técnica de GDOES para obter composição e espessura do filme;
- Explorar a quantidade de cobalto depositada utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica para obter a variação de concentração de íons Co^{2+} .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SILVA, M. C. V. **Estudo da cinética da eletrodeposição de multicamadas**. 2002. 241 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.
- 2 NOCE, R. D. **Caracterização de ligas de cobalto com propriedades magnéticas obtidas por eletrodeposição**. 2005. 119 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005
- 3 SETTI, D. F. P. **Estudo eletroquímico da liga Co-Pd obtida por eletrodeposição**. 2009. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
- 4 DJOKIC, S. S. Cementation of copper on aluminum in alkaline solutions. **Journal of Electrochemical Society**, v. 143, p. 1300-1305, 1996.
- 5 DJOKIC, S. S.; DJOKIC, N. S. Electroless deposition of metallic powders. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, p. 204-209, 2011.
- 6 DJOKIC, S. S. (Ed.). **Electrodeposition: theory and practice**. New York: Springer, 2010. p. 251-289. (Modern Aspects of Electrochemistry, n. 48).
- 7 PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. **Fundamentals of electrochemical deposition**. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.
- 8 MAGAGNIN, L.; MABOUDIAN, R.; CARRARO, C. Gold deposition by galvanic displacement on semiconductor surfaces: effect of substrate on adhesion. **Journal of Physic Chemistry B**, v. 106, p. 401-407, 2002.
- 9 LV, S.; SUO, H.; ZHAO, X.; WANG, C.; JING, S.; ZHOU, T.; XU, Y.; ZHAO, C. Direct growth of silver nanostructures on zinc substrate by a modified galvanic displacement reaction. **Solid State Communications**, v. 149, p. 1755-1759, 2009.
- 10 CHANG, C. H.; RHEEM, Y.; CHOA, Y.; SHIN, D. H.; PARK, D.; MYUNG, N. V. Bi and Te thin films synthesized by galvanic displacement from acidic nitric baths. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 743-752, 2010.
- 11 PODLOVCHENKO, B. I.; ZHUMAEV, U. E.; MAKSIMOV, Y. M. Galvanic displacement of copper adatoms on platinum in PtCl₂. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 651, p. 30-37, 2011.
- 12 GUTES, A.; LABORIANTE, I.; CARRARO, C.; MABOUDIAN, R. Palladium nanostructures from galvanic displacement as hydrogen peroxide sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 147, p. 681-686, 2010.
- 13 DIB, A.; MAKHLOUFI, L. Cementation treatment of copper in wastewater: mass transfer in a fixed bed of iron spheres. **Chemical Engineering and Processing**, v. 43, p. 1265-1273, 2004.

- 14 PARKIN, S. S. P.; ROCHE, K. P.; SAMANT, M. G.; RICE, P. M.; BEYERS, R. B.; SCHEUERLIN, R. E.; O'SULLIVAN, E. J.; BROWN, S. L.; BUCCHIGANO, J.; ABRAHAM, D. W.; LU, Y.; ROOKS, M.; TROUILLOUD, O. L.; WANNER, R. A.; GALLEGHER, W. J. Exchange-biased magnetic tunnel junctions and application to nonvolatile magnetic random access memory (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 85, p. 5828-5833, 1999.
- 15 ROSS, C. A. Patterned magnetic recording media. **Annual Review of Materials Research**, v. 31, p. 203-235, 2001.
- 16 JUNG, H.; ALFANTAZI, A. Corrosion properties of electrodeposited cobalt in sulfate solutions containing chloride ions. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 865-869, 2010.
- 17 JAGADALE, A. D.; KUMBHAR, V. S.; LOKHANDE, C. D. Supercapacitive activities of potentiodynamically deposited nanoflakes of cobalt oxide (Co₃O₄) thin film electrode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 406, p. 225-230, 2013.
- 18 AKDIM, O.; CHAMOUN, R.; DEMIRCI, U. B.; ZAATAR, Y.; KHOURY, A.; MIELE, P. Anchored cobalt film as stable supported catalyst for hydrolysis of sodium borohydride for chemical hydrogen storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 14527-14533, 2011.
- 19 CAREY, R.; NEWMAN, D. M.; THOMAS, B. W. J. Polar Kerr effect in granular cobalt films for magneto-optic recording. **Thin Solid Films**, v. 129, p. 231-237, 1985.
- 20 NIARCHOS, D. Magnetic MEMS: key and some application. **Sensors and Actuators A**, v. 106, p. 255-262, 2003.
- 21 JAGADELE, A. D.; KUMBHAR, V. S.; DHAWALE, D. S.; LOKHANDE, C. D. Performance evaluation of symmetric supercapacitor based on cobalt hydroxide [Co(OH)₂] thin film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 98, p. 32-38, 2013.
- 22 KARAVASTEVA, M. Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminium. **Hydrometallurgy**, v. 76, p. 149-152, 2005.
- 23 SATHE, B. R.; SHINDE, D. B.; PILLAI, V. K. Preparation and characterization of rhodium nanostructures through the evolution of microgalvanic cells and their enhanced electrocatalytic activity for formaldehyde oxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 9616-9622, 2009.
- 24 TAMASAUSKAITE-TAMASIUNAITE, L.; BALCIUNAITE, A.; VAICIUKEVICIENE, A.; SELSKIS, A.; NORKUS, E. Investigation of electrocatalytic activity of titania nanotube supported nanostructured Pt-Ni catalyst towards methanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 225, p. 20-26, 2012.
- 25 CARRARO, C.; MABOUDIAN, R.; MAGAGNIN, L. Metallization and nanostructuring of semiconductor surfaces by galvanic displacement processes. **Surface Science Reports**, v. 62, p. 499-525, 2007.

- 26 DJOKIC, S. S.; DJOKIC, N. S.; GUTHY, C.; THUNDAT, T. Deposition of copper, silver and gold from aqueous solutions onto germanium substrates via galvanic displacement. **Electrochimica Acta**, v. 109, p. 475-481, 2013.
- 27 COEY, J. M. D. **Magnetism and magnetic materials**. New York: Cambridge University Press, 2010.
- 28 FONER, S. Versatile and sensitive vibrating sample magnetometer. **Review of Scientific Instruments**, v. 30, p. 548-557, 1959.
- 29 BARSOUKOV, E.; MacDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications**. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- 30 ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- 31 JUTINER, K. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 35, p. 1501-1508, 1990.
- 32 LANG, G. G.; HORANYI, G. The formulation and modeling of the anodic dissolution of zinc through adsorbed intermediates. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 583, p. 148-154, 2005.
- 33 KEDDAM, M.; HUGOT-LE-GOFF, A.; TAKENOUTI, H.; THIERRY, D.; AREVALO, M. C. The influence of a thin electrolyte layer on the corrosion process of zinc in chloride-containing solutions. **Corrosion Science**, v. 33, p. 1243-1252, 1992.
- 34 BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 30, p. 2657-2670, 1969.
- 35 KLEIN, J. C.; HERCULES, D. M. Surface characterization of model urushibara catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 82, p. 424-441, 1983.
- 36 BLANDER, F.; WINAND, R. Influence de l'antimoine et du cuivre sur la cementation du cobalt par le zinc. **Electrochimica Acta**, v. 20, p. 839-852, 1975.
- 37 BOCKMAN, O.; OSTVOLD, T. Products formed during cobalt cementation on zinc in zinc sulfate electrolytes. **Hydrometallurgy**, v. 54, p. 65-78, 2000.
- 38 MAKHLOUFI, L.; SAIDANI, B.; CACHET, C.; WIART, R. Cementation of Ni²⁺ ions from acidic sulfate solutions onto a rotating zinc disc. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 3159-3164, 1998.
- 39 VELICHENKO, A. B.; PORTILLO, J.; SARRET, M.; MULLER, C. Surface analysis of films formed on a zinc anode in a Zn-Ni electroplating bath. **Applied Surface Science**, v. 148, p. 17-23, 1999.

- 40 O'MULLANE, A. P.; IPPOLITO, S. J.; BOND, A. M.; BHARGAVA, S. K. A study of localised galvanic replacement of copper and silver films with gold using scanning electrochemical microscopy. **Electrochemistry Communications**, v. 12, p. 611-615, 2010.
- 41 KO, Y. K.; PARK, D. S.; SEO, B. S.; YANG, H. J.; SHIN, H. J.; KIM, J. Y.; LEE, J. H.; LEE, W. H.; REUCROFT, P. J.; LEE, J. G. Studies of cobalt thin films deposited by sputtering and MOCVD. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, p. 560-564, 2003.
- 42 LOWES, T. D.; ZINKE-ALLMANG, M. Cobalt grain growth on clean Si(100) surfaces. **Scanning Microscopy**, v. 12, p. 119-129, 1998.
- 43 LEE, H-B-R.; KIM, H. High-quality cobalt thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 9, p. G323-G325, 2006.
- 44 SZMAJA, W.; KOZLOWSKI, W.; POLANSKI, K.; BALCERSKI, J.; CICHOMSKI, M.; GROBELNY, J.; ZIELINSKI, M.; MIEKOS, E. Study of the morphological and magnetic structures of nanocrystalline cobalt films obtained by electrodeposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, p. 1060-1064, 2012.
- 45 MUNFORD, M. L.; SELIGMAN, L.; SARTORELLI, M. L.; VOLTOLINI, E.; MARTINS, L. F. O.; SCHWARZACHER, W.; PASA, A. A. Electrodeposition of magnetic thin films of cobalt on silicon. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 226, p. 1613-1615, 2001.
- 46 CHAURE, N. B.; STAMENOV, P.; RHEN, F. M. F.; COEY, J. M. D. Oriented cobalt nanowires prepared by electrodeposition in porous membrane. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290, p. 1210-1213, 2005.
- 47 HURLEN, T.; FISCHER, K. P. Kinetics of Zn/Zn(II) reactions in acidified solutions of potassium chloride. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**. v. 61, p. 165-173, 1975.
- 48 CACHET, C.; WIART, R. The kinetics of zinc dissolution in chloride electrolytes: impedance measurements and electrode morphology. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**. v. 111, p. 235-246, 1980.
- 49 CACHET, C.; WIART, R. Reaction mechanism for zinc dissolution in chloride electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 129, p. 103-114, 1981.
- 50 THOMAS, S.; BIRBILIS, N.; VENKATRAMAN, M. S.; COLE, I. S. Corrosion of zinc as a function of pH. **Corrosion**. v. 68, p. 1-9, 2012.
- 51 GIMENEZ-ROMERO, D.; GARCIA-JARENO, J. J.; VICENTE, F. Analysis of na impedance function of zinc anodic dissolution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 572, p. 235-247, 2004.

- 52 DESLOUIS, C.; DUPRAT, M.; TULET-TOURNILLON, C. The cathodic mass transport process during zinc corrosion in neutral aerated sodium sulfate solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 181, p.119-136, 1984.
- 53 CACHET, C.; GANNE, F.; MAURIN, G.; PETIJEAN, J.; VIVIER, V.; WIART, R. EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulfate medium. Part I: bulk Zinc. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 509-519, 2001.
- 54 CACHET, C.; GANNE, F.; JOIRET, S.; MAURIN, G.; PETITJEAN, J.; VIVIER, V.; WIART, R. EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulphate medium. Part II: zinc coatings. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3409-3422, 2002.
- 55 CACHET, C.; WIART, R. The pore texture of zinc electrodes characterized by impedance measurements. **Electrochimica Acta**, v. 29, p. 145-149, 1984.
- 56 AZMAT, N. S.; RALSTON, K. D.; COLE, I. S. Pre-treatment of Zn surfaces for droplet corrosion studies. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 928-935, 2010.
- 57 SAWYER, D. T.; SOBKOWIAK, A.; ROBERTS, J. L. J. **Electrochemistry for chemists**. 2nd ed. New York: John Wiley, 1995.
- 58 MANSFELD, F.; LIN, S.; CHEN, Y. C.; SHIH, H. Minimization of high-frequency phase shifts in impedance measurements. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 135, p. 906-907, 1988.
- 59 ALENCAR, M. A. S.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; MESSEDEQ, Y. Construção de célula eletroquímica para observação de amostras *in situ* em estereomicroscópio. **Química Nova**, v. 33, p. 1394-1397, 2010.
- 60 SAKITA, A. M. P.; PASSAMANI, E. C.; KUMAR, H.; CORNEJO, D. R.; FUGIVARA, C. S.; NOCE, R. D.; BENEDETTI, A. V. Influence of current density on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited Co-rich CoNiW alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, p. 576-581, 2013.
- 61 PUIGDOMENECH, I. **Medusa**: make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms. 2010. Disponível em: <<https://sites.google.com/site/chemdiagr/>>. Acesso em: 10 out. 2012.
- 62 KISS, T.; SOVAGO, I.; GERGELY, A. Critical survey of stability constants of complexes of glycine. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, p. 597-638, 1991.
- 63 MODIANO, S.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Effect of citrate ions on the electrochemical behaviour of low-carbon steel in borate buffer solutions. **Corrosion Science**, v. 46, p. 529-545, 2004.
- 64 DUDA, L. L.; BARTECKI, A. dissolution of Cu₂S in aqueous EDTA solutions. **Hydrometallurgy**, v. 8, p. 341-354, 1982.
- 65 SCHAEFER, B. A. The corrosion of Cu in ammoniacal solutions. **Corrosion science**, v. 8, p. 623-632, 1968.

- 66 LEHNINGER, A. L. **Princípios de bioquímica**. 2.ed. São Paulo: Sarvier, 1995.
- 67 PEDROZA, G. A. G.; SOUZA, C. A. C.; CARLOS, I. A.; LIMA, L. R. P. de A. Evaluation of the effect of deposition bath glycerol content on zinc-nickel electrodeposits on carbon steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 2927-2932, 2012.
- 68 OLIVEIRA, E. M. de; RUBIN, W.; CARLOS, I. A. ZnNi alloy electrodeposition from acid baths containing sorbitol or glycerol and characterization of ZnNi deposits. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, p. 1313-1321, 2009.
- 69 SIMKA, W.; PUSZCZYK, D.; NAWRAT, G. Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 5307-5319, 2009.
- 70 SRINAMAN, K. R.; BRAHIMI, S.; SZPUNAR, J. A.; YUE, S. Hydrogen embrittlement of Zn-, Zn-Ni-, and Cd-coated high strength steel. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 43, p. 441-451, 2013.
- 71 CHO, C. H.; SHIN, H. S.; CHU, C. N. Selective electrodeposition of copper on stainless steel using laser irradiation. **Surface & Coatings Technology**, v. 222, p. 15-24, 2013.
- 72 GABE, D. R. The role of hydrogen in metal electrodeposition processes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, p. 908-915, 1997.
- 73 ABD EL AAL, E. E. On the pitting corrosion current of zinc by chloride anions. **Corrosion Science**, v. 46, p. 37-49, 2004.
- 74 MIAO, W.; COLE, I. S.; NEUFELD, A. K.; FURMAN, S. Pitting corrosion of Zn and Zn-Al coated steels in pH 2 to 12 NaCl Solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, p. C7-C15, 2007.
- 75 LOWSON, R. T. Aluminium corrosion studies. IV. Pitting corrosion. **Australian Journal of Chemistry**, v. 31, p. 943-956, 1978.
- 76 IRRERA, S.; COSTA, D.; MARCUS, P. DFT periodic study of adsorption of glycine on the (0 0 0 1) surface of zinc terminated ZnO. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 903, p. 49-58, 2009.
- 77 ABD EL REHIM, S. S.; FOAD EL SHERBINI, E. E. Pitting corrosion of zinc in Na₂SO₄ solutions and the effect of some inorganic inhibitors. **Corrosion Science**, v. 42, p. 785-798, 2000.
- 78 MUSTER, T. H.; COLE, I. S. The protective nature of passivation films on zinc: surface charge. **Corrosion Science**, v. 46, p. 2319-2335, 2004.
- 79 GOODWIN, F. E. Corrosion of zinc and its alloys. **Shreir's Corrosion**, v. 3, p. 2078-2093, 2010.
- 80 ZENG, G. S.; ZOU, J. P.; PENG, Q.; WEN, H.; XIE, Y. Reaction mechanism of cobalt cementation from high cobalt zinc sulphate solution by zinc dust. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 50, p. 91-93, 2011.

81 KITA, H. Periodic variation of exchange current density of hydrogen electrode reaction with atomic number and reaction mechanism. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 113, p. 1095-1111, 1966.

82 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica**, v. A32, p. 751-767, 1976.

83 NAKAHARA, S.; MAHAJAN, S. The influence of solution pH on microstructure of electrodeposited cobalt. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 127, p. 283-288, 1980.

84 GAIGHER, H. L.; VAN DER BERG, N. G. The fcc-hcp phase transition in electrodeposited epitaxial cobalt films. **Electrochimica Acta**, v. 21, p. 45-49, 1976.

85 VICENZO, A. CAVALLOTTI, P. L. Growth modes of electrodeposited cobalt. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4079-4089, 2004.

86 BONK, S.; MARIUSZ, W.; HASSEL, A. W.; STRATMANN, M. Electrochemical characterizations of precipitates formed on zinc in alkaline sulphate solution with increasing pH values. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 800-804, 2004.

87 SZIRAKI, L.; CZIRAKI, A.; GEROC, I.; VERTESEY, Z.; KISS, L. A kinetic model of the spontaneous passivation and corrosion of zinc in near neutral Na₂SO₄ solutions. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 175-186, 1998.

88 SANTANA, J. J.; FERNANDEZ-PEREZ, B. M.; MORALES, J.; VASCONCELOS, H. C.; SOUTO, R. M.; GONZALEZ, S. Characterization of the corrosion products formed on zinc in archipelagic subtropical environments. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 12730-12741, 2012.

89 GOMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLES, E. Electrodeposition of soft-magnetic cobalt-molybdenum coatings containing low molybdenum percentages. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 568, p. 29-36, 2004.

90 ABDEL HAMID, Z. Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys from acid bath containing cationic surfactants. **Materials Letters**, v. 57, p. 2558-2564, 2003.

91 GOMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLES, E. Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 556, p. 137-145, 2003.

92 ROVENTI, G.; BELLEZZE, T.; FRATESI, R. Electrochemical study on the inhibitory effect of the underpotential deposition of zinc on Zn-Co alloy electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 2691-2697, 2006.

93 TANG, C.; WANG, C.; CHIEN, S. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochimica Acta**, v. 473, p. 68-73, 2008.

- 94 POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2nd ed. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- 95 ABD EL AAL, E. E. Measurements of pitting corrosion currents of zinc in near neutral media. **Corrosion Science**, v. 44, p. 2041-2053, 2002.
- 96 HIRSCHORN, B.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V.; FRATEUR, I.; MUSIANI, M. Constant-phase-element behavior caused by resistivity distribution in films II. Applications. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, p. C458-C463, 2010.
- 97 DE LEVIE, R. Electrochemical response of porous and rough electrodes. In: DELAHAY, P. (Ed.). **Advances in electrochemistry and electrochemical engineering**. New York: Wiley, 1967. v. 6, p. 392-397.
- 98 DIDOIA, E.; BULHOES, L. O. S.; ROCHA FILHO, R. C. Pt/HClO₄ interface CPE: influence of surface roughness and electrolyte concentration. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 763-769, 1994.
- 99 BOUKAMP, A. B. A package for impedance/admittance data analysis. **Solid State Ionics**, v. 18-19, p. 136-140, 1986.
- 100 KERNER, Z.; PAJKOSSY, T. On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 207-211, 2000.
- 101 LU, H-S.; ZENG, X.; WANG, J-X; CHEN, F.; QU, X-P. The effect of glycine and benzotriazole on corrosion and polishing properties of cobalt in acid slurry. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, p. C383-C387, 2012.
- 102 SADKOWSKI, A.; DIARD, J-P.; MONTELLA, C. Problem of Kramers-Kroening transformation of EIS data in case of instabilities. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, p. F7-F13, 2009.
- 103 AGARWAL, P.; ORAZEM, M. E.; GARCIA-RUBIO, L. H. Measurement models for electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, p. 1917-1927, 1992.
- 104 CACHET, C.; WIART, R.; ZOPPAS-FERREIRA, J. Zinc deposition and dissolution in a flow-through porous electrode. **Electrochimica Acta**, v. 38, p. 311-318, 1993.
- 105 CHUNG, S. C.; CHENG, J. R.; CHIOU, S. D.; SHIH, H. C. EIS behavior of anodized zinc in chloride environments. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1249-2468, 2000.
- 106 SALLES, R. C. M.; OLIVEIRA, G. C. G. de; DIAZ, S. L.; BARCIA, O. E.; MATTOS, O. R. Electrodeposition of Zn in acid sulphate solutions: pH effect. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 7931-7939, 2011.
- 107 GHAFERI, Z.; RAEISSI, K.; GOLOZAR, M. A.; EDRIS, H. Characterization of nanocrystalline Co-W coatings on Cu substrate, electrodeposited from citrate-ammonia bath. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 497-505, 2011.

- 108 GIRIDHAR, J.; VAN OOIJ, W. J. Study of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings electrodeposited on steel strips II: corrosion, dezincification and sulfidation of the alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 53, p. 35-47, 1992.
- 109 XU, Y.; FU, J. L.; GAO, D. Q.; XUE, D. S. The fabrication and characteristic properties of amorphous $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x$ alloy nanowire arrays. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, p. 450-452, 2010.
- 110 MOLINA-RUIZ, M.; LOPEANDIA, A. F.; PI, F.; GIVORD, D.; BOURGEOIS, O.; RODRIGUEZ-VIEJO, J. Evidence of finite-size on the Neel temperature in ultrathin layers of CoO nanograins. **Physical Review B**, v. 83, p. 140407/1-140407/4, 2011.
- 111 ROTH, W. L. The magnetic structure of Co_3O_4 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 25, p. 1-10, 1964.

APÊNDICE A

Figura A1. Espectros de EDXS do depósito de cobalto obtido utilizando banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1.

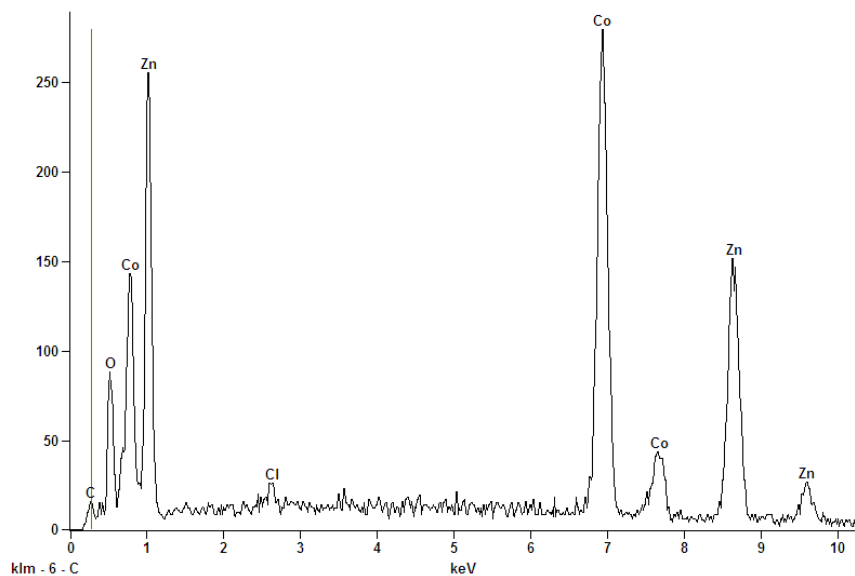
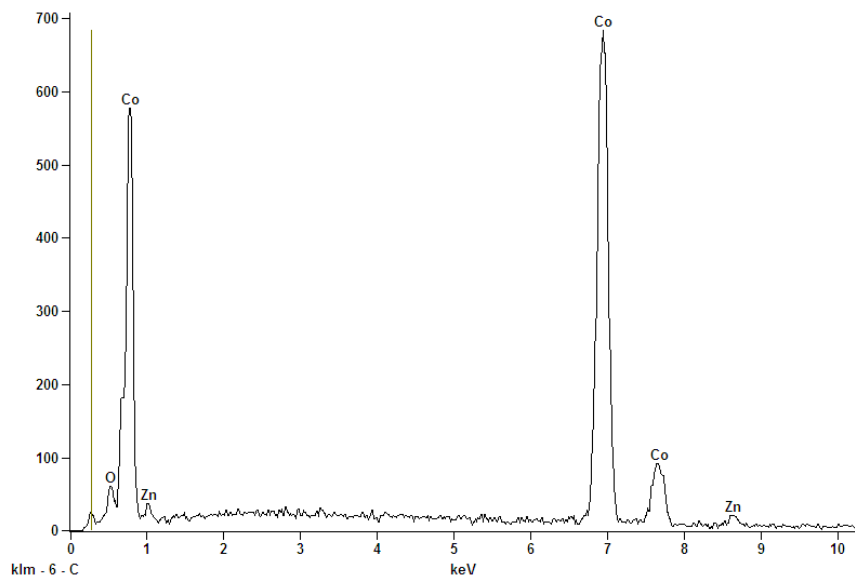


Figura A2. Espectros de EDXS do depósito de cobalto obtido utilizando banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1.



APÊNDICE B

Figura B2. Espectros de EDXS do depósito de cobalto obtido utilizando banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3.

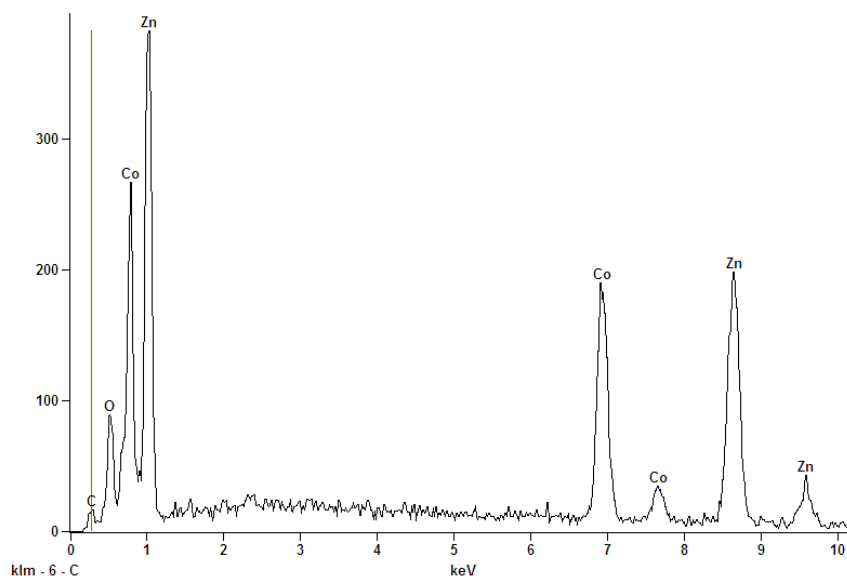
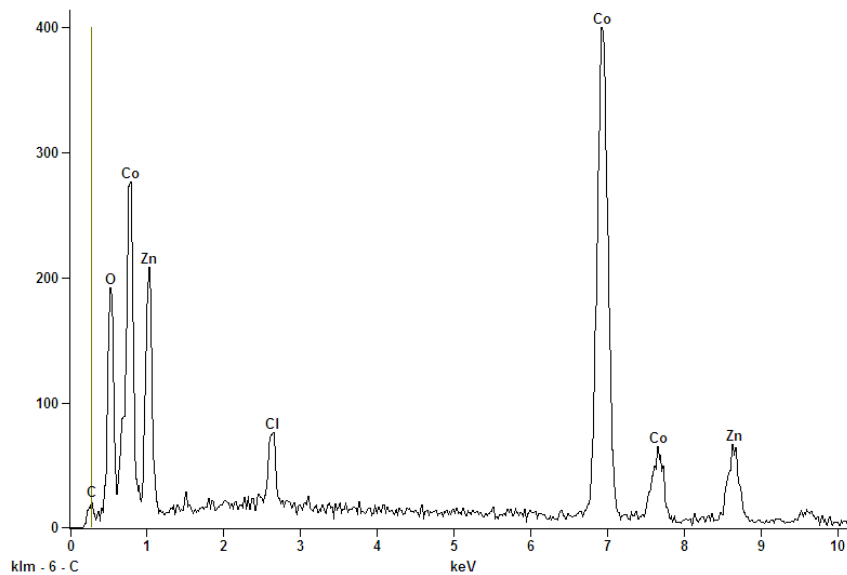


Figura B2. Espectros de EDXS do depósito de cobalto obtido utilizando banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3.



APÊNDICE C

Figura C1. Espectros de EDXS do depósito de cobalto obtido utilizando banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5.

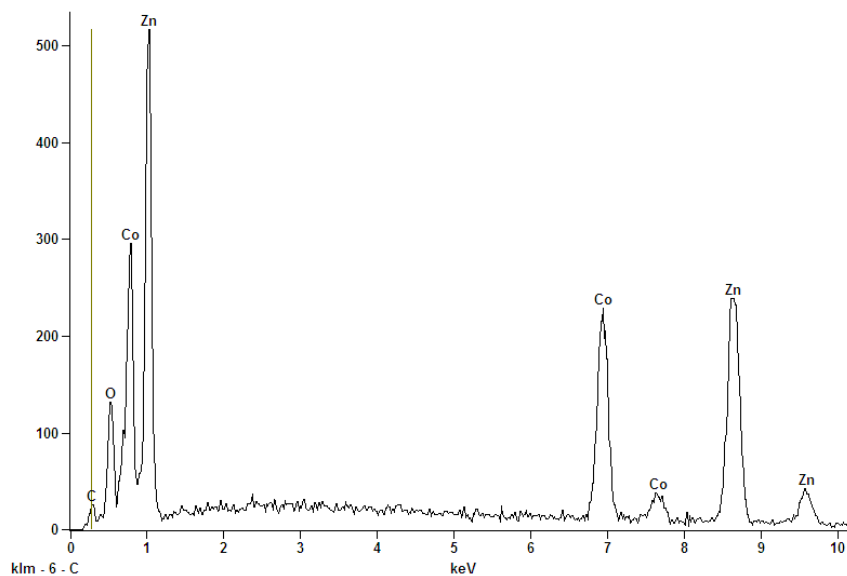
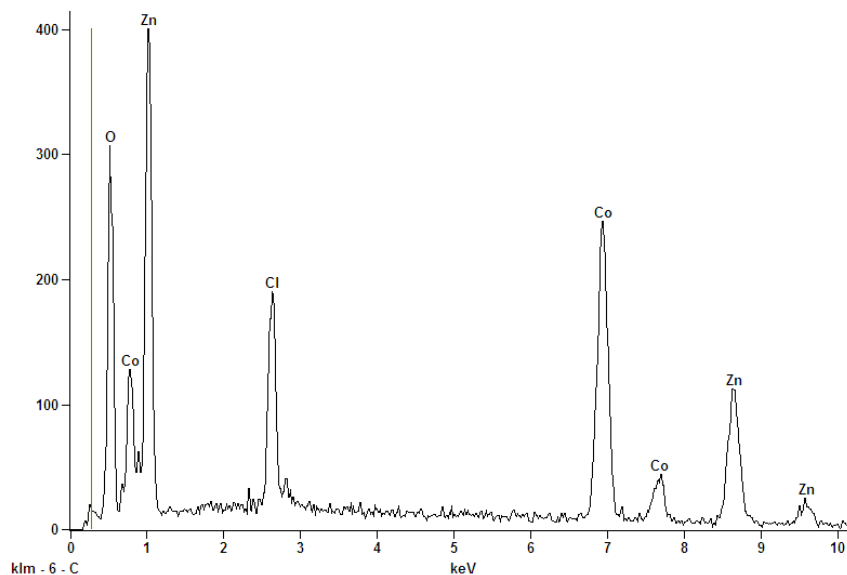


Figura C2. Espectros de EDXS do depósito de cobalto obtido utilizando banho de CoCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5.



APÊNDICE D

Figura D1. Espectros de EDXS do depósito de cobalto obtido utilizando banho de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1.

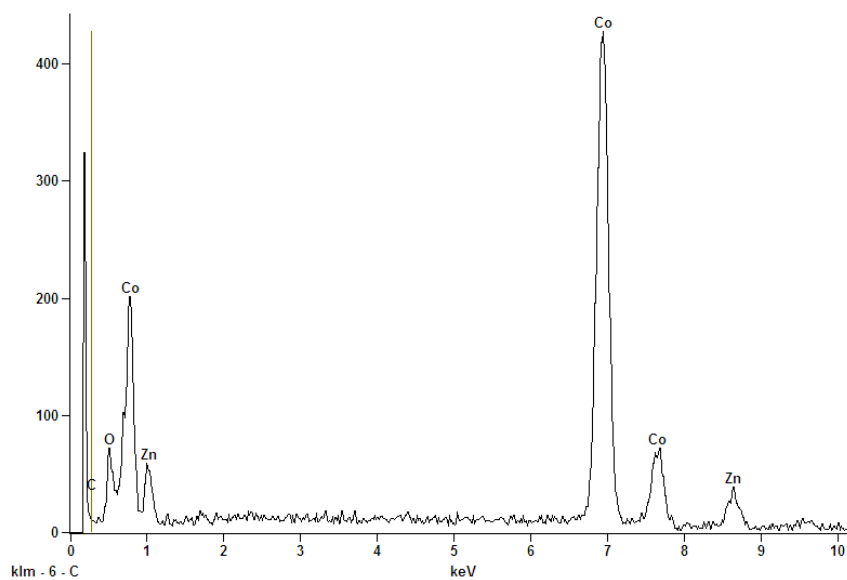
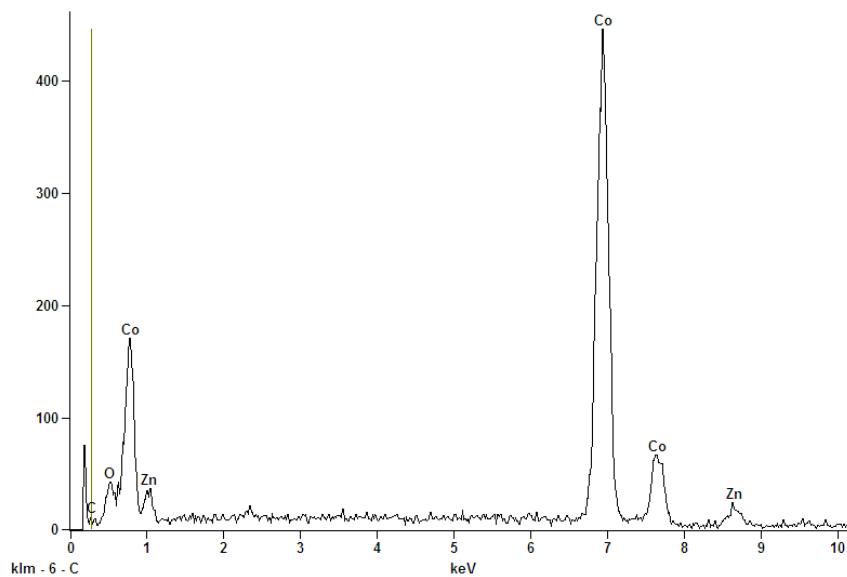


Figura D2. Espectros de EDXS do depósito de cobalto obtido utilizando banho de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1.



APÊNDICE E

Figura E1. Espectros de EDXS do depósito de cobalto obtido utilizando banho de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3.

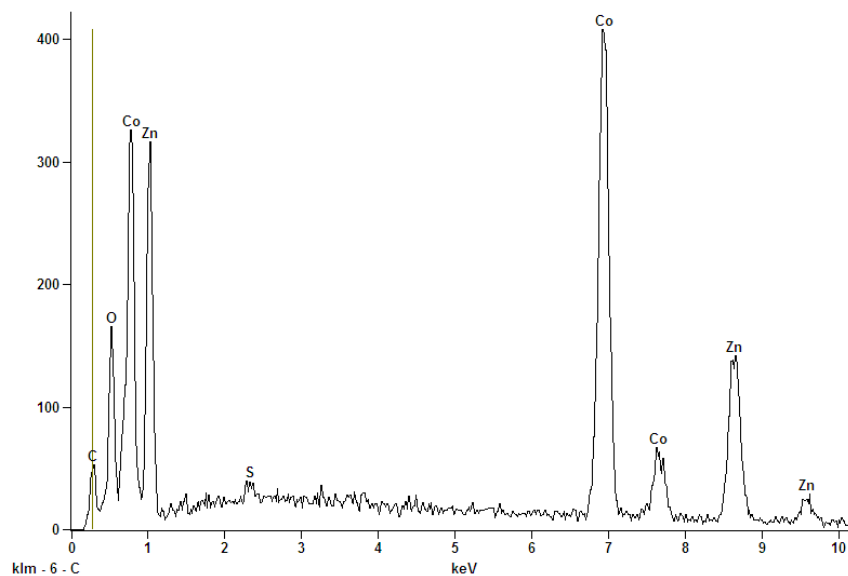
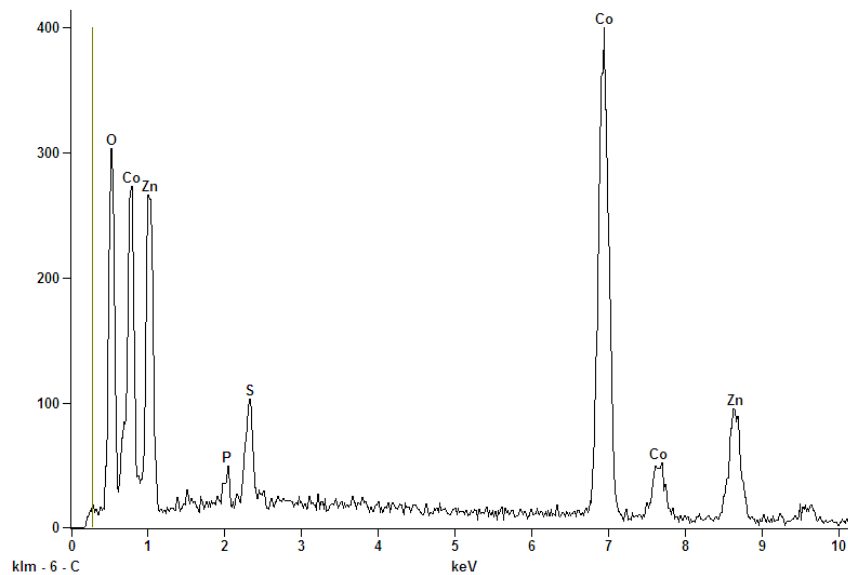


Figura E2. Espectros de EDXS do depósito de cobalto obtido utilizando banho de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3.



APÊNDICE F

Figura F1. Espectros de EDXS do depósito de cobalto obtido utilizando banho de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Gly $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5.

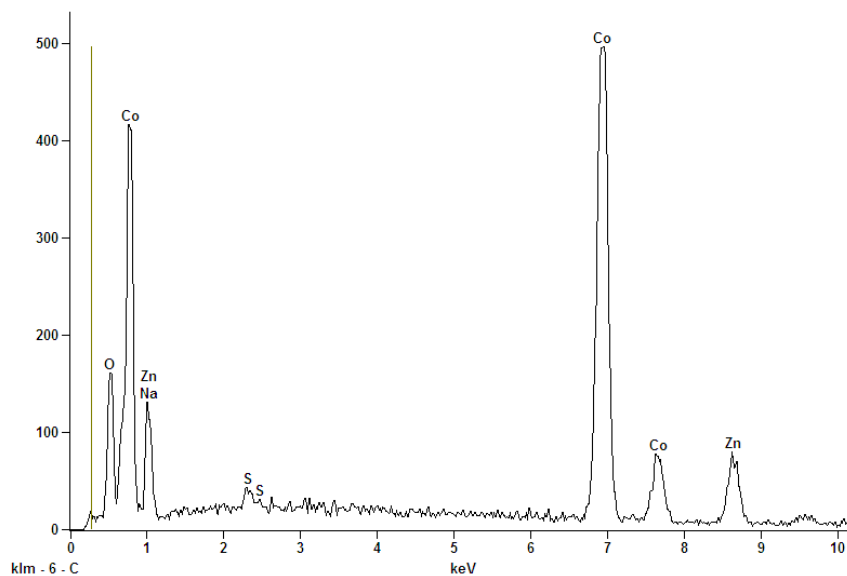


Figura F2. Espectros de EDXS do depósito de cobalto obtido utilizando banho de CoSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5.

