

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

**“Estudo do Mecanismo de Eletrodeposição de Cobalto
sobre Pt em Sulfato na Presença de Ácido Bórico”**

Janaina Soares Santos*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza

*Bolsista: Capes

São Carlos – SP

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

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

S237em

Santos, Janaina Soares.

Estudo do mecanismo de eletrodeposição de cobalto sobre Pt em sulfato na presença de ácido bórico / Janaina Soares Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2008.
96 f.

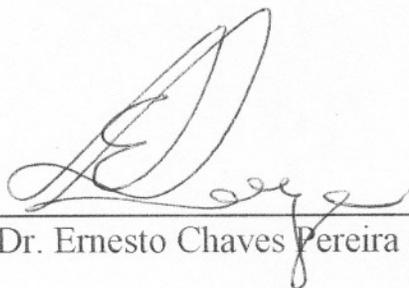
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Eletrodeposição. 2. Cobalto. 3. Microbalança de cristal de quartzo. 4. Hidróxido de cobalto. I. Título.

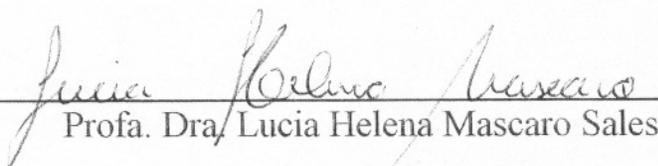
CDD: 541.37 (20^a)

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

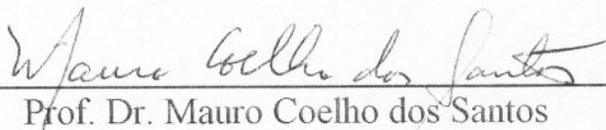
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado da candidata **Janaina Soares Santos** realizado em 30 de julho de 2007:*



Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales



Prof. Dr. Mauro Coelho dos Santos

Aos meus pais Jaqueson e Elizabeth,

Ao meu irmão caçula Jan

“O trabalho agradável é o remédio de toda a canseira”.

(Shakespeare)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aqueles que participaram diretamente da realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira pela amizade, pela oportunidade de trabalho oferecida, incentivo e dedicada orientação desde a minha iniciação científica.

À Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro pela colaboração e pelas discussões científicas realizadas durante os seminários de grupo.

Ao Chico pela amizade e pela colaboração em grande parte deste trabalho e de trabalhos anteriores, bem como, pelas ótimas discussões científicas.

Ao Roberto pela amizade, discussões científicas e colaboração neste trabalho.

Aos técnicos Ademir e Edilson pela confecção das células e eletrodos e outros serviços.

Às secretárias do PPGQ, Cristina, Ariane, Luciani e Carol pelos serviços prestados.

Aos amigos do laboratório de eletroquímica do LIEC e agregados, pelo ótimo ambiente de trabalho, sugestões e discussões: Cris, Fran, Amanda, Alex, Paola, Aline, Val, Lú Zidói, Lú Sanches, FHC, Tati, Renato, Sherlan, Leandro, Gislene, Murilo, Fábio Bento, Fábio Simões, Allan, Harry, Gabirú, Ettore, Emerson, Roberta e Jaca.

Aos membros da banca por participarem desta defesa contribuindo pela leitura do texto e correções sugeridas.

Ao LIEC pela infra-estrutura concedida.

À Capes pelo suporte financeiro.

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer também todos aqueles que tornaram viável a realização deste projeto. Em especial à minha família: meus pais, Jaqueson e Beth e meu irmão caçula Jan, que apoiaram com todo amor nesta empreitada e compreenderam minha ausência durante todos esses anos. Pai, mãe, este é o resultado do investimento de vocês!

Não poderia deixar de agradecer também aos bons e velhos amigos:

Às grandes amigas que deixei em sampa: Josie, Lê e Tusha.

Aos amigos da melhor turma de química da UFSCar, a Química 2001: Dani, Uema, Diogo, Ana, Fernando, Dilsinho, Satiko, Jú, Sandra, João, Zé Mário, Angélica e Mariana.

SUMÁRIO

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xiii
Resumo	xv
Abstract	xvi
Capítulo 1	1
1 – Introdução	1
1.1 – A Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH)	4
1.2 – Uso do ácido bórico como aditivo na eletrodeposição de metais	7
1.3 – Eletrodeposição de Cobalto	9
Capítulo 2	16
2 – Materiais e métodos	16
2.1 – Funcionamento da Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ)	16
2.1.1 – Aparato experimental e montagem da MECQ	18
2.1.2 – Utilização e aplicação da MECQ	19
2.2 – Técnicas experimentais	22
2.2.1 – Voltametria cíclica	22
2.2.2 – Cronoamperometria	24
2.2.3 – Voltametria de Varredura Linear	26
2.3 – Procedimento Experimental	26
2.4 – Metodologia	30
2.4.1 – Estudo preliminar do processo de eletrodeposição de Co sobre Pt utilizando Voltametria Cíclica acoplada à MECQ	30
2.4.2 – Estudo do mecanismo de eletrodeposição do Co sobre Pt em meio de sulfato	31

Capítulo 3	32
3 – Resultados e Discussão	32
3.1 – Estudo do processo de eletrodeposição do cobalto sobre Pt em sulfato utilizando voltametria cíclica acoplada à MECQ	32
3.2 – Estudo do processo de eletrodeposição potencioestática do cobalto e dissolução anódica utilizando a MECQ	42
3.3 – Efeito da temperatura sobre o mecanismo de eletrodeposição do Co sobre Pt em meio de sulfato	45
3.3.1 – Análise mecanística do processo de eletrodeposição potenciodinâmica do cobalto	45
3.3.2 – Análise mecanística do processo de eletrodeposição potencioestática e da dissolução anódica do cobalto	52
3.3.3 – Cálculo da eficiência do processo de eletrodeposição de Co	57
3.4 – Verificação da hipótese de degradação do ácido bórico com o aumento da temperatura	63
3.5 – Efeito da concentração de íons Co^{2+} e do H_3BO_3 sobre o mecanismo de eletrodeposição do cobalto sobre Pt	67
3.5.1 – Estudo do mecanismo de eletrodeposição do cobalto – proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 1:1$	68
3.5.2 – Estudo do mecanismo de eletrodeposição do cobalto – proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 1:3$	71
3.5.3 – Estudo do mecanismo de eletrodeposição do cobalto – proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 5:3$	73
3.6 – Estudo dos parâmetros que afetam o mecanismo de eletrodeposição do Co sobre Pt utilizando planejamento fatorial 2^4	77
3.7 – Papel do ácido bórico no mecanismo de eletrodeposição do cobalto	81
Capítulo 4	85
4 – Conclusões	85

Capítulo 5

88

5 – Referências Bibliográficas

88

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Desenho esquemático de um cristal de quartzo mostrando o nodo da onda acústica passando pelo centro do disco e a deformação causada pelo cisalhamento.	17
FIGURA 2.2 – Desenho esquemático da vista superior e lateral de um cristal de quartzo com depósitos metálicos em ambos os lados.	17
FIGURA 2.3 – Esquema de montagem do compartimento utilizando o-rings para evitar vazamentos e fixar o cristal de quartzo.	18
FIGURA 2.4 – Esquema do arranjo experimental da MECQ.	19
FIGURA 2.5 – Sinal de excitação típico para voltamograma cíclico. Potencial de onda triangular com potenciais de inversão em 0,8 e -0,2V vs. ECS.	23
FIGURA 2.6 – Voltamograma cíclico típico para a eletrodeposição de Co em solução de 0,01M CoSO ₄ + 0,03M H ₃ BO ₃ + 0,13M Na ₂ SO ₄ a uma velocidade de varredura de 20 mV/s.	24
FIGURA 2.7 – Sinal de excitação para o salto de potencial.	25
FIGURA 2.8 – Cronoamperograma para a eletrodeposição de Co em -0,90V durante 10 s, em solução de 0,01M CoSO ₄ + 0,01M H ₃ BO ₃ + 0,17M Na ₂ SO ₄ . O potencial inicial foi de -0,1V.	25
FIGURA 2.9 – Dissolução anódica do cobalto por varredura linear em solução de CoSO ₄ 0,01M + H ₃ BO ₃ 0,03M + Na ₂ SO ₄ 0,13M e velocidade de varredura de 20 mV/s.	26
FIGURA 2.10 – Célula eletroquímica utilizada para as medidas eletroquímicas simultâneas com as medidas de MECQ.	27
FIGURA 2.11 – Eletrodo de cristal de quartzo utilizado.	28
FIGURA 2.12 – Eletrodo de calomelano saturado (ECS).	28
FIGURA 2.13 – Contra-eletrodo de platina utilizado.	29

- FIGURA 2.14 – Potenciostato/Galvanostato da EG & G Parc modelo 263 e Microbalança de cristal de quartzo SEIKO EG & G modelo QCA917. 30
- FIGURA 3.1 – (A) Voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição de Co sobre Pt em solução de CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M em pH=5,1 (—) e H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M em pH=5,2 (- - -). (B) Correspondente variação de massa sobre o eletrodo. Velocidade de varredura: 20 mV/s. 33
- FIGURA 3.2 – Ampliação da região onde aparecem os cruzamentos de corrente entre os ramos catódico e anódico do voltamograma apresentado na Figura 3.1. 34
- FIGURA 3.3 – Variação de massa em função da carga para a deposição potenciodinâmica do Co sobre Pt em solução de CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M (pH=5,1) a 25°C. 38
- FIGURA 3.4 – Variação de massa em função da carga durante a dissolução anódica do Co em solução de CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M (pH=5,1) a 25°C. 39
- FIGURA 3.5 – (A) Cronoamperogramas obtidos em solução CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M em pH 5,0 a 25°C nos potenciais indicados e (B) a correspondente variação de massa no eletrodo. O salto inicial foi de -0,1V. 43
- FIGURA 3.6 – (A) Dissolução anódica do Co em sulfato (pH 5,0) a 20 mV/s, após a deposição potenciostática nos potenciais indicados. (B) Quantidade de massa dissolvida no processo. 44
- FIGURA 3.7 - (A) Voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição de cobalto sobre Pt em solução de CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M (pH=5,1), a 20 mV/s, nas temperaturas indicadas e as (B) correspondentes variações de massa sobre o eletrodo. 46

- FIGURA 3.8 – Ampliação da região dos voltamogramas apresentados na Figura 3.7 referente ao início do processo de eletrodeposição de Co. 48
- FIGURA 3.9 – Variação de massa em função da carga para a deposição potenciodinâmica do Co em solução de CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M (pH=5,1) a 48°C. 49
- FIGURA 3.10 – Valores de M/z aparentes em função do tempo para as deposições potencioestáticas em -0,90 e -0,95V nas temperaturas indicadas. 54
- FIGURA 3.11 – Dissolução anódica do Co em sulfato em pH 5,0 após a deposição potencioestática nos potenciais indicados (A) e (B), e a correspondente variação de massa no eletrodo (C) e (D). 56
- FIGURA 3.12 – Comparação entre a variação de massa experimental e teórica durante a deposição potencioestática a -0,90V e a posterior dissolução anódica a 25°C. 59
- FIGURA 3.13 – Comparação entre a variação de massa experimental e teórica durante a deposição potencioestática a -0,90V e a posterior dissolução anódica a 48°C. 60
- FIGURA 3.14 – Comparação entre a variação de massa experimental e teórica durante a deposição potencioestática a -0,95V e a posterior dissolução anódica a 25°C. 61
- FIGURA 3.15 – Comparação entre a variação de massa experimental e teórica durante a deposição potencioestática a -0,95V e a posterior dissolução anódica a 48°C. 62
- FIGURA 3.16 – Dissolução anódica do Co em sulfato em pH 5,5 após a deposição nos potenciais indicados (A) e (B) e as correspondentes variações de massa no eletrodo (C) e (D). Proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 1:1$. 69

FIGURA 3.17 – Dissolução anódica do Co em sulfato em pH 5,3 após a deposição nos potenciais indicados (A) e (B), e as correspondentes variações de massa no eletrodo (C) e (D). Proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 1:3$. 72

FIGURA 3.18 – Dissolução anódica do Co em sulfato em pH 4,9 após a deposição nos potenciais indicados (A) e (B), e as correspondentes variações de massa no eletrodo (C) e (D). Proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 5:3$. 76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição dos eletrólitos utilizados para o estudo do mecanismo de eletrodeposição de Co.	29
TABELA 3.1 – Valores de M/z calculados considerando a variação de massa total (Δm) e a carga (ΔQ) durante a deposição potenciodinâmica de Co em sulfato (pH=5,1) a 25°C.	39
TABELA 3.2 – Valores de M/z calculados considerando a variação de massa total (Δm) e a carga (ΔQ) durante a dissolução anódica de Co em sulfato (pH=5,1) a 25°C.	40
TABELA 3.3 – Valores de M/z aparentes calculados considerando a variação de massa total (Δm) e a carga (ΔQ) para a deposição potenciodinâmica e a dissolução anódica de Co em sulfato (pH 5,1).	50
TABELA 3.4 – Valores de M/z aparentes calculados considerando a variação de massa total (Δm) e a carga (ΔQ) durante a deposição potencioestática do Co em sulfato (pH 5,0), nos potenciais indicados.	53
TABELA 3.5 – Valores de M/z aparentes calculados a partir da curva de massa (Δm) em função da carga (ΔQ) durante a dissolução anódica do Co em sulfato (pH 5,0) após deposição potencioestática nos potenciais indicados.	57
TABELA 3.6 – Valores de M/z aparentes calculados considerando a variação de massa total (Δm) e a carga (ΔQ) para a deposição potenciodinâmica e a dissolução anódica de Co em sulfato (pH 5,1).	65
TABELA 3.7 – Valores de M/z calculados a durante a deposição potencioestática em sulfato (pH=5,1) nos potenciais indicados.	66
TABELA 3.8 – Valores de M/z calculados durante a deposição potencioestática do Co em sulfato (pH=5,5) na proporção CoSO_4 : H_3BO_3 de 1:1.	68

TABELA 3.9 – Valores de M/z calculados durante a dissolução anódica do Co em sulfato (pH 5,5) após deposição potenciostática durante 10 segundos nos potenciais indicados. Proporção CoSO_4 : $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 1:1$.	70
TABELA 3.10 – Valores de M/z calculados durante a deposição potenciostática do Co em sulfato (pH=5,3) na proporção CoSO_4 : H_3BO_3 de 1:3.	71
TABELA 3.11 – Valores de M/z calculados durante a dissolução anódica do Co em sulfato (pH 5,3) após deposição potenciostática durante 10 segundos nos potenciais indicados. Proporção CoSO_4 : $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 1:3$.	73
TABELA 3.12 – Valores de M/z calculados durante a deposição potenciostática do Co em sulfato (pH=4,9) na proporção CoSO_4 : H_3BO_3 de 5:3.	74
TABELA 3.13 – Valores de M/z calculados durante a dissolução anódica do Co em sulfato (pH 4,9) após deposição potenciostática durante 10 segundos nos potenciais indicados. Proporção CoSO_4 : $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 5:3$.	77
TABELA 3.14 – Variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^4 .	78
TABELA 3.15 – Valores médios das respostas para cada ensaio do planejamento fatorial 2^4 .	79
TABELA 3.16 – Efeitos calculados para a resposta M/z utilizando o planejamento fatorial 2^4 .	80

Estudo do Mecanismo de Eletrodeposição de Cobalto sobre Pt em Sulfato na Presença de Ácido Bórico

RESUMO

Neste trabalho foram estudados os processos de eletrodeposição e dissolução de cobalto sobre Pt em soluções de sulfato com pH na faixa de 4,9 a 5,5, na presença de ácido bórico. Utilizando as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria acopladas à Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ), foi feita uma investigação sobre a influência da temperatura, potencial de deposição, concentração de íons Co^{2+} e H_3BO_3 sobre o mecanismo de eletrodeposição do metal. Neste caso, o ácido bórico foi adicionado como tampão para evitar o aumento de pH próximo à superfície do eletrodo durante a medida eletroquímica provocado pela reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). Os resultados mostraram que o aumento da temperatura favorece a RDH e, como consequência, ocorre a precipitação de $\text{Co}(\text{OH})_2$ devido ao aumento do pH local, mesmo em meio tamponado com H_3BO_3 . Uma das propostas mais plausíveis para explicar a ineficiência do ácido bórico está relacionada a uma cinética de dissociação lenta do mesmo, que não é capaz de fornecer uma contribuição tamponante efetiva em altas temperaturas onde a RDH é mais intensa. Outra proposta está relacionada adsorção de moléculas neutras do ácido bórico na superfície do eletrodo que pode bloquear os sítios ativos para a descarga de prótons. Em altas temperaturas, a velocidade de dessorção dessas moléculas é maior, e como a RDH é mais intensa, este bloqueio se torna ineficiente. Desta forma, o pH pode aumentar até atingir o pH necessário para a precipitação de $\text{Co}(\text{OH})_2$. Nestes casos, foi observado que a eficiência do processo cai drasticamente. A análise do planejamento fatorial 2^4 demonstrou que os fatores que mais afetam o mecanismo de eletrodeposição do Co é a temperatura e a concentração de $\text{Co}(\text{II})$.

Investigation of Co Electrodeposition Mechanism on Pt in Sulfate Media in the Presence of Boric Acid

ABSTRACT

In this work, the cobalt deposition and dissolution processes were studied. The experiments were performed in sulphate solutions at pH values (ranging from 4.9 to 5.5) and in the presence of boric acid. The mechanism of Co electrodeposition was investigated using cyclic voltammetry and current time transients coupled with Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) technique. Effects of temperature, potential deposition and boric acid and Co^{2+} concentrations were studied. The boric acid was used as buffer to prevent any pH changes due to hydrogen evolution reaction (HER) during the electrochemical measurements. However, in some special cases, the results show that Co(OH)_2 was formed simultaneously with metallic Co on the electrode surface at 48°C . On the other hand, when the bath temperature was 25°C , only metallic Co was detected. Considering the results above, some hypothesis were presented for explaining the ineffectiveness of boric acid. First, the kinetics of boric acid dissociation of was very slow, so does not provide a significant buffering during H_2 evolution in high temperature, in which HER is intense. Another hypothesis refers to neutral H_3BO_3 molecules adsorption on the electrode surface which decreases the active surface for proton discharge. At 48°C , the desorption rate is higher than at 25°C , so the active surface for proton discharge will increase in high temperatures. As result, the pH value can be rise and consequently Co(OH)_2 will formed. In these cases, the process efficiency dropped down. The analysis of factorial design shows that the temperature and the Co^{2+} concentration were the most important parameters for the mechanism change in the Co electrodeposition.

CAPÍTULO 1

1 – INTRODUÇÃO

A necessidade tecnológica de aprimoramento de técnicas para o revestimento de superfícies e para o desenvolvimento de novos materiais tem incentivado os estudos de eletrodeposição de metais, cuja pesquisa iniciou-se no final do século XIX¹. O processo de eletrodeposição de cobalto é conhecido desde essa época, no entanto, a pesquisa deste metal fora desencorajada em função de seu alto preço e se limitava ao revestimento de superfícies contra a corrosão². A partir da década de 1960, com a queda do suprimento de níquel, aumentaram-se as aplicações tecnológicas para o cobalto.

Com o desenvolvimento da indústria de microeletrônica surgiu um novo campo de interesse na produção dos depósitos de cobalto devido às suas excelentes propriedades magnéticas³⁻⁸. Além disso, parte da produção deste metal se destina à obtenção de ligas magnéticas das quais é possível preparar poderosos ímãs permanentes⁹⁻¹². O cobalto também apresenta algumas características importantes como grande dureza, estabilidade térmica e resistência à corrosão que permitem sua aplicação na produção de ligas que são usadas na fabricação de ferramentas de corte e na indústria aeroespacial para a confecção de turbinas a jato^{11,13,14}.

Um grande número de trabalhos sobre eletrodeposição de cobalto e suas ligas podem ser encontrados na literatura¹⁵⁻²⁶. A eletrodeposição deste metal tem sido feita em diferentes substratos como níquel^{15,16}, carbono vítreo^{19,21,23,26}, aço inoxidável²², cobre²⁵ e platina^{18,24}. Diferentes eletrólitos contendo íons cloreto e sulfato^{15,18,22,23}, acetato¹⁶, gluconato²⁴ e citrato²⁵ têm sido utilizados. O meio utilizado é geralmente ácido, para evitar o processo de passivação do cobalto^{27,28}, que é estável em soluções neutras e alcalinas. Também pode ser encontrado o estudo de eletrodeposição do metal sobre níquel

em soluções não-aquosas, como N,N-dimetilformamida²⁰. Nestes trabalhos constam detalhes do processo de eletrodeposição potenciodinâmica e a cinética do mecanismo de nucleação/crescimento do cobalto nos instantes iniciais de deposição por meio da análise de transientes potencioestáticos. Também têm sido investigadas a morfologia e a microestrutura dos eletrodepósitos a partir de diferentes condições experimentais empregadas, tais como composição do banho, potencial de deposição, presença de aditivos, temperatura e agitação.

Durante a eletrodeposição de cobalto em soluções aquosas podem ocorrer reações paralelas como a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) que consome parte da corrente aplicada diminuindo a eficiência do processo e pode afetar as propriedades morfológicas e estruturais dos depósitos. De acordo com alguns autores²⁹⁻³¹, a RDH também pode afetar o pH próximo à superfície do eletrodo, modificando a cinética de redução do metal. O aumento do pH local pode levar à formação de hidróxido de cobalto, que interfere na formação do depósito metálico resultando em uma estrutura porosa^{16,32-34}. Desta forma, pelo estudo do mecanismo da RDH, seria possível um controle da cinética de reação, o que levaria à preparação de depósitos de cobalto adequados para diferentes aplicações.

Por outro lado, para evitar a variação de pH próximo à superfície do eletrodo, é comum adicionar ácido bórico (H_3BO_3) ao eletrólito para evitar a variação de pH próximo à superfície do cátodo e inibir a formação de espécies hidroxiladas. Há diversos trabalhos relacionados ao estudo da ação deste aditivo durante o processo de eletrodeposição de níquel³⁵⁻³⁹, e estes estudos podem ser estendido ao cobalto, uma vez que os dois metais apresentam comportamentos semelhantes e possuem potencial padrão de redução próximos⁴⁰. Um estudo sobre ação do ácido bórico na eletrodeposição de cobalto em solução de sulfato foi feito por Tripathy *et al.*⁴¹. Neste trabalho, os autores verificaram que a adição do H_3BO_3 aumenta o sobrepotencial para a deposição do cobalto.

Diferentes mecanismos para a eletrodeposição do cobalto têm sido propostos na literatura^{15,16,32,42,43}. Para alguns autores^{15,43}, o mecanismo ocorre via formação de CoOH^+ e Co(OH)_2 como espécies intermediárias, dependendo do pH do meio. Para soluções de pH menores do que 4,0, os autores^{15,43}, propuseram que Co^{2+} e OH^- reagem produzindo um complexo instável, o CoOH^+ , que reage com hidrogênio adsorvido na superfície metálica e reduz à Co metálico. Já em soluções de pH entre 4 e 4,5, os autores^{15,43} propuseram que Co^{2+} e OH^- reagem produzindo Co(OH)_2 que é reduzido a Co metálico em seguida.

Jeffrey *et al.*⁴² propuseram um mecanismo alternativo envolvendo o complexo CoOH^+ e a redução da espécie CoOH à Co metálico. Porém, os autores não mencionam se estas espécies estão adsorvidas na superfície do eletrodo. Outro problema deste mecanismo é que não há evidências de como espécies pouco prováveis como o CoOH , se formam.

Há também outras propostas mecanísticas para a eletrodeposição do cobalto^{16,32}, que consideram diferentes etapas envolvendo a formação de espécies hidroxiladas e óxidos de cobalto ou complexos instáveis. A etapa final seria a conversão destas espécies à Co metálico.

Utilizando uma abordagem diferente, Matsushima *et al.*⁴⁴ utilizaram a técnica de Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ) acopladas as técnicas eletroquímicas para investigar o mecanismo de eletrodeposição de cobalto. Em soluções de pH 3,33, os autores verificaram a redução direta de íons Co^{2+} à Co metálico. Em soluções de pH 4,10, foi identificada a formação de Co(OH)_2 nos instantes iniciais da deposição devido à variação de pH próximo à superfície do eletrodo causada pela RDH. Neste caso, dois diferentes mecanismos de eletrodeposição estão ocorrendo simultaneamente, o primeiro envolvendo a formação de Co(OH)_2 e o outro, envolvendo a redução direta de íons Co^{2+} a Co metálico.

Considerando os mecanismos descritos acima, no desenvolvimento deste trabalho, optou-se por estudar o mecanismo de eletrodeposição do cobalto em meio de sulfato em soluções de pH entre 4,9 e 5,5, onde a formação de $\text{Co}(\text{OH})_2$ é favorecida, como observado por Matsushima *et al.*⁴⁴. No entanto, foi utilizado o ácido bórico como aditivo, para evitar variações de pH local devido à RDH e inibir a formação de espécies hidroxiladas. Para investigar o mecanismo detalhadamente foi utilizada a técnica de MECQ acopladas às medidas potenciodinâmicas e potenciostáticas. Neste estudo foram analisados os seguintes parâmetros: concentração de sal de cobalto e do aditivo, potencial de deposição e temperatura.

1.1 – A Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH)^{29,45}

Durante a eletrodeposição de metais em soluções aquosas, três tipos de reação podem ocorrer:

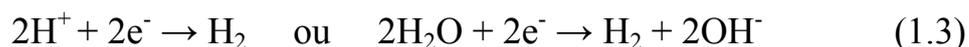
- A redução parcial do íon metálico:



- A deposição do metal:



- O desprendimento de hidrogênio:



A redução de oxigênio também é possível a princípio, mas pode-se desconsiderá-la, mesmo quando a solução está em contato com o ar, pois sua contribuição é geralmente muito pequena²⁹. Outras reações no cátodo podem ser

também desprezadas, pois sua cinética e/ou termodinâmica não são favoráveis (como, por exemplo, a formação de hidretos) ou dependem de uma combinação especial de condições químicas e físicas (por exemplo, a formação de um filme passivo). A Reação 1.1 pode ocorrer para metais de transição polivalentes, como cobre, cobalto e estanho, entretanto, representa 2 a 3% da corrente total na maioria dos casos²⁹. Na prática, a redução do íon metálico é desprezada, uma vez que ela ocorre no sentido inverso no ânodo e a contribuição global dessas duas reações é muito pequena.

A partir de uma análise termodinâmica pode-se verificar a probabilidade de uma reação ocorrer, analisando quais são as prováveis reações que ocorrem no cátodo na medida em que o potencial se torna mais negativo. Logo, a prata ($E^0 = +0,799V$) deposita-se preferencialmente à descarga do hidrogênio ($E^0 = 0$), mas esta última reação é favorecida em relação à deposição do níquel ($E^0 = -0,25V$)⁴⁰.

Na prática, a maioria dos metais eletronegativos podem ser depositados, uma vez que a reação de descarga de hidrogênio possui um grande sobrepotencial ($\sim 1,0V$), ou seja, sua descarga ocorre em potenciais muito mais negativo do que seu valor termodinâmico. Isto ocorre porque há outros fatores importantes que devem ser considerados. O sobrepotencial de descarga do hidrogênio depende dos seguintes fatores: (i) o pH da solução, (ii) os parâmetros de Tafel* e (iii) a densidade de corrente de troca (i_o)**.

Em termos práticos, o sobrepotencial de descarga do hidrogênio pode ser observado na eficiência de corrente catódica. Quando a Reação 1.1 é predominante, a eficiência do processo tende a 100% e diminui na medida em que a densidade de corrente aumenta. Em soluções onde a descarga de

* A equação de Tafel é dada por $\eta = a + b \log i$, onde η é o sobrepotencial e i é a densidade de corrente. Os parâmetros de Tafel são dados por: $b = 2,303RT/\alpha F$ e $a = b \log i_o$, onde i_o é a densidade de corrente de troca e α é o fator de simetria.

** A densidade de corrente de troca (i_o) é um parâmetro resultante da interface metal/metal-íon em equilíbrio onde um número igual de íons M^{Z+} atravessa em ambas as direções através da interface metal-solução.

hidrogênio é mais favorecida em detrimento da reação de deposição do metal, a eficiência de corrente pode cair drasticamente. Gabe²⁹ verificou que na eletrodeposição de zinco em solução alcalina de cianeto de zinco, onde a RDH é mais competitiva do que em solução ácida, a eficiência de corrente catódica é de 70–80% e diminui com o aumento de densidade de corrente. No entanto, um comportamento diferente foi encontrado para a eletrodeposição da liga NiFe em solução ácida. No estudo de eletrodeposição desta liga em solução de íons sulfato e cloreto em pH 3,0, Horkans⁴⁶ verificou uma eficiência catódica de cerca de 80% quando a densidade de corrente é aproximadamente 20 mA/cm², porém diminui para 50%, quando a densidade de corrente cai para 4 mA/cm².

O mecanismo de descarga de hidrogênio envolve cinco etapas⁴⁵, como pode ser observado na Tabela 1.1. Na etapa de dessorção eletroquímica, etapa 3b da Tabela 1.1, a concentração de átomos adsorvidos na superfície tende a ser alta. Caso contrário, será pequena a chance dos prótons descarregarem na superfície como hidrogênio atômico. Isto pode ser observado pela equação de velocidade da etapa de dessorção eletródica. Desde que esta etapa dependa das colisões entre íons hidrogênio e átomos de hidrogênio adsorvidos, as concentrações dessas duas espécies devem aparecer na expressão de velocidade:

$$v_{ED} = k_{ED} \theta c_{H^+} e^{-\beta F \Delta \Phi / RT} \quad (1.4)$$

Onde θ corresponde à fração da superfície coberta com hidrogênio adsorvido. Nota-se que quando $v_{ED} \rightarrow 0$, θ se torna muito pequeno. Pode-se ser observado também que a velocidade de dessorção depende também de outros fatores importantes como a concentração de prótons, ou seja, depende do pH da superfície próxima à superfície do cátodo e depende também da temperatura. Neste sentido, alguns autores^{42,47} propõem que a temperatura pode afetar a RDH, aumentando a velocidade de dessorção de hidrogênio a medida em que temperatura se eleva.

Em muitos trabalhos encontrados na literatura^{35-37,39,41,48}, o ácido bórico vem sendo utilizado como aditivo durante o processo de eletrodeposição de metais e ligas, como uma forma de inibir a variação de pH próximo à superfície do cátodo e evitar a formação de espécies hidroxiladas. No entanto, o modo como ele atua e a sua real função como aditivo é motivo de controvérsia entre os autores e muitas propostas para o seu mecanismo de ação podem ser encontradas. Do ponto de vista convencional, o ácido bórico é utilizado como um tampão, embora muitos autores defendam a idéia de que sua importância seja muito maior do que a de um mero tampão no processo de eletrodeposição de metais.

Pela análise de curvas de titulação em soluções de NaOH contendo níquel, DuRose⁴⁸ determinou o pH no qual a ação tamponante do ácido bórico é máxima, que ocorre quando o pK_a se iguala ao pH. O pK_a para o ácido bórico, que é um ácido fraco, é 9,0⁴⁹. Neste trabalho, o autor defende que o ácido bórico pode se tornar um ácido forte na presença de $NiSO_4$ e que pode se polimerizar em soluções aquosas. Segundo o autor⁴⁸, tais polímeros são mais facilmente ionizáveis do que o monômero e por isso seu efeito tamponante pode ser estendido a valores de pH mais baixos do que seria esperado. Tilak *et al.*³⁶ também utilizaram curvas de titulação em seu estudo da ação tamponante do ácido bórico em soluções contendo níquel em sulfato e defendem seu uso como tampão em baixos valores de pH pela formação de complexos entre o ácido bórico e o níquel.

Por outro lado, há autores que defendam que o ácido bórico não é um simples um tampão. Em seu estudo de eletrodeposição de níquel em meio de íons sulfato e cloreto em pH ácido, Hoare³⁹ propõe que o ácido bórico é um catalisador homogêneo. Segundo o autor³⁹, o aditivo diminui o sobrepotencial de deposição do metal, embora nenhuma evidência para a adsorção do níquel no substrato tenha sido observada.

Em outro trabalho, Horkans³⁵ também defende o papel do ácido bórico como catalisador, porém sua ação seria diferente daquela proposta por Hoare³⁹. Em seu estudo de eletrodeposição da liga NiFe em sulfato em baixo pH, Horkans³⁵ propõe que o ácido bórico é adsorvido na superfície do cátodo e diminui os sítios ativos para o desprendimento de hidrogênio. Apesar de não se ter evidência da ação tamponante do ácido bórico durante a reação de redução de prótons, o autor observou que a reação de eletrólise da H₂O é dependente da concentração do aditivo e que o mesmo causa uma diminuição significativa no sobrepotencial para a reação de desprendimento de hidrogênio.

Já Zech *et al.*³⁸ propõem que a região de redução de prótons é estendida a potenciais mais negativos na presença do ácido bórico. Em seu estudo de eletrodeposição da liga NiFe em sulfato, cloreto e perclorato em baixo pH, os autores defendem que a presença deste aditivo leva a uma diminuição de prótons na camada de difusão catódica e como resultado o sobrepotencial para a redução de H⁺ aumenta. Isto retardaria o aumento do pH na superfície do cátodo, inibindo a precipitação de hidróxidos.

No estudo de eletrodeposição da liga NiFe em sulfato em baixos valores de pH, Yin *et al.*³⁷, concluíram que o ácido bórico funciona como uma membrana seletiva, inibindo a passagem de íons a serem reduzidos na superfície do cátodo.

Em seu trabalho com eletrodeposição de cobalto em soluções ácidas de sulfato, Tripathy *et al.*⁴¹, propõem o uso do ácido bórico como um agente abrillantador e polarizador catódico, uma vez que eles verificaram que a presença do aditivo aumenta o sobrepotencial para a deposição do metal.

1.3 – Eletrodeposição de Cobalto

Há um grande número de trabalhos que podem ser encontrados na literatura sobre eletrodeposição de cobalto e de suas ligas metálicas¹⁵⁻²⁶. Nesses trabalhos é possível encontrar estudos detalhados sobre os efeitos de alguns parâmetros no processo de eletrodeposição potenciodinâmica do cobalto, estudos de morfologia e microestrutura dos depósitos, investigação sobre o mecanismo de deposição do metal e estudos cinéticos relacionados aos instantes iniciais do processo de nucleação e crescimento através da análise de transientes de corrente-tempo.

Em seu estudo de eletrodeposição de cobalto, Cui *et al.*¹⁵, investigaram o efeito da concentração de íons Co^{2+} em solução contendo íons cloreto e perclorato a partir de medidas voltamétricas. Além disso, realizaram um estudo sobre a cinética de nucleação e crescimento nestas soluções por meio da análise de saltos de potencial. Os resultados mostraram que a eletrocristalização do cobalto ocorre via uma nucleação progressiva tridimensional e que o mecanismo de crescimento do cristal é controlado tanto por um processo de transferência de massa quanto de elétrons. Em outro trabalho, Jiang *et al.*¹⁶, investigaram o efeito de alguns ânions como cloreto, sulfato e acetato sobre o potencial de eletrodeposição do cobalto na presença de O_2 . Os autores¹⁶ também fizeram uma análise da microestrutura dos eletrodepósitos utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados sugerem o mecanismo de eletrodeposição do cobalto é dependente da presença desses anions em solução e que a mudança de mecanismo afeta diretamente a estrutura metálica dos eletrodepósitos.

Gómez *et al.*²⁵ apresentaram um estudo de como a composição da solução e o pH afetam o processo de eletrodeposição do cobalto sobre carbono vítreo, em meio de sulfato, cloreto e citrato na presença de ácido bórico. Os autores também mostraram um estudo da morfologia, microestrutura e propriedades magnéticas dos eletrodepósitos do metal neste trabalho. Já Elsherief⁴⁷ apresentou um estudo sobre o efeito de impurezas como zinco, cobre

e ferro durante a eletrodeposição de cobalto em sulfato. O autor também investigou o efeito da temperatura por meio de medidas voltamétricas e utilizando MEV e verificou que altas temperaturas ($\sim 50^{\circ}\text{C}$) melhoram a eficiência catódica do processo, porém os depósitos formados nesta condição são frágeis, principalmente quando se tem baixa densidade de corrente.

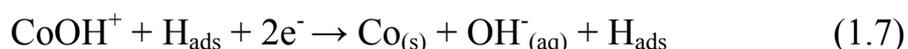
Em outros trabalhos^{19,22-24}, podem ser encontrados estudos detalhados sobre a cinética de nucleação e crescimento nos instantes iniciais da eletrodeposição de cobalto a partir de dados potencioestáticos em soluções ácidas de sulfato¹⁹ e de íons sulfato e cloreto²², em soluções de íons cloreto e amônio²³ e em solução de gluconato de sódio²⁴.

Também são encontrados na literatura, algumas propostas para o mecanismo de deposição do cobalto^{15,16,32,42,43}. Estes mecanismos propostos partem da suposição de que o valor do pH próximo à superfície do cátodo aumenta e provoca a precipitação de hidróxido de cobalto devido à reação de desprendimento de hidrogênio. Esta variação de pH local é um estado transiente, que ocorre durante o processo de eletrodeposição.

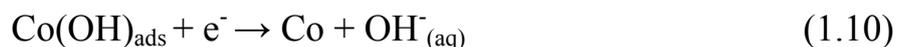
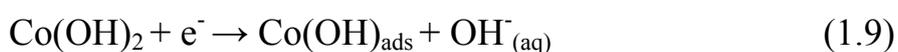
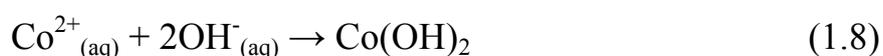
Utilizando microeletrodo de antimônio, Higashi *et al.*⁵⁰ mediram o pH próximo à superfície do cátodo em seu estudo sobre o mecanismo de deposição da liga Zn-Co em sulfato e encontraram o valor de pH crítico para a precipitação dos hidróxidos de zinco e de cobalto. Segundo os autores⁵⁰, o pH crítico para a precipitação do $\text{Co}(\text{OH})_2$ é de 6,8. De fato, a precipitação de hidróxido de cobalto e sua oclusão no eletrodepósito de cobalto também foi relatado por Nakahara *et al.*³³ em seu estudo da influência do pH na microestrutura dos depósitos de cobalto e por Gaigher *et al.*⁵¹, em outro trabalho também relacionado ao estudo da microestrutura dos eletrodepósitos de cobalto obtidos em meio de sulfato.

Há também trabalhos relacionados ao estudo do mecanismo de eletrodeposição deste metal a partir de análises voltamétrica e potencioestáticas. Para alguns autores^{15,43}, o mecanismo de eletrodeposição de cobalto sobre aço

inoxidável em meio de sulfato ocorre via formação de CoOH^+ e Co(OH)_2 como espécies intermediárias, dependendo do pH do meio. Para soluções de pH menores do que 4,0, os autores^{15,43} propõem o seguinte mecanismo:

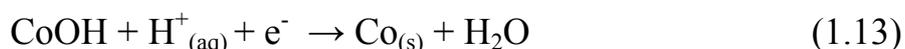


Em soluções de pH entre 4 e 4,5, a reação procederia da seguinte forma:



Segundo os autores, a etapa de redução do hidróxido provoca o aumento na concentração de íons OH^- próximo à superfície do eletrodo ocasionando a uma variação de pH local. Assim, como os íons OH^- são formados durante a redução do metal, o mecanismo não envolve o desprendimento de hidrogênio. Embora este mecanismo seja plausível, neste trabalho não há evidências das espécies intermediárias formadas.

Em outro trabalho, Jeffrey *et al.*⁴² utilizaram a técnica de Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo Rotatório (REQCM) para investigação do processo de eletrodeposição do cobalto. Os autores⁴² propuseram um mecanismo alternativo envolvendo o complexo CoOH^+ , em solução tamponada com ftalato ácido de potássio em valores de pH que variam de 3,0 a 4,0, de acordo com as seguintes equações:



A etapa limitante deste processo seria a redução de CoOH à Co metálico. No entanto, os autores não mencionaram se estas espécies estão livres

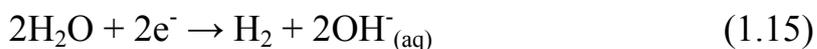
em solução ou adsorvidas na superfície do eletrodo; também não foi mencionado, como espécies pouco prováveis, como o CoOH, se formam. Isto torna o mecanismo proposto pouco plausível.

Também foram propostos outros mecanismos para a eletrodeposição do cobalto^{16,32} envolvendo a formação de espécies hidroxiladas e óxidos de cobalto ou complexos instáveis. A etapa final destes mecanismos seria a conversão destas espécies à Co metálico. A formação destas espécies está diretamente relacionada às condições experimentais empregadas, tais como composição do banho, pH da solução e presença de O₂.

Utilizando uma abordagem diferente, Matsushima *et al.*⁴⁴ utilizaram a técnica de Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ) para investigar o mecanismo de eletrodeposição de cobalto durante a voltametria cíclica. A partir da análise das curvas de massa em função da carga, os autores verificaram que em soluções de sulfato em pH 3,33, a redução de íons Co²⁺ ocorre diretamente sem a presença de espécies intermediárias:



Já em soluções de pH 4,10, os autores identificaram a formação de Co(OH)₂ nos instantes iniciais da deposição devido à variação de pH próximo à superfície do eletrodo causada pela reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), de acordo com as equações abaixo:



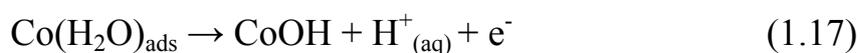
Este resultado mostra que nesta condição, dois diferentes mecanismos de eletrodeposição estão ocorrendo simultaneamente. Um mecanismo envolvendo a formação de Co(OH)₂ decorrente da RDH e outro, envolvendo a redução direta de íons Co²⁺ a Co metálico.

Também pode ser encontrado um estudo sobre o mecanismo de deposição do cobalto sobre níquel em soluções não-aquosas, conforme descrito

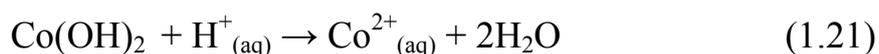
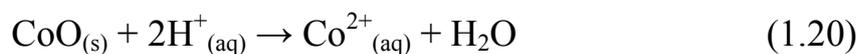
por Cui *et al.*²⁰ em seu estudo do efeito de íons Cl^- utilizando medidas voltamétricas em solução de tiocianato de cobalto em DMF. Neste trabalho, os autores verificaram que o comportamento eletroquímico do metal em solução não-aquosa depende da natureza dos íons complexos do metal e dos ânions em solução, bem como do equilíbrio de complexação dessas espécies, diferente do que ocorre em soluções aquosas.

Geralmente a eletrodeposição do cobalto em soluções aquosas é feita em meio ácido para evitar o processo de passivação deste metal. Este processo é estável em soluções neutras e alcalinas, porém é instável em soluções ácidas e se dissolve através de um simples processo químico. Por isso, pode ser encontrado também na literatura, alguns trabalhos relacionados ao estudo de corrosão e do processo de passivação do cobalto^{13,27,28,52}.

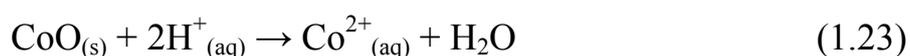
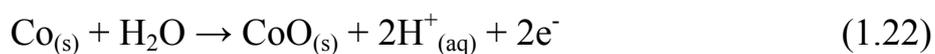
Segundo Badawy *et al.*²⁷, o mecanismo de passivação em soluções ácidas contendo íons sulfato, cloreto e fosfato, envolve as seguintes etapas:



Este mecanismo envolve moléculas de água adsorvidas sobre o filme de cobalto e a formação de $\text{Co}(\text{OH})_2$ como intermediário da reação. O óxido de cobalto formado na última etapa, bem como o hidróxido formado, podem ser dissolvidos em soluções ácidas por um simples processo químico²⁷:



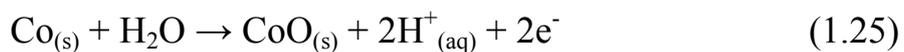
Em outro trabalho, ao estudar o processo de dissolução anódica do cobalto em soluções neutras contendo íons carbonato, Gallant *et al.*¹³ propuseram o seguinte mecanismo para a passivação do cobalto:



Estas duas equações levam à equação global:



Os autores¹³ ainda propõem outro mecanismo para o fenômeno de passivação via formação de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$:



Outras propostas mecanísticas para o processo de passivação do cobalto podem ser encontradas na literatura^{28,52}. No geral, estes mecanismos dependem do pH da solução e composição da mesma e passam pela formação de intermediários como $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoO , CoOOH ou Co_3O_4 .

CAPÍTULO 2

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Funcionamento da Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ)

A microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) consiste na utilização da microbalança de cristal de quartzo (MCQ), na qual uma das faces do cristal está em contato com uma solução eletrolítica. Através da aplicação de um sinal de potencial ou corrente uma reação redox é produzida. Neste caso, um campo elétrico é aplicado através dos depósitos metálicos sobre o cristal, com o auxílio de um circuito oscilador, para provocar uma oscilação mecânica do mesmo. Estas características fazem com que a MECQ seja um método simples e econômico para a investigação de fenômenos como deposição de metais por DRS (deposição a regime de subtensão), adsorção de eletrólitos, variações de massa devido ao movimento de íons e moléculas de solvente⁵³.

O princípio de funcionamento da MECQ está relacionado ao efeito piezoelétrico, que é a propriedade de alguns materiais exibem de gerar um campo elétrico quando submetidos à deformações mecânicas. O efeito piezoelétrico pode ser direto ou reverso. No efeito piezoelétrico direto a polaridade do campo elétrico varia com a mudança da polaridade da perturbação mecânica. Já o efeito reverso consiste na aplicação de um campo elétrico sobre o material causando uma deformação mecânica. Quando as perturbações elétricas assumem um valor específico de amplitude e frequência, que são determinadas pela geometria e características do cristal, este oscilará em seu modo ressonante. Isto significa que um cristal piezoelétrico pode oscilar em seu modo de

cisalhamento (vibração com direção paralela às faces e perpendicular ao vetor campo elétrico) devido ao efeito piezoelétrico reverso. A Figura 2.1 mostra uma ilustração esquemática representando a deformação em forma de cisalhamento dos planos do cristal quando é aplicado um campo elétrico perpendicular à superfície do mesmo.

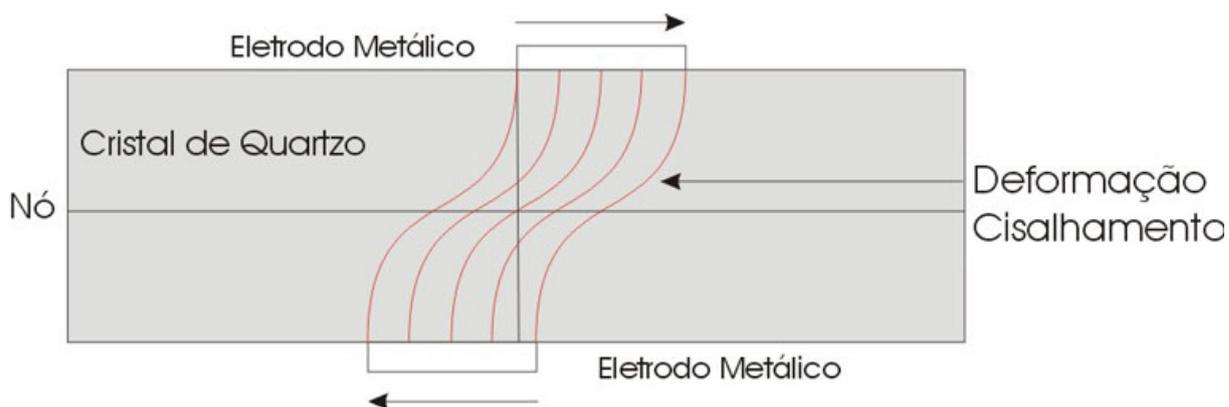


FIGURA 2.1 – Desenho esquemático de um cristal de quartzo mostrando o nó da onda acústica passando pelo centro do disco e a deformação causada pelo cisalhamento.

O campo elétrico é aplicado sobre pequenos depósitos metálicos (ouro ou platina) existentes sobre ambas as superfícies, como ilustra a Figura 2.2 com uma vista superior e lateral de um cristal de quartzo.

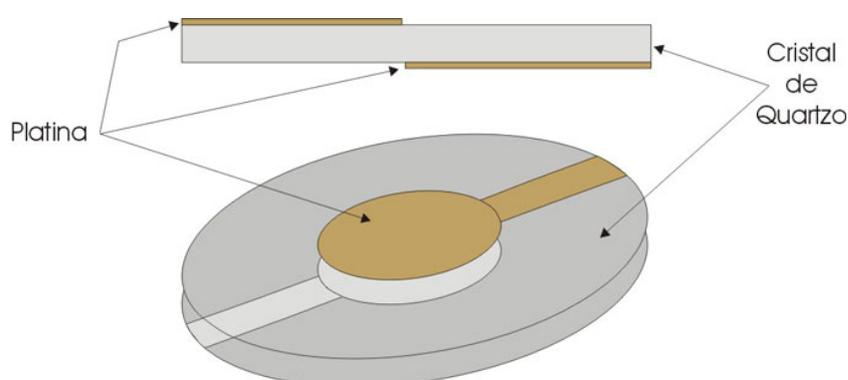


FIGURA 2.2 – Desenho esquemático da vista superior e lateral de um cristal de quartzo com depósitos metálicos em ambos os lados.

Diferentes tipos de cristais são obtidos dependendo do ângulo de corte em relação ao eixo cristalográfico z . Em aplicações com a MECQ, os cortes mais comuns são AT, BT e SC. Os cristais AT e BT são obtidos com um ângulo 35° e -45° em relação ao eixo z . Os cortes do tipo AT são os mais utilizados devido ao coeficiente de dependência com a temperatura ser praticamente zero. Em medidas com a MECQ em meio líquido, variações da viscosidade do meio podem depender da temperatura⁵³. Normalmente, a frequência de trabalho mais utilizada está entre 5 e 10 MHz. Estas frequências são encontradas em cristais mais espessos, o que facilita o trabalho experimental e aumenta a sensibilidade da medida.

2.1.1 – Aparato experimental e montagem da MECQ

Os cristais de quartzo normalmente possuem um diâmetro de 1,25 a 2,54 cm e podem ser fixados em um compartimento de Teflon com a ajuda o-rings para evitar vazamentos, de acordo com a Figura 2.3.

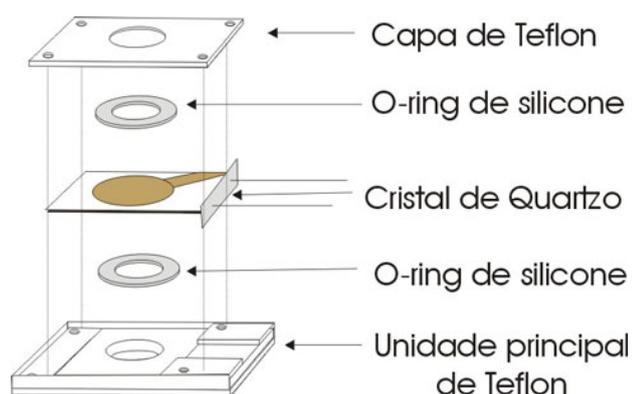


FIGURA 2.3 – Esquema de montagem do compartimento utilizando o-rings para evitar vazamentos e fixar o cristal de quartzo.

Os dois eletrodos metálicos são conectados a um circuito oscilador que é designado para fornecer a potência necessária para que o cristal possa oscilar. O sinal do circuito oscilador é conectado a unidade principal, no qual um freqüencímetro realiza a leitura do cristal de quartzo. Um conversor AD-DA e uma unidade lógica realizam o processamento do sinal analógico e digital enviando-o para o potenciostato. Finalmente, um computador é usado para recolher tanto o sinal de freqüência como os dados eletroquímicos. Este arranjo permite a leitura simultânea dos sinais eletroquímicos provenientes do potenciostato (carga, corrente, voltagem) e os sinais de freqüência da MECQ. Todo o arranjo experimental utilizado em MECQ é mostrado na Figura 2.4.

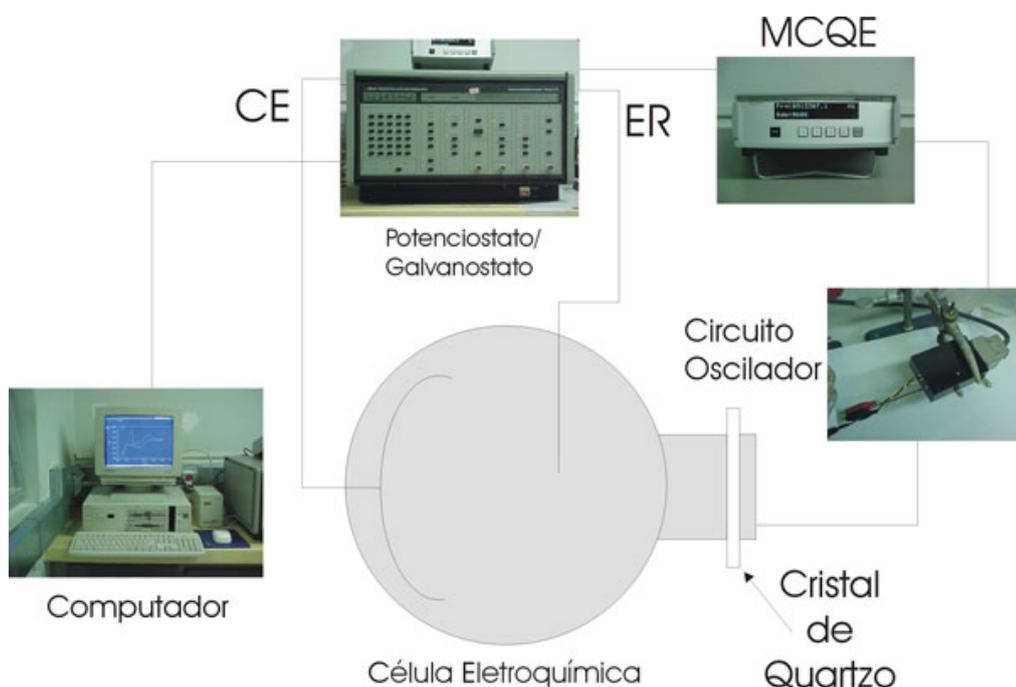


FIGURA 2.4 – Esquema do arranjo experimental da MECQ.

2.1.2 – Utilização e aplicação da MECQ

A eletroquímica estuda fundamentalmente sistemas interfaciais, nos quais é de fundamental importância o conhecimento do fluxo de carga e de massa na interface eletrodo/solução. Assim, é possível realizar uma investigação profunda das relações entre estrutura, natureza físico-química das espécies participantes da reação e o fenômeno eletroquímico propriamente dito. Neste sentido, a MECQ é uma técnica *in-situ* que demonstra ser uma ferramenta poderosa nos estudos de reações eletroquímicas que produzem modificações na interface eletrodo/solução. A elevada sensibilidade desta técnica, combinada com medidas de voltametria cíclica e outras técnicas eletroquímicas, permite a investigação de mecanismos de reações eletroquímicas, através das medidas simultâneas de variação de corrente, carga e massa.

Pela teoria de funcionamento da MECQ, a reação redox produzida através da perturbação eletroquímica provoca uma variação de massa na interface substrato/filme ou filme/solução, que pode ser monitorado através de uma mudança na frequência de oscilação do cristal. Esta mudança de frequência que corresponde a um acréscimo ou decréscimo de massa pode ser descrita utilizando-se a Equação de Sauerbrey⁵⁴:

$$\Delta f = \frac{-2 f_0^2 \Delta M}{A \sqrt{\mu_i \rho_i}} = -K \cdot \Delta M \quad (2.1)$$

Onde: Δf é a variação de frequência de ressonância (Hz);

A é área piezoelétrica ativa (cm²);

f_0 é a frequência fundamental do cristal (Hz);

ΔM é a variação da massa (g);

μ_i é o módulo de cisalhamento do cristal de quartzo de corte AT (2,947x10¹¹ g cm⁻¹s⁻²);

ρ_i é a densidade do quartzo (2,648 g cm⁻³).

Para que esta equação seja válida, a espessura dos filmes não deve superar 2% da espessura do cristal de quartzo. Se a espessura do filme estiver

abaixo deste limite, os erros causados na interpretação da frequência não serão tão severos⁵⁵. Outra restrição se refere à aplicação desta equação para filmes que se comportam de maneira rígida, pois variações simultâneas de massa e das propriedades mecânicas dos filmes formados podem modificar as propriedades viscoelásticas do filme⁵³. No entanto, de uma forma geral, em sistemas eletroquímicos de filmes muito finos não há variações destas propriedades e a equação de Sauerbrey⁵⁵ pode ser aplicada.

Quando a Equação de Sauerbrey (2.1) é combinada com a Lei de Faraday (2.2), o número de elétrons na reação pode ser calculado.

$$Q = z\Delta nF \quad (2.2)$$

Onde Q é a carga consumida durante a deposição, z é o número de elétrons envolvidos na reação e Δn é a variação do número de mols do eletrodepósito e F é a constante de Faraday.

Combinando as Equações 2.1 e 2.2 chega-se à seguinte expressão:

$$\Delta f = - \left(\frac{KM}{Fz} \right) Q \quad (2.3)$$

Sabendo-se que $\Delta m / \Delta n = M$ e $\Delta f = -K\Delta m$, tem-se que:

$$\frac{M}{z} = \left| \frac{d\Delta m}{dQ} \right| F \quad (2.4)$$

Desta forma, os processos redox são analisados em termos de massa molar determinada pela inclinação da curva Δm x Q , como mostra a Equação 2.4.

O valor de M/z combina Δf e Q em um único parâmetro que possibilita a identificação de um determinado mecanismo de reação de uma forma simples e direta. Este parâmetro pode ser facilmente calculado para

qualquer reação eletroquímica e indica se uma ou mais reações estão ocorrendo na superfície do eletrodo.

2.2 – Técnicas experimentais

2.2.1 – Voltametria cíclica^{56,57}

A técnica de voltametria cíclica é freqüentemente utilizada para se fazer uma investigação preliminar no estudo eletroquímico de um composto ou de uma superfície eletroquímica. A vantagem desta técnica está na capacidade em que pode ser observado rapidamente, o comportamento redox de um composto em um largo intervalo de potenciais.

A técnica consiste na aplicação de potenciais em um intervalo específico, no eletrodo imerso na solução eletrolítica, a uma velocidade constante, enquanto a corrente é monitorada. O potencial aplicado no eletrodo de trabalho é controlado em relação a um eletrodo de referência, como o eletrodo de calomelano saturado (ECS) ou um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). A queda ôhmica entre o eletrodo de trabalho e o de referência deve ser pequena. O potencial aplicado sobre esses dois eletrodos gera um sinal de excitação, que é linear e apresenta uma função de onda triangular conforme pode ser visto na Figura 2.5. O sinal aplicado na Figura 2.5 faz com que potencial varie de 0,8 a -0,2V vs. ECS na varredura no sentido direto (segmento *a*). Em -0,2V (*b*), o sentido da varredura é invertido (segmento *c*) e no ponto (*d*), o potencial retorna ao valor inicial de 0,8V. A velocidade de varredura, que também pode ser obtida a partir do coeficiente angular da curva, é de 50 mV/s. Um segundo ciclo é indicado pela linha tracejada.

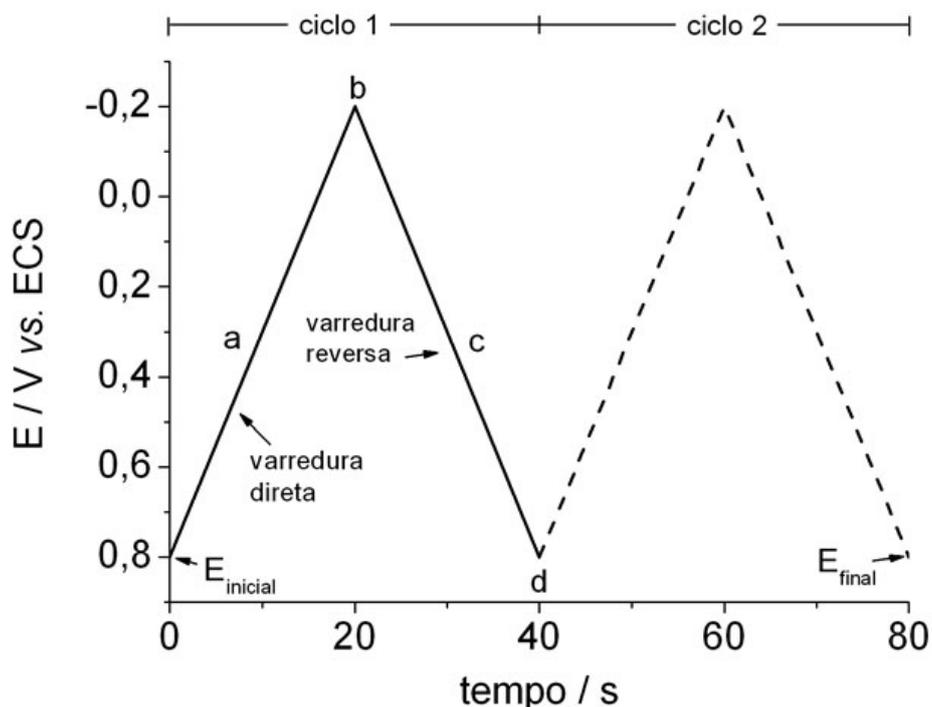


FIGURA 2.5 – Sinal de excitação típico para voltamograma cíclico. Potencial de onda triangular com potenciais de inversão em 0,8 e $-0,2\text{V vs. ECS}$.

A resposta do sinal de excitação é a curva de potencial vs. corrente obtida, conhecida como voltamograma, que indica o potencial no qual diferentes processos podem ocorrer. Desta forma, a técnica permite verificar a reversibilidade de pares redox, a presença de intermediários eletroativos e ocorrência de multi-etapas no mecanismo de reação.

Um voltamograma típico para a eletrodeposição de cobalto sobre Pt é mostrado na Figura 2.6, em solução de $0,01\text{M CoSO}_4 + 0,03\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,13\text{M Na}_2\text{SO}_4$, onde o potencial inicial é de $-0,1\text{V}$ e os potenciais de inversão são de $-1,3$ e $0,8\text{V}$, a uma velocidade de varredura de 20 mV/s .

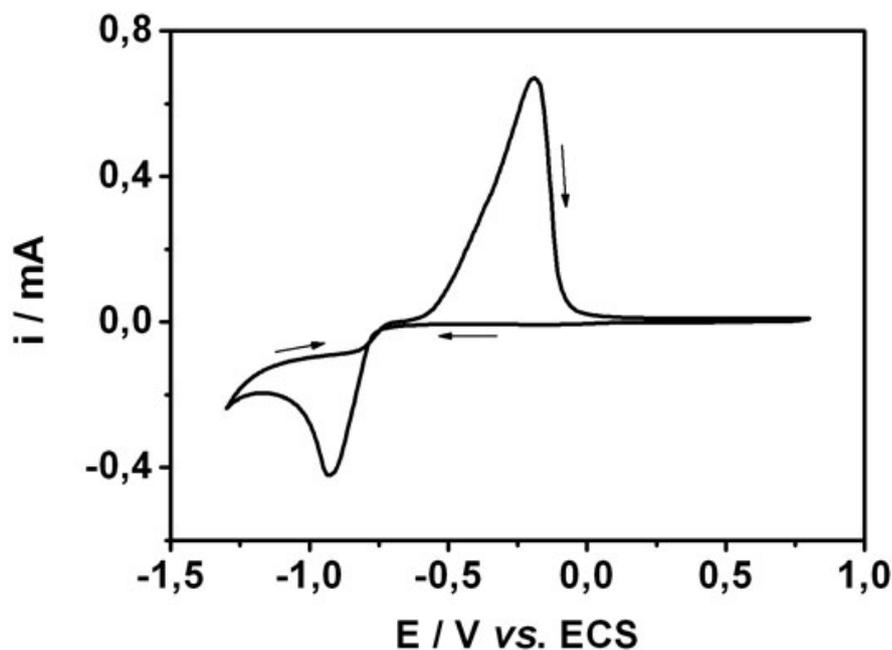


FIGURA 2.6 – Voltamograma cíclico típico para a eletrodeposição de Co em solução de 0,01 M CoSO_4 + 0,03M H_3BO_3 + 0,13M Na_2SO_4 a uma velocidade de varredura de 20 mV/s.

2.2.2 – Cronoamperometria^{56,58}

Esta técnica consiste na aplicação de um potencial fixo ao eletrodo de trabalho imerso em solução eletrolítica e no acompanhamento do perfil de corrente-tempo gerado. O potencial inicial E_i é selecionado em um valor em que não tenha a ocorrência de qualquer reação de interesse. Então o potencial é instantaneamente mudado para um novo valor E_f , onde passam a ocorrer reações de oxidação ou redução, ocasionando a deposição ou a dissolução do material em estudo. O sinal de excitação gerado entre o eletrodo de trabalho e o de referência é linear e apresenta um salto de potencial como pode ser observado na Figura 2.7.

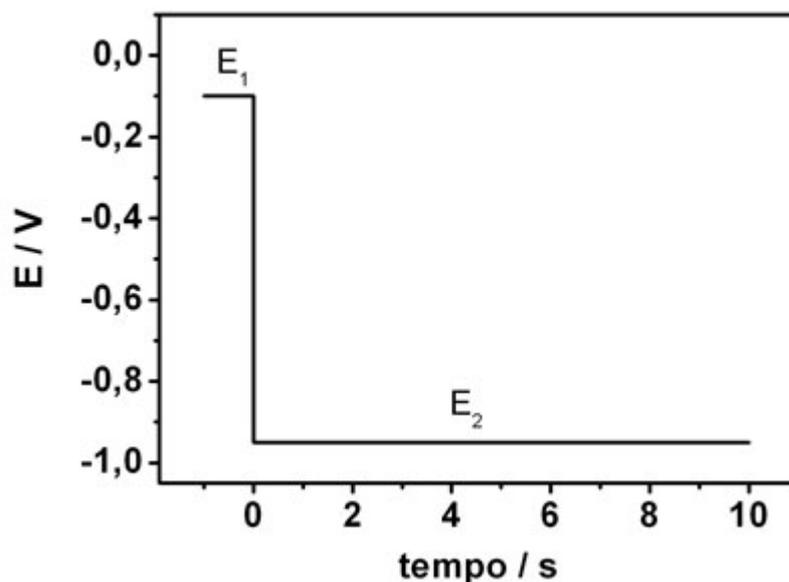


FIGURA 2.7 – Sinal de excitação para o salto de potencial.

A Figura 2.8 mostra a resposta para este sinal de excitação, que é a curva de corrente em função do tempo, obtida para a deposição potencioestática do cobalto de solução de 0,01 M CoSO_4 + 0,01M H_3BO_3 + 0,166M Na_2SO_4 durante 10 segundos. O salto inicial foi de -0,1V.

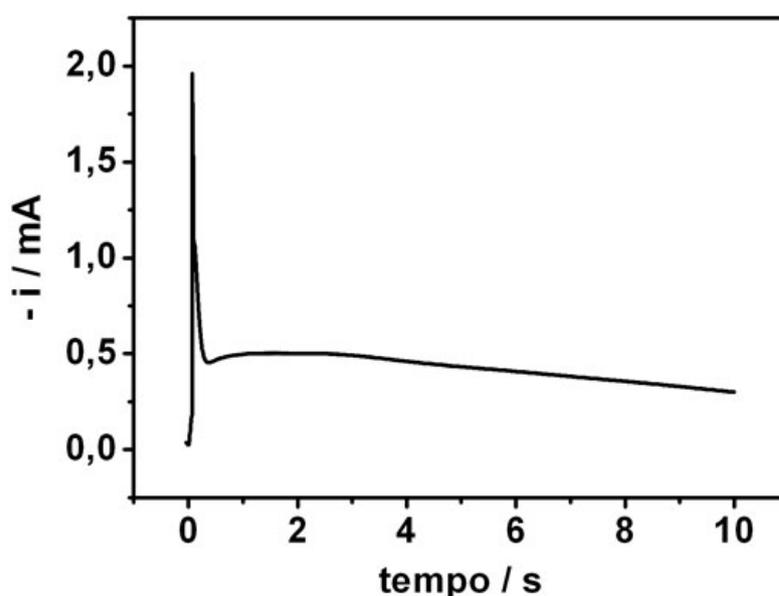


FIGURA 2.8 – Cronoamperograma para a eletrodeposição de Co em -0,90V durante 10 s, em solução de 0,01M CoSO_4 + 0,01M H_3BO_3 + 0,17M Na_2SO_4 . O potencial inicial foi de -0,1V.

2.2.3 – Voltametria de Varredura Linear⁵⁸

É uma varredura de potencial em apenas uma direção, por isso apresenta todas as propriedades e características da técnica de voltametria cíclica. A resposta para o sinal de excitação gerado é uma curva de corrente em função do potencial como pode ser observado na Figura 2.9.

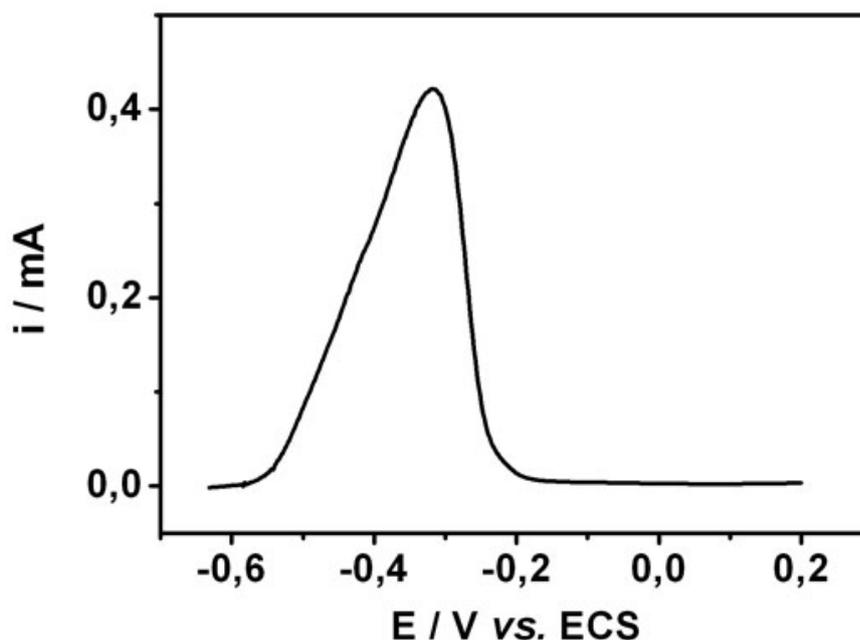


FIGURA 2.9 – Dissolução anódica do cobalto por varredura linear em solução de CoSO_4 0,01M + H_3BO_3 0,03M + Na_2SO_4 0,13M e velocidade de varredura de 20 mV/s.

2.3 – Procedimento Experimental

Célula eletroquímica

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizada uma célula de vidro Pyrex com capacidade de total de 50 cm³. A tampa foi confeccionada em

teflon apresentando quatro orifícios utilizados para o encaixe do eletrodo de referência, contra-eletrodo, entrada e saída de gás N₂. Na parte inferior da célula foi feito um encaixe especial de Teflon para o suporte do eletrodo de trabalho. Na Figura 2.10 é mostrado a célula eletroquímica utilizada.



FIGURA 2.10 – Célula eletroquímica utilizada para as medidas eletroquímicas simultâneas com as medidas de MECQ.

Eletrodo de Trabalho

Como eletrodo de trabalho foi utilizado um cristal de quartzo (SEIKO) revestido com platina em ambas as faces, de corte AT, frequência fundamental de 9 MHz e área geométrica de 0,2 cm². Na Figura 2.11 é mostrada uma foto do eletrodo de cristal de quartzo utilizado.



FIGURA 2.11 – Eletrodo de cristal de quartzo utilizado.

Antes de cada série de experimentos, o eletrodo de trabalho foi imerso em solução sulfonítrica por alguns segundos e depois de lavado em água deionizada, foi submetido a uma limpeza eletroquímica, conforme descrito por Angerstein-Kozłowska⁵⁹. Este procedimento de limpeza consiste em se fazer varreduras sucessivas na superfície do eletrodo, isto é, oxidando e reduzindo a superfície em altas velocidades de varredura, até que as impurezas adsorvidas na superfície desapareçam do perfil da platina. A cada série de ciclos voltamétricos a solução utilizada de H_2SO_4 0,1M era substituída por uma nova solução e velocidade de varredura era diminuída gradativamente.

Eletrodo de Referência

Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano com solução de KCl saturado (ECS) que foi construído no laboratório, como é mostrado na Figura 2.12.



FIGURA 2.12 – Eletrodo de calomelano saturado (ECS).

Contra-eletrodo

Como contra-eletrodo foi utilizado uma placa de platina com área geométrica de $0,5 \text{ cm}^2$, como é mostrado na Figura 2.13.

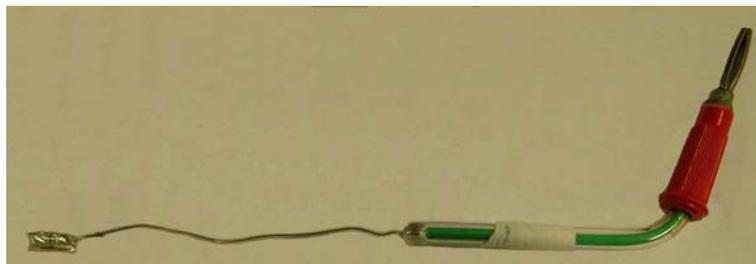


FIGURA 2.13 – Contra-eletrodo de platina utilizado.

Soluções eletrolíticas

As soluções foram preparadas com água purificada pelo sistema de Osmose Reversa. Para limpeza do eletrodo de trabalho foi utilizada uma solução de H_2SO_4 0,1M (Merck). Para o estudo do mecanismo de eletrodeposição de Co sobre Pt, foram preparadas soluções de diferentes concentrações de CoSO_4 (Mallinckrodt), H_3BO_3 (Merck) e Na_2SO_4 (Vetec), vide Tabela 2.1. O Na_2SO_4 foi adicionado como eletrólito suporte e sua concentração foi calculada de forma que a força iônica permanece em torno de $0,45 \pm 0,05$.

Tabela 2.1 – Composição dos eletrólitos utilizados para o estudo do mecanismo de eletrodeposição de Co sobre Pt.

Sistemas	Composição do eletrólito	pH
$\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 1:1$	CoSO_4 0,01M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,17M	5,5
$\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 5:1$	CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M	5,1
$\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 1:3$	CoSO_4 0,01M + H_3BO_3 0,03M + Na_2SO_4 0,13M	5,3
$\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 5:3$	CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,03M + Na_2SO_4 0,07M	4,9

Equipamentos

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um Potenciostato/Galvanostato modelo 273 da EG&G PARC, acoplado a um microcomputador utilizando o software M270 (Figura 2.14). Para manter a temperatura constante durante a realização dos experimentos foi utilizado um termostato Solab.

As medidas de MECQ foram feitas utilizando-se uma microbalança de cristal de quartzo modelo QCA917 da SEIKO EG&G.



FIGURA 2.14 – Potenciostato/Galvanostato da EG & G PARC modelo 263 e Microbalança de cristal de quartzo SEIKO EG & G modelo QCA917.

2.4 – Metodologia

2.4.1 – Estudo preliminar do processo de eletrodeposição de Co sobre Pt utilizando Voltametria Cíclica acoplada à MECQ

A voltametria cíclica foi utilizada como uma etapa inicial para a caracterização dos processos de deposição e dissolução de Co a 25 e 48°C. Utilizou-se neste estudo a solução de CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M em pH 5,1. O potencial inicial foi de -0,1V, onde não ocorre nenhuma reação no eletrodo até os potenciais de inversão de -1,3 e 0,8V, respectivamente.

Os experimentos foram realizados a uma velocidade de varredura de 20 mV/s. Além da caracterização da eletrodeposição do Co, a técnica também foi utilizada para verificar a influência da temperatura na deposição potendinâmica do metal. Esta técnica também foi utilizada para determinar a região de potencial adequada para a realização dos saltos de potencial. Além disso, com os dados de MECQ, também foi possível fazer um estudo mecanístico de deposição potenciodinâmica do Co.

2.4.2 – Estudo do mecanismo de deposição do Co sobre Pt em meio de sulfato

Para investigar como algumas variáveis como temperatura, concentração de Co^{2+} e do H_3BO_3 , e o potencial de deposição influenciam o mecanismo de deposição do Co, foram feitas medidas potenciostáticas acopladas às técnicas de MECQ em diferentes soluções cujas composições são descritas na Seção 2.3. Para isto, o cobalto foi depositado nos potenciais de -0,90 e -0,95V durante 10 s, após o salto inicial de -0,1V. Após cada deposição o filme formado foi dissolvido por varredura linear nos potenciais de -0,65 a 0,2V a uma velocidade de varredura de 20mV/s. Estes experimentos foram executados a 25°C e a 48°C.

Com os resultados obtidos também foi possível fazer uma análise da influência desses parâmetros no mecanismo de deposição do Co utilizando planejamento fatorial 2^4 .

CAPÍTULO 3

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Estudo do processo de eletrodeposição do cobalto sobre Pt em sulfato utilizando voltametria cíclica acoplada à MECQ

Inicialmente foi feito um estudo preliminar dos principais processos que ocorrem durante a eletrodeposição de cobalto utilizando voltametria cíclica acoplada à técnica de MECQ. Os experimentos foram executados em meio de sulfato em pH 5,1 e na presença de ácido bórico. Este aditivo foi adicionado com o objetivo de prevenir o aumento de pH próximo à superfície do eletrodo, durante as reações eletroquímicas, evitando assim a formação de espécies hidroxiladas nos eletrodepósitos de cobalto^{30,35,39,41,60}.

A Figura 3.1A mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para a eletrodeposição do cobalto sobre o eletrodo de Pt em solução de CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M em pH=5,1 e em solução de H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M (branco). Os experimentos foram realizados a temperatura de 25°C e à velocidade de varredura de 20 mV/s. Na Figura 3.1B tem-se as correspondentes variações de massa sobre o eletrodo. Analisando o voltamograma obtido na ausência do cobalto, observa-se um único processo durante a voltametria no sentido dos potenciais negativos. A partir de -0,76V a corrente começa a aumentar e no potencial de inversão (-1,2V), atinge um máximo de corrente de 0,7 mA. Um pequeno pico de corrente também pode ser observado em -0,86V, no sentido inverso da varredura. Estes processos podem estar associados à reação de desprendimento de hidrogênio^{29,45}, uma vez que não resultam em um aumento de massa sobre o eletrodo, como pode ser observado na Figura 3.1B.

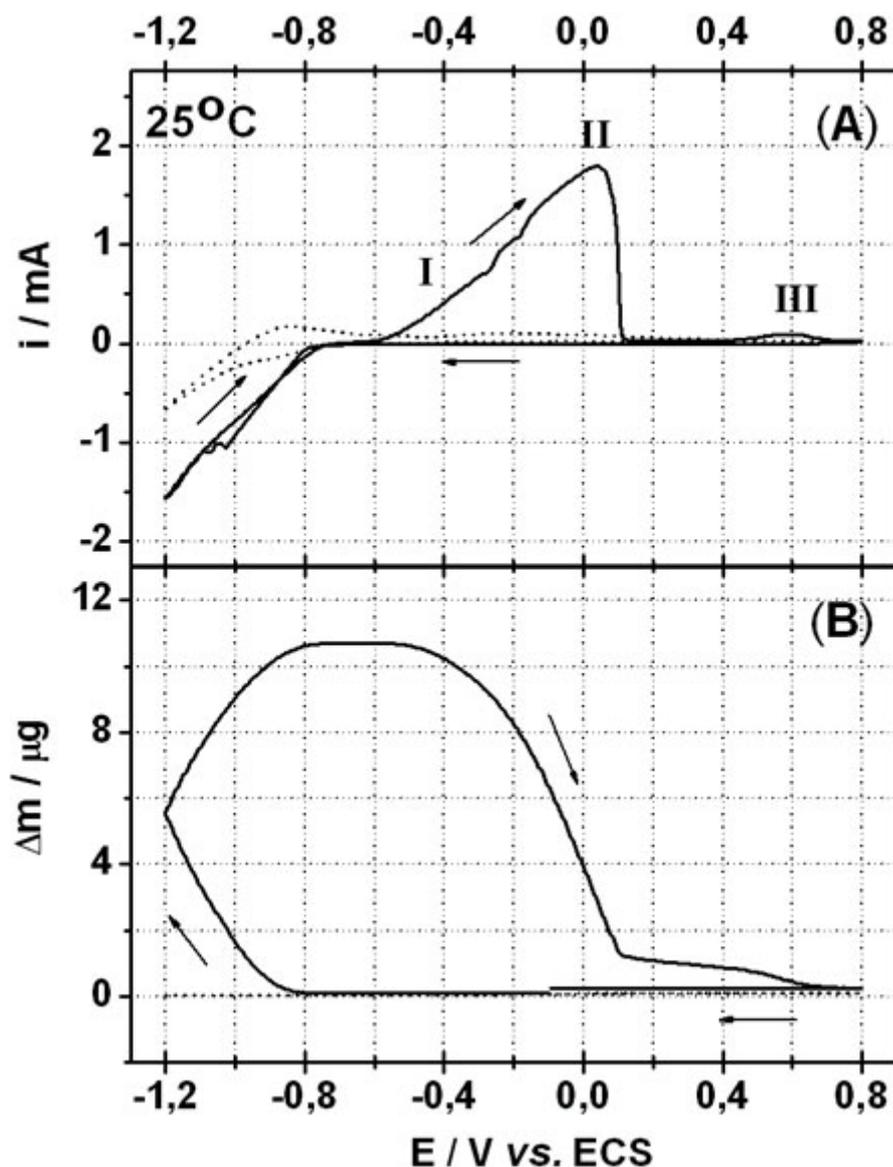


FIGURA 3.1 – (A) Voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição de Co sobre Pt em solução de CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M em pH=5,1 (—) e H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M em pH=5,2 (- - -). (B) Correspondente variação de massa sobre o eletrodo. Velocidade de varredura: 20 mV/s.

Observando-se o voltamograma referente à solução que contém cobalto, durante a varredura no sentido direto, nenhum processo é observado até o início da deposição do cobalto em -0,76V. A partir deste potencial, a corrente vai crescendo na medida em que a varredura avança no sentido dos potenciais negativos, sendo acompanhado por um aumento de massa sobre o eletrodo

(Figura 3.1B). O pico de corrente de redução do cobalto pode ser observado em -1,04V (Figura 3.1A), seguido por aumento significativo de corrente, que pode estar associado à reação de descarga de prótons.

A Figura 3.2 mostra uma ampliação da região onde aparecem os dois cruzamentos de corrente entre os ramos catódico e anódico do voltamograma. Segundo a teoria cinética desenvolvida por Fletcher *et al.*^{61,62}, o cruzamento mais catódico (-0,88V) está associado ao sobrepotencial de nucleação (E_n), enquanto que o segundo cruzamento (-0,75V) está associado ao sobrepotencial de cruzamento (E_c), considerado como sendo o potencial reversível do sistema. Segundo os autores^{61,62}, o aparecimento destes dois cruzamentos indica a caracterização de um processo de eletrodo simples e reversível. As correntes referentes ao pico anódico aumentam com o potencial de inversão, enquanto que o sobrepotencial de cruzamento (E_c) se mantém constante no potencial reversível.

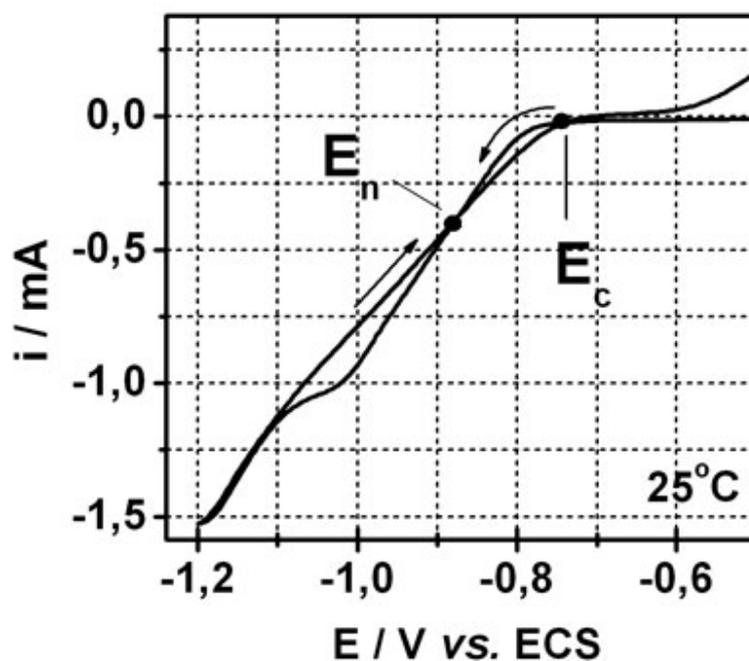
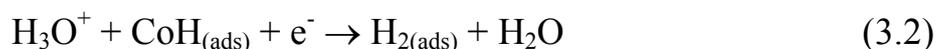
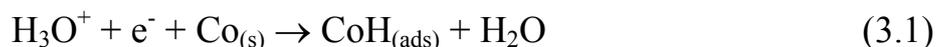


FIGURA 3.2 – Ampliação da região onde aparecem os cruzamentos de corrente entre os ramos catódico e anódico do voltamograma ilustrado na Figura 3.1.

Durante a varredura no sentido dos potenciais positivos, observa-se três picos de corrente durante a dissolução anódica do cobalto, que estão indicados por I, II e III (Figura 3.1). Segundo alguns autores^{44,47,63-65}, estes picos podem estar associados à dissolução do cobalto em diferentes estados de oxidação; ou à oxidação de diferentes fases metálicas do cobalto formadas durante a varredura catódica; ou ainda, à uma fase metálica do cobalto rico em hidrogênio. Mendoza-Huizar *et al.*⁶⁵ também verificaram a presença de um ombro no pico de corrente de dissolução do cobalto em cloreto que, segundo os autores, pode estar relacionado a uma fase metálica do cobalto rica em hidrogênio. Resultado semelhante também foi observado por Matsushima *et al.*⁴⁴. Neste trabalho, durante a voltametria cíclica, a varredura era interrompida no início da curva de dissolução e o eletrodo era então polarizado durante intervalos de tempo específicos. Em seguida continuava-se normalmente a varredura. Desta forma os autores⁴⁴ verificaram que, ao aumentarem o tempo de polarização, o primeiro pico de corrente tende a desaparecer e somente o pico de corrente (II) é observado. Os autores⁴⁴ concluíram então que o pico (I) está relacionado à dissolução de uma fase metálica do cobalto rica em hidrogênio, que pode ter sido formado durante a redução do cobalto, uma vez que grande parte do hidrogênio adsorvido é formada durante a RDH^{29,45}:



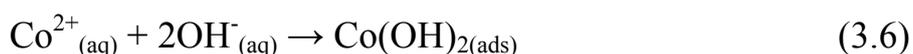
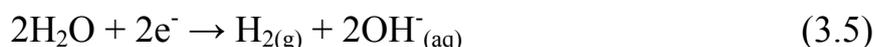
Já os dois picos de corrente de dissolução (II) e (III) podem estar relacionados à formação de espécies como CoO, CoOOH ou Co₃O₄, decorrentes do processo de passivação do metal^{13,27,28,52}. Entretanto, estas espécies se dissolvem por um simples processo químico. De fato, como pode ser observado no pico de corrente de dissolução (Figura 3.1A) e no perfil de variação de massa no eletrodo (Figura 3.1B), todo material depositado é dissolvido.

Para determinar quais as espécies estão envolvidas no mecanismo de eletrodeposição do cobalto, foram calculados os valores de M/z aparentes durante a deposição potenciodinâmica e a dissolução anódica do Co, a partir da Figura 3.1. A comparação destes valores experimentais com os valores de M/z teóricos permite uma análise simples sobre o suposto mecanismo de deposição do metal durante a voltametria.

Durante o processo de deposição do cobalto pode ocorrer tanto a redução direta do íons Co(II) à Co metálico, como também pode ocorrer a formação de Co(OH)₂ sobre os eletrodepósitos. Para uma deposição direta do cobalto envolvendo 2 mols de elétrons, segundo a equação abaixo, o valor de M/z teórico é de 29,5 g mol⁻¹ ($M_{Co}/2e^-$):



No entanto, quando a deposição do metal é afetada pela reação de eletrólise da água, pode ocorrer a precipitação de Co(OH)₂ sobre a superfície do eletrodo, como mostram as seguintes equações:

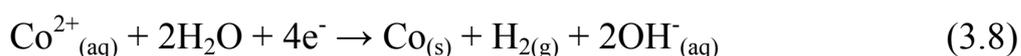


O valor de M/z aparente teórico para a reação global derivada das Equações 3.5 e 3.6 é de 46,5 g mol⁻¹ ($M_{Co(\text{OH})_2}/2e^-$).

Uma outra possível reação é a redução do Co(OH)₂ formado nas etapas 3.5 e 3.6, a Co metálico, que ocorre em potenciais mais negativos do que -0,97V (potencial padrão)^{32,40}, segundo a equação abaixo:



A reação global envolvendo as etapas 3.5 e 3.6, juntamente com a equação 3.7 é dado pela Equação 3.8, e o valor de M/z teórico para esta reação é de 14,8 g mol⁻¹ ($M_{Co(\text{s})}/4e^-$).



Pela comparação dos valores de M/z calculados a partir dos dados experimentais, com estes valores de M/z teóricos de 29,5, 46,5 e 14,8 g mol⁻¹, é possível identificar o mecanismo de deposição do cobalto e a quantidade de cada uma dessas espécies. No primeiro caso, como descrito na Equação 3.4, um valor de M/z próximo a 29,5 g mol⁻¹, indica um mecanismo de deposição direta do metal sem a formação de espécies intermediárias. No segundo caso, o valor de M/z de 46,5 g mol⁻¹, demonstra um mecanismo de deposição afetado pela reação de descarga de prótons, que leva a formação de Co(OH)₂ sobre o eletrodo. Já no último caso, o valor de M/z de 14,8 g mol⁻¹, leva em consideração a formação de hidróxido e a sua redução à Co metálico em potenciais mais negativos do que -0,97V^{32,40}.

Também é possível encontrar valores de M/z intermediários a estes valores teóricos, o que indica uma contribuição mista dos mecanismos propostos. Por exemplo, um valor entre 29,5 e 46,5 g mol⁻¹, indica um mecanismo de deposição direta do cobalto via Equação 3.4, juntamente com a formação de Co(OH)₂ sobre o eletrodeposição, via Equações 3.5 e 3.6; enquanto que, um valor de M/z intermediário entre 14,8 e 29,5 g mol⁻¹, indica que os três mecanismos estão ocorrendo simultaneamente, pois diferente do exemplo anterior, o Co(OH)₂ formado, está sendo reduzido. Através dos dados de variação de massa também é possível determinar as quantidades de espécies envolvidas.

Experimentalmente, os valores de M/z podem ser determinados pelas curvas de variação de massa em função da carga. A partir do voltamograma e do perfil de massa apresentados na Figura 3.1, construiu-se a curva de massa vs. carga durante o processo de deposição do cobalto, nos intervalos de potenciais de -0,80 a -1,20V (varredura direta) e -1,20 a -0,72V (varredura reversa), como é mostrado na Figura 3.3. O valor de M/z experimental é dado pelo produto do coeficiente angular da reta pela constante

de Faraday (Equação 2.4). Os valores de M/z encontrados nas varreduras direta e reversa são mostrados na Tabela 3.1.

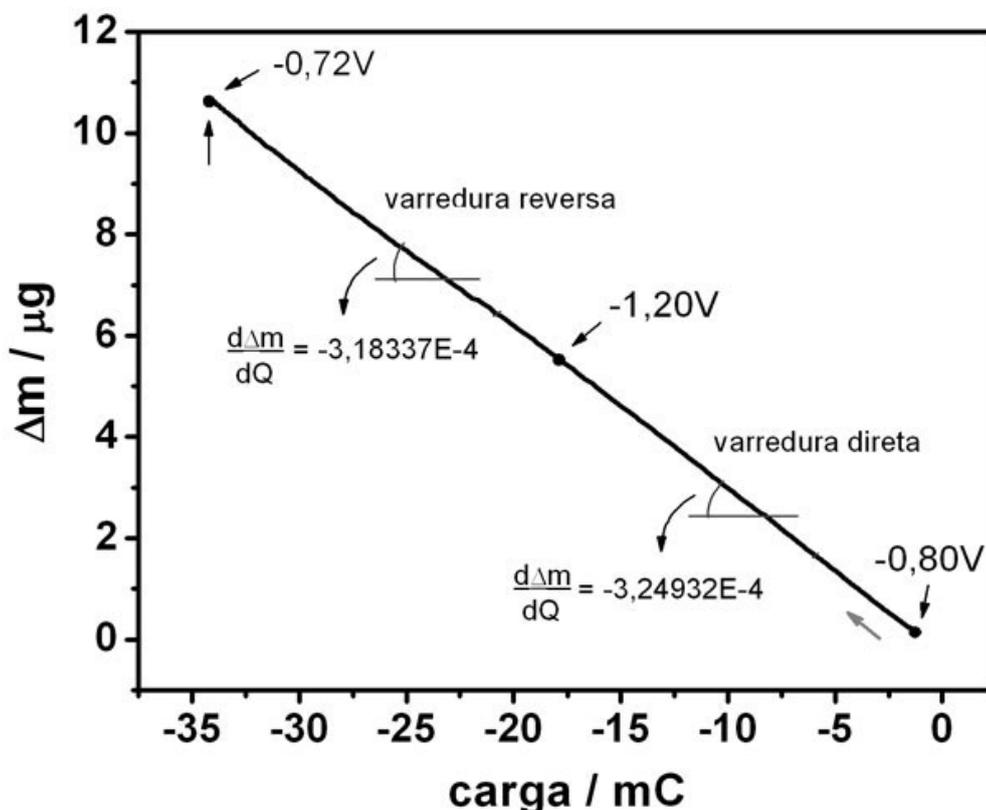


FIGURA 3.3 – Variação de massa em função da carga para a deposição potenciodinâmica do Co sobre Pt em solução de CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M (pH=5,1) a 25°C.

Os valores de M/z de 31,4 e 30,7 g mol^{-1} encontrados durante a deposição potenciodinâmica do cobalto à temperatura de 25°C, indicam que o mecanismo de deposição do cobalto segue via Equação 3.4, uma vez que estes valores experimentais estão próximos do valor teórico de 29,5 g mol^{-1} calculados para a reação de redução direta de íons Co^{2+} a Co metálico. Neste caso, não há nenhum indício de que outras espécies tenham sido formadas durante o processo, senão os valores de M/z obtidos seriam muito diferentes do teórico para a deposição direta do metal envolvendo 2 mols de elétrons.

TABELA 3.1 – Valores de M/z calculados considerando a variação de massa total (Δm) e a carga (ΔQ) durante a deposição potenciodinâmica de Co em sulfato (pH=5,1) a 25°C.

Faixa de potencial (V)	$d\Delta m/dQ$	M/z (g mol^{-1})
-0,80 → -1,20	$-3,249 \times 10^{-4}$	31,4
-1,20 → -0,72*	$-3,183 \times 10^{-4}$	30,7

*Varredura reversa

O mesmo procedimento foi realizado para a determinação do valor de M/z durante o intervalo de potencial onde ocorre a dissolução do cobalto. A Figura 3.4 mostra a curva de variação de massa em função da carga construída a partir do voltamograma apresentado na Figura 3.1.

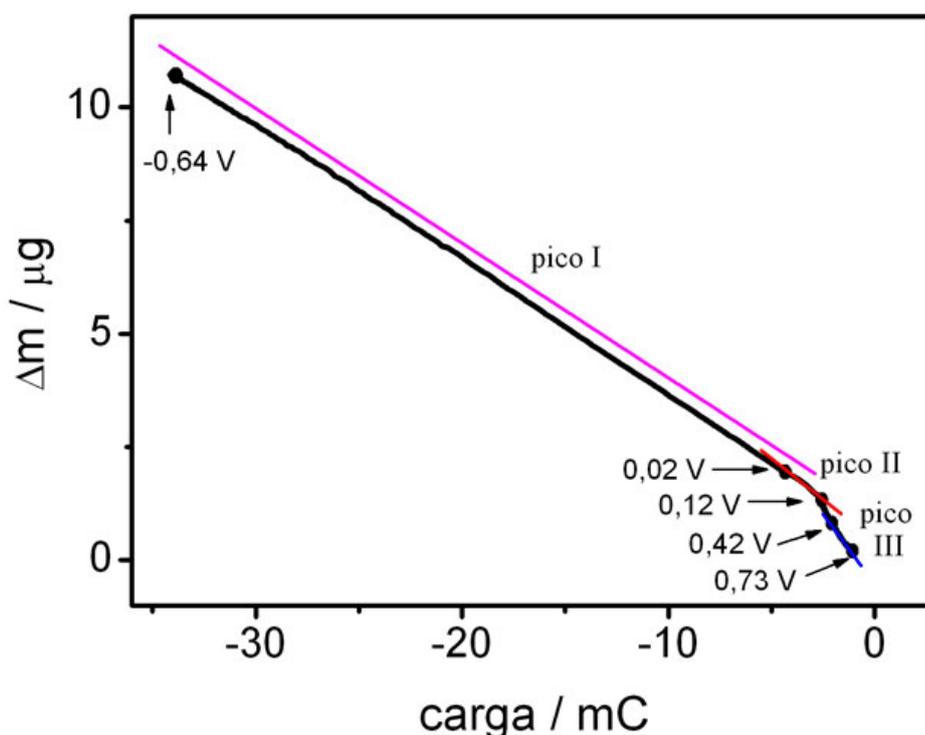


FIGURA 3.4 – Variação de massa em função da carga durante a dissolução anódica do Co em solução de CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M (pH=5,1) a 25°C.

Nota-se na curva apresentada na Figura 3.4, que há três regiões com valores de $d\Delta m/dQ$ distintos, levando a valores de M/z diferentes, nos intervalos de potenciais indicados, como é mostrado na Tabela 3.2. Na região de potencial de -0,64 a 0,02V, correspondente ao pico de corrente de dissolução I do cobalto (Figura 3.1), o valor de M/z encontrado foi de 28,9 g mol⁻¹. Este valor indica que este pico pode estar relacionado à oxidação do Co metálico, formado durante a deposição, à íons Co²⁺, uma vez que o valor de M/z experimental está muito próximo do valor teórico para esta reação que é de 29,5 g mol⁻¹.

TABELA 3.2 – Valores de M/z calculados considerando a variação de massa total (Δm) e a carga (ΔQ) durante a dissolução anódica de Co em sulfato (pH=5,1) a 25°C.

Faixa de potencial (V)	Processo	$d\Delta m/dQ$	M/z (g mol ⁻¹)
-0,64 → 0,02	Pico I	$2,995 \times 10^{-4}$	28,9
0,02 → 0,12	Pico II	$4,104 \times 10^{-4}$	39,6
0,42 → 0,73	Pico III	$6,374 \times 10^{-4}$	61,5

Já no intervalo de 0,02 a 0,12V, referente ao pico de corrente II, o valor de M/z calculado foi de 39,6 g mol⁻¹. Neste caso, acredita-se que valor de M/z esteja relacionado à formação de um filme passivo sobre o metal. Como foi visto na Seção 1.3, há diversos mecanismos propostos para o processo de passivação do cobalto. Nas condições experimentais aqui utilizadas, há dois mecanismos possíveis. Determinando-se o valor de M/z teórico para o mecanismo proposto por Badawy *et al.*²⁷, segundo as Equações 1.17, 1.18, e 1.19, encontra-se o valor de 37,4 g mol⁻¹ ($M_{CoO}/2e^-$). Já o valor do M/z teórico para o mecanismo proposto por Gallant *et al.*¹³, segundo as Equações 1.22 e 1.23, que envolve a oxidação do Co_(s) à Co²⁺, via formação de CoO_(s), é de 29,5 g mol⁻¹ ($M_{Co^{2+}}/2e^-$). Isto sugere que o valor de M/z experimental de 39,6 g mol⁻¹,

equivalente ao pico de corrente de dissolução II pode estar associado a estes processos de passivação, com a formação de $\text{CoO}_{(s)}$, de acordo com o mecanismo proposto por Badawy *et al.*²⁷, já que o valor de M/z teórico para esta reação e o valor experimental estão próximos.

No intervalo de potencial de 0,42 a 0,73V, correspondente ao pico de dissolução III do voltamograma da Figura 3.1, o valor de M/z calculado foi de $61,5 \text{ g mol}^{-1}$. Geralmente, este pico de corrente é atribuído à formação de óxidos de cobalto em diferentes estados de oxidação, formando um filme passivo sobre o eletrodo, ou ainda, esteja relacionado com a formação de óxidos de cobalto não-estequiométricos^{13,27}. O valor de M/z teórico para a reação de formação de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ proposto por Gallant *et al.*¹³ e descrito pelas Equações 1.25 e 1.26, é de $60,2 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_{\text{Co}_3\text{O}_4} / 4e^-$). Este valor está muito próximo do valor experimental encontrado no intervalo de potencial correspondente ao pico de corrente de dissolução III, indicando que este processo pode relacionado à formação do $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sobre o eletrodo.

Outro indício de que este pico esteja relacionado ao processo de passivação do metal é de que a massa durante este processo continua variando, como é mostrado na Figura 3.1B. Mesmo a corrente caindo até zero no final do pico II, o mesmo não ocorre no perfil de massa. Após o potencial de 0,1V, a massa vai diminuindo lentamente e o filme formado só se dissolve completamente em 0,6V, onde a massa cai a zero.

Os resultados obtidos no estudo potenciodinâmico em conjunto com os dados da MECQ demonstraram que não houve a formação de espécies intermediárias durante a deposição do Co em solução de pH 5,1 e à temperatura de 25°C. Assim, um mecanismo de eletrodeposição direta de íons Co(II) a Co metálico deve considerado neste caso. Isto era esperado, uma vez que nas condições experimentais utilizadas, foi adicionado ácido bórico ao eletrólito justamente para prevenir variações de pH local decorrentes da RDH, que levassem à formação de espécies hidroxiladas sobre o eletrodepósito de cobalto.

Estes resultados mostram uma eficiência do tampão nas condições empregadas. Já durante o processo de dissolução, foi verificada a presença de três picos de corrente, sendo um deles associado à oxidação do $\text{Co}_{(s)}$ formado durante a deposição, à Co^{2+} , enquanto que os outros dois picos de corrente podem estar relacionados a um mecanismo de formação de um filme passivo sobre o eletrodo.

3.2 – Estudo do processo de eletrodeposição potencioestática do cobalto e dissolução anódica utilizando a MECQ

Para estudar o processo de deposição mais detalhadamente, foram feitas medidas de transientes de corrente acopladas à MECQ. Nestes experimentos aplicou-se um salto de potencial de $-0,1\text{V}$ (onde nenhuma reação ocorre no eletrodo) até os potenciais de $-0,90$ e $-0,95\text{V}$ durante 10 segundos. Estes potenciais foram escolhidos por serem mais negativos do que o sobrepotencial de nucleação ($E_n = -0,86\text{V}$ a 25°C), porém não são tão afetados pela reação de eletrólise da água, que é mais intensa na medida em que o potencial se torna mais negativo. Além disso, estes potenciais são mais positivos do que $-0,97\text{V}$, que é o potencial padrão para a redução do $\text{Co}(\text{OH})_2$ a Co metálico^{32,40}.

Para a realização destes experimentos utilizou-se uma solução de mesma concentração da solução utilizada nas voltametrias cíclicas, CoSO_4 $0,05\text{M}$ + H_3BO_3 $0,01\text{M}$ + Na_2SO_4 $0,11\text{M}$ em $\text{pH } 5,0$. A Figura 3.5 mostra os cronoamperogramas obtidos para os saltos de potencial de $-0,1\text{V}$ à $-0,90$ e $-0,95\text{V}$ durante 10 segundos, na temperatura de 25°C e o correspondente aumento de massa sobre o eletrodo de Pt . Verifica-se na Figura 3.5B que a massa depositada sobre o eletrodo é maior na deposição feita em potencial mais negativo ($-0,95\text{V}$).

Calculando-se os valores de M/z pelas curvas de carga vs. massa obtidas a partir dos saltos de potencial, foram encontrados os valores de 28,6 e 29,7 g mol^{-1} para as deposições potencioestáticas feitas em -0,90 e -0,95V, respectivamente. Estes valores de M/z encontrados durante todo o intervalo de tempo, em ambos os potenciais, indicam que nas condições experimentais utilizadas, está ocorrendo a deposição direta de íons Co^{2+} a Co metálico envolvendo 2 mols de elétrons, como é descrito pela Equação 3.4 na seção anterior.

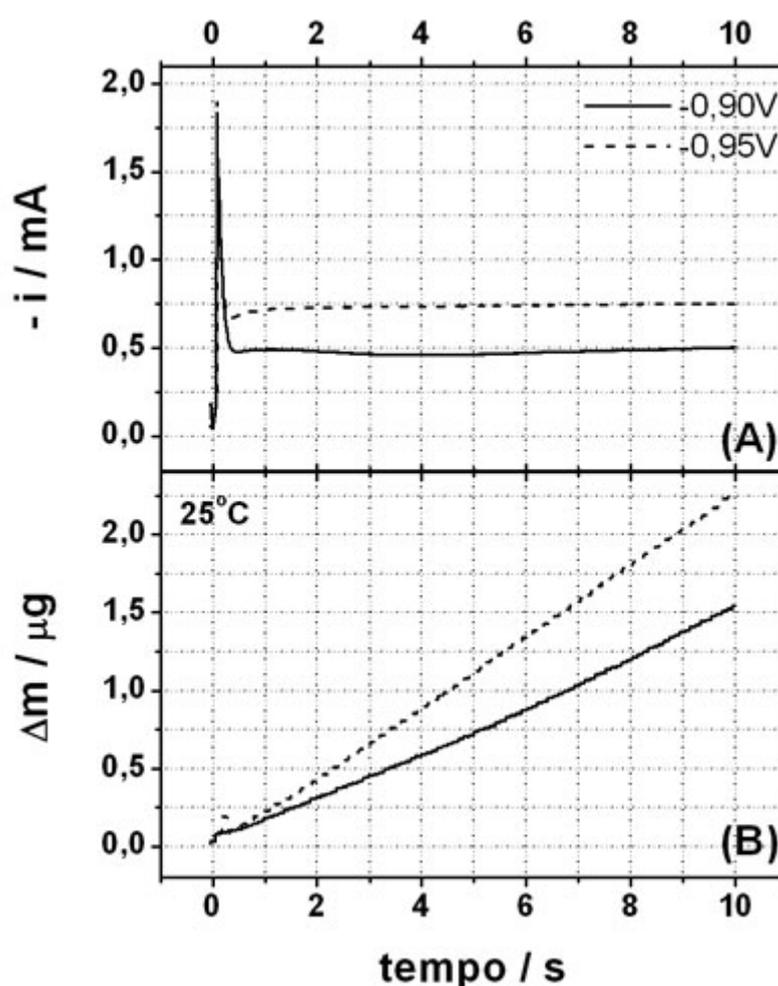


FIGURA 3.5 – (A) Cronoamperogramas obtidos em solução CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M em pH 5,0 a 25°C nos potenciais indicados e (B) a correspondente variação de massa no eletrodo. O salto inicial foi de -0,1V.

Após cada deposição potencioestática, o filme formado foi dissolvido por varredura linear, no intervalo de potenciais de -0,65 a 0,20V, a

uma velocidade de varredura de 20 mV/s, como é mostrado na Figura 3.6. A quantidade de massa dissolvida sobre o eletrodo durante o processo pode ser visualizada na Figura 3.6B. Nota-se que a quantidade de massa depositada sobre o eletrodo de Pt é maior para a deposição feita em -0,95V, como foi observado anteriormente no perfil de variação de massa durante a deposição neste potencial (Figura 3.5).

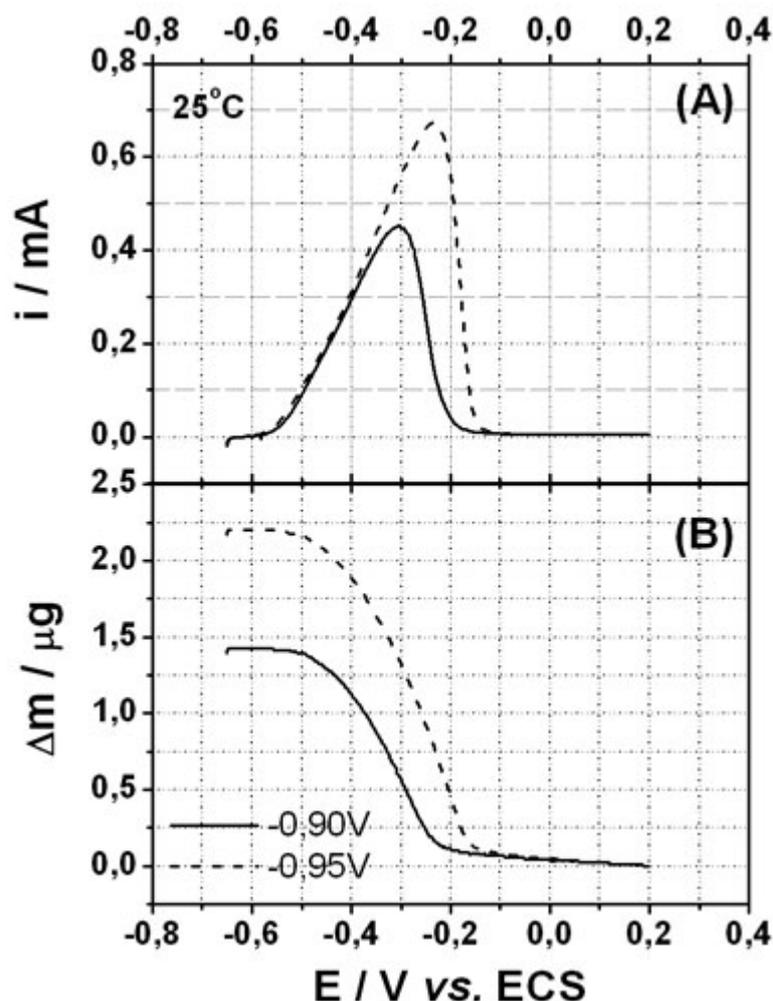


FIGURA 3.6 – (A) Dissolução anódica do Co em sulfato (pH 5,0) a 20 mV/s, após a deposição potencioestática nos potenciais indicados. (B) Quantidade de massa dissolvida no processo.

Pelo coeficiente angular das curvas de variação de massa vs. carga, calculou-se os valores de M/z para dissolução anódica do cobalto obtendo-se valores de 27,9 e 25,2 $g \text{ mol}^{-1}$ durante as varreduras feitas após a deposição

potenciostática a $-0,90$ e $-0,95\text{V}$, respectivamente. Este resultado indica a oxidação de $\text{Co}_{(s)}$ a Co^{2+} em ambos os casos, uma vez que o valor teórico para esta reação é de $29,5 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_{\text{Co}^{2+}}/2e^-$).

Tanto na deposição potenciostática, quanto na subsequente dissolução, não há nenhum indício de que outras espécies tenham sido formadas durante estes processos, tais como $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{CoO}_{(s)}$ ou $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$, pois não foi detectado valores de M/z muito maiores do que $29,5 \text{ g mol}^{-1}$ em nenhuma das condições estudadas. Como visto anteriormente, os valores teóricos para a formação de $\text{Co}(\text{OH})_2$ é de $46,5 \text{ g mol}^{-1}$, enquanto que para a formação dos óxidos CoO e $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$, os valores são $37,4$ e $60,2 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente.

3.3 – Efeito da temperatura sobre o mecanismo de eletrodeposição do Co sobre Pt em meio de sulfato

3.3.1 – Análise mecanística do processo de eletrodeposição potenciodinâmica do cobalto

Para verificar como a temperatura influencia o processo de eletrodeposição de cobalto e como ela afeta o mecanismo de reação do metal foram feitas medidas potenciodinâmicas nas mesmas condições experimentais utilizadas anteriormente, isto é, nas mesmas condições de concentração, composição das soluções e pH. No entanto, a temperatura do banho termostático foi elevada de 25 para $48 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para efeito de comparação, a Figura 3.7A mostra os voltamogramas obtidos para a deposição do cobalto tanto na nova temperatura estudada (48°C), como também na temperatura de 25°C , cujo voltamograma foi discutido na seção 3.1. Na Figura 3.7B são mostradas as correspondentes variações de massa

sobre o eletrodo de Pt. Os experimentos foram feitos em solução de CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M em $\text{pH}=5,1$ e foi utilizada uma velocidade de varredura de 20 mV/s.

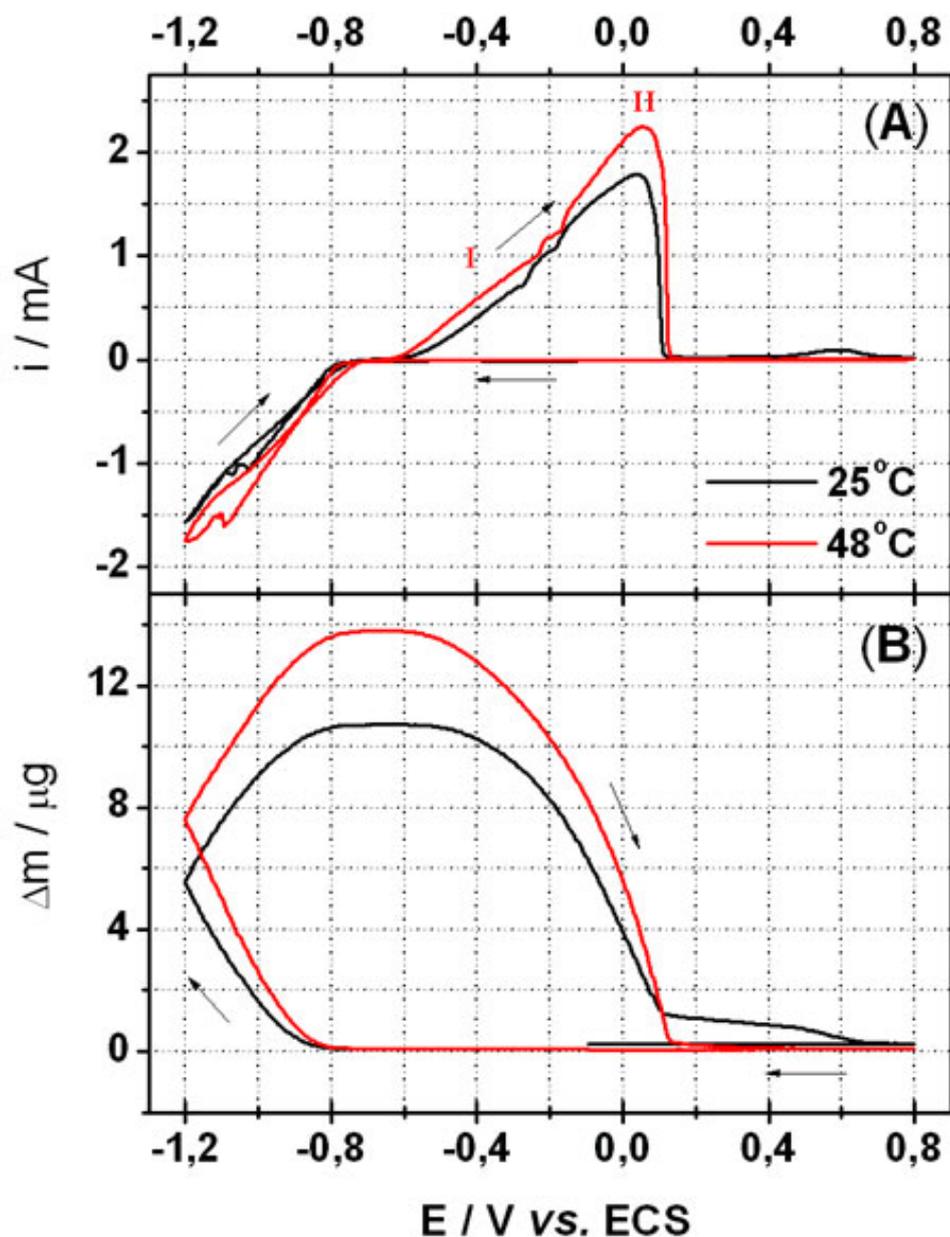


FIGURA 3.7 - (A) Voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição de cobalto sobre Pt em solução de CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M ($\text{pH}=5,1$), a 20 mV/s, nas temperaturas indicadas e as (B) correspondentes variações de massa sobre o eletrodo.

Pode ser observado que o voltamograma obtido a 48°C apresenta um perfil semelhante àquele obtido a 25°C. O início da deposição do cobalto a 48°C, ocorre em -0,71V e o pico de redução do cobalto pode ser observado em -1,09V, seguido por um aumento significativo de corrente, que pode estar associado à reação de descarga de prótons.

Analisando-se o processo de dissolução, na varredura no sentido dos potenciais positivos, observa-se a presença de dois picos de corrente no experimento realizado à 48°C, diferente do que acontece a 25°C, onde se tem o aparecimento de três picos de corrente. Os picos de corrente I e II, como discutido anteriormente, podem estar associados tanto à diferentes fases metálicas do cobalto^{44,47,63,66,67}, quanto à formação de espécies como CoO, CoOOH ou Co₃O₄^{27,68,69}. Já o pico de corrente que ocorre em potenciais mais positivos (pico III na Figura 3.1), que pode estar associado à formação de óxidos de cobalto, não aparece a 48°C. Verifica-se no perfil de variação de massa sobre o eletrodo (Figura 3.7B) que todo material depositado é dissolvido, assim como no experimento realizado a 25°C. No entanto, a 48°C o filme formado é completamente dissolvido ao final do pico II em 0,1V (corrente e massa caem à zero). Já a 25°C, a massa apresenta um decaimento lento entre os potenciais de 0,1 e 0,6V e, somente em 0,6V, o cobalto é dissolvido completamente.

A Figura 3.8 mostra uma ampliação da região onde aparece o início do processo de deposição nos dois voltamogramas. Pode ser observado que o sobrepotencial necessário para o início da deposição do cobalto a 48 °C (-0,71V) é menor do que a 25°C (-0,74V). Este resultado sugere que o aumento da temperatura pode diminuir o sobrepotencial para o início da deposição do metal.

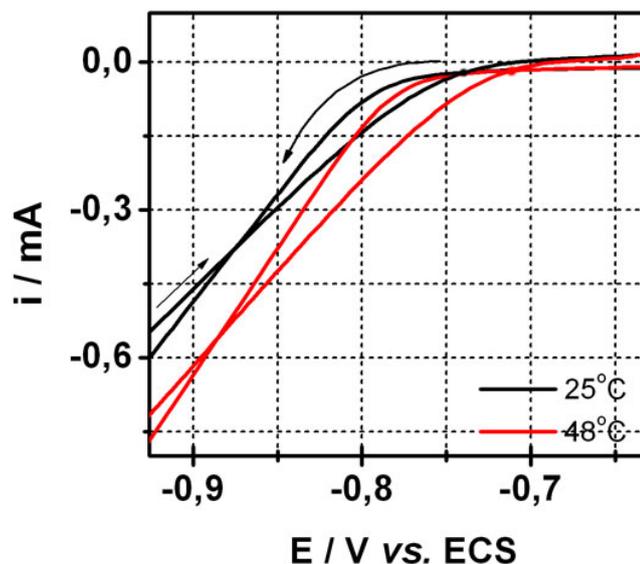


FIGURA 3.8 – Ampliação da região dos voltamogramas apresentados na Figura 3.7 referente ao início do processo de eletrodeposição de Co.

Observando os voltamogramas obtidos, algumas considerações podem ser feitas: (i) o sobrepotencial necessário para o início da deposição do cobalto é menor no experimento realizado a 48°C; (ii) o ombro que aparece durante o pico de corrente de dissolução é mais evidente a 48°C do que a 25°C; (iii) as curvas de variação de massa em função do potencial mostram que a variação de massa sobre o eletrodo é maior a 48°C, do que a 25°C, indicando uma maior massa depositada quando a temperatura aumenta.

Para verificar quais as espécies estão sendo formadas durante a voltametria cíclica na temperatura de 48°C, os valores de M/z aparentes foram calculados, nos intervalos de potencial onde ocorrem a deposição e a dissolução do cobalto, e comparados com os valores obtidos a 25°C.

Como visto anteriormente, somente um único valor de M/z de 31,4 g mol^{-1} foi encontrado a 25°C, durante todo o intervalo de potencial que compreende a varredura direta (-0,8 a -1,2V) e um valor de M/z de 30,7 g mol^{-1} , foi encontrado no intervalo de potencial correspondente à varredura reversa. Isto indica que, nesta temperatura, a eletrodeposição do cobalto está ocorrendo via Equação 3.4 e somente Co metálico foi formado. Entretanto, na eletrodeposição

realizada à 48°C, valores de M/z diferentes foram encontrados durante a varredura direta e reversa, decorrentes dos intervalos de potencial onde a curva de variação de massa vs. carga possui distintos valores de $d\Delta m/dQ$, como pode ser visto na Figura 3.9 e na Tabela 3.2. Nota-se que há três regiões, denotadas pelos segmentos de reta a , b e c (varredura direta), cujos coeficientes angulares, levam aos valores de M/z de 38,1, 32,1 e 28,7 g mol⁻¹, respectivamente. Já as regiões delimitadas pelos segmentos de reta d , e e f (varredura reversa), levam aos respectivos valores de M/z de 25,8, 30,1 e 35,1 g mol⁻¹.

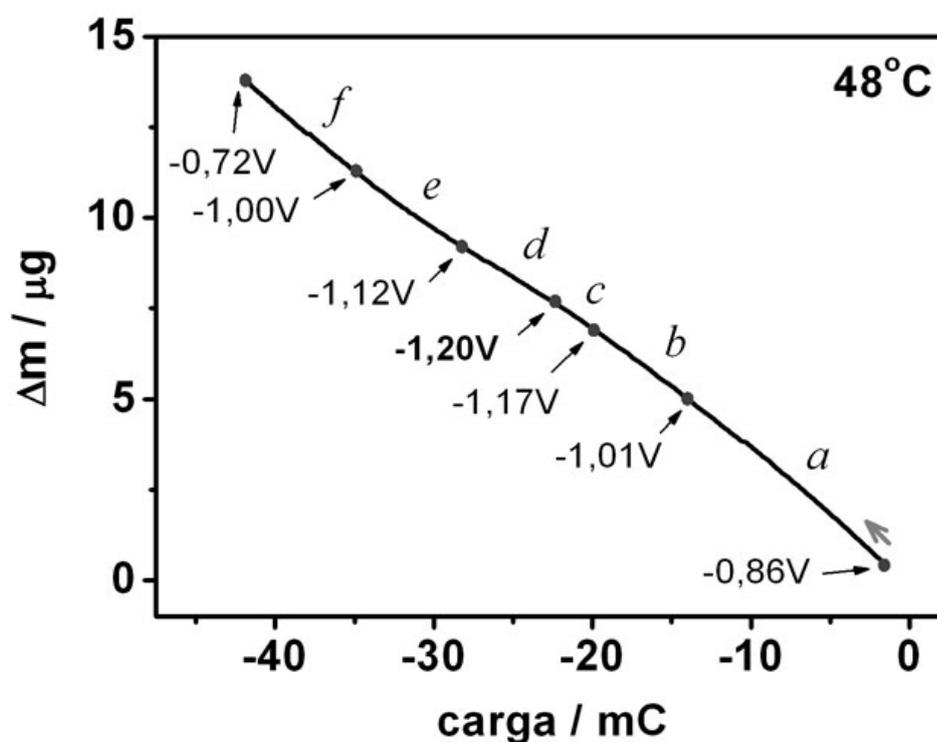


FIGURA 3.9 – Variação de massa em função da carga para a deposição potenciodinâmica do Co em solução de CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M (pH=5,1) a 48°C.

Observa-se na Tabela 3.3 que durante os estágios iniciais da deposição à 48°C, o valor de M/z calculado foi de 38,1 g mol⁻¹. Este valor intermediário encontrado entre os valores teóricos de 29,5 e 46,5 g mol⁻¹ relacionados à Equação 3.4 e à reação global derivada das Equações 3.5 e 3.6,

respectivamente, indicam que a deposição do cobalto está sendo influenciada pela reação de descarga de prótons e que $\text{Co}(\text{OH})_2$ está sendo formado sobre o eletrodo, simultaneamente à reação de redução direta do metal (Equação 3.4). À medida que a deposição avança para potenciais mais negativos, os valores de M/z calculados foram de 32,1 e 28,7 g mol^{-1} , o que sugerem a ocorrência da reação de redução direta de Co^{2+} a $\text{Co}_{(s)}$.

TABELA 3.3 – Valores de M/z aparentes calculados considerando a variação de massa total (Δm) e a carga (ΔQ) para a deposição potenciodinâmica e a dissolução anódica de Co em sulfato (pH 5,1).

Processo	T (°C)	Faixa de potencial (V)	M/z (g mol^{-1})
Deposição	25	-0,80 → -1,20	31,4
		-1,20 → -0,72*	30,7
Deposição	48	(a) -0,86 → -1,01	38,1
		(b) -1,01 → -1,17	32,1
		(c) -1,17 → -1,20	28,7
		(d) -1,20 → -1,12*	25,8
		(e) -1,12 → -1,00*	30,1
		(f) -1,00 → -0,72*	35,1
Dissolução	25	-0,64 → 0,02	28,9
		0,02 → 0,12	39,6
		0,42 → 0,73	61,5
Dissolução	48	-0,64 → 0,06	28,0
		0,06 → 0,16	39,9

*Varredura reversa

O valor de M/z de $28,7 \text{ g mol}^{-1}$ referente ao intervalo de potencial de $-1,17$ a $-1,20\text{V}$ (48°C) durante a varredura direta, também pode ter uma contribuição da reação de redução do Co(OH)_2 formado nos estágios iniciais da eletrodeposição, uma vez que o potencial padrão para redução do Co(OH)_2 a Co metálico é $-0,97\text{V}$ ^{32,40}. Além disso, o valor de M/z teórico para a reação global descrita pela Equação 3.8, que envolve as etapas 3.5, 3.6 e 3.7 é de $14,8 \text{ g mol}^{-1}$, o que pode justificar a queda no valor de M/z de $32,1$ para $28,7 \text{ g mol}^{-1}$, à medida que o potencial se torna mais negativo, pela redução do Co(OH)_2 a $\text{Co}_{(s)}$. Isto fica evidente quando se observa o valor de M/z na varredura reversa, no intervalo de $-1,20$ a $-1,12\text{V}$ (segmento *d*), que é de $25,8 \text{ g mol}^{-1}$, o que sugere que o Co(OH)_2 pode estar se reduzindo a Co metálico. No entanto, nota-se que na medida em que a varredura avança no sentido dos potenciais positivos, a valor de M/z começa a aumentar para $30,1$ e $35,1 \text{ g mol}^{-1}$ (segmentos de reta *e* e *f*), indicando que até o final da deposição ainda se tem quantidades significativas de Co(OH)_2 sendo formada.

Analisando-se o processo de dissolução do metal (varredura reversa), observa-se que a primeira espécie a ser oxidada é o Co metálico, pois o valor de M/z referente ao intervalo de potencial de $-0,64$ a $0,06\text{V}$ é de $28,0 \text{ g mol}^{-1}$. Este intervalo de potencial corresponde ao pico de corrente I do voltamograma obtido à 48°C (Figura 3.7). Já na medida em que a dissolução avança para potenciais mais positivos, no intervalo de potencial de $0,06$ a $0,16\text{V}$ (pico II), valor de M/z de $39,9 \text{ g mol}^{-1}$ sugere a possibilidade de formação de um filme passivo sobre o eletrodo, via formação de $\text{CoO}_{(s)}$ ($M/z_{\text{CoO}} = 37,4 \text{ g mol}^{-1}$), mas que dissolve em solução por um simples processo químico.

Pela análise dos perfis voltamétricos do cobalto, obtidos à 25 e 48°C , observa-se que a temperatura exerce grande influência no mecanismo de eletrodeposição do metal. Os resultados obtidos mostraram que o mecanismo de deposição do cobalto ocorre sem a formação de espécies intermediárias a 25°C . Porém quando a temperatura se eleva, grandes quantidades de Co(OH)_2 são

formadas juntamente com o eletrodepósito de cobalto. Uma parcela do desse hidróxido formado é reduzido a Co metálico na medida em que a eletrodeposição avança para potenciais mais negativos; entretanto, observa-se ao final da varredura catódica, quantidades significativas de hidróxido sobre o eletrodepósito. Já o processo de dissolução anódica do cobalto parece não ser afetado significativamente pela temperatura, uma vez que os resultados indicam processos semelhantes relacionados aos picos de corrente I e II, como a oxidação do $\text{Co}_{(s)}$ a Co^{2+} seguida por uma possível formação de um filme passivo. No entanto, nota-se a ausência do pico de corrente III no experimento realizado a 48°C.

3.3.2 – Análise mecânica do processo de eletrodeposição potencioestática e da dissolução anódica do cobalto

Para verificar como a temperatura influencia o mecanismo de deposição potencioestática do cobalto, foram feitas também medidas de transientes de corrente na temperatura de 48°C. Da mesma forma como foi conduzido o experimento a 25°C, aplicou-se um salto de potencial de -0,1V até os potenciais de -0,90 e -0,95V durante 10 segundos, utilizando solução de CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M (pH 5,0).

A Tabela 3.4 mostra os valores de M/z calculados a partir das curvas de massa vs. carga para as deposições feitas a -0,90 e -0,95V durante 10 segundos, nas temperaturas de 25 e 48°C. Como foi descrito anteriormente, os valores de M/z encontrados para a deposição potencioestática realizada a 25°C, foram de 28,6 e 29,7 g mol^{-1} , nos potenciais de -0,90 e -0,95V, respectivamente. Estes valores de M/z encontrados durante todo o intervalo de tempo, em ambos potenciais, sugerem a ocorrência da reação de deposição direta de íons Co^{2+} a Co metálico, descrito pela Equação 3.4.

TABELA 3.4 – Valores de M/z aparentes calculados considerando a variação de massa total (Δm) e a carga (ΔQ) durante a deposição potencioestática do Co em sulfato (pH 5,0), nos potenciais indicados.

T / °C	E _{dep} / V	Intervalo de tempo / s	M/z (g mol ⁻¹)	% Espécies
25	-0,90	0 a 10	28,6	100% Co _(s)
	-0,95	0 a 10	29,7	100% Co _(s)
48	-0,90	0 a 2	29,2	100% Co _(s)
		2 a 10	49,4	100%Co(OH) ₂
	-0,95	0 a 2	33,1	82%Co _(s) +19%Co(OH) ₂
		2 a 10	44,8	25%Co _(s) +75%Co(OH) ₂

Por outro lado, para as deposições realizadas a 48°C, foram encontrados diferentes valores de M/z durante o intervalo de deposição nos dois potenciais estudados. Os dados na Tabela 3.4 mostram que, nesta temperatura, nos instantes iniciais da deposição (0 a 2 segundos), os valores de M/z encontrados foram de 29,2 e 33,1 g mol⁻¹, para as deposições feitas em -0,90 e -0,95V, respectivamente. Porém, à medida que a deposição avança (intervalo de tempo de 2 a 10 segundos), os valores de M/z encontrados foram de 49,4 e 44,8 g mol⁻¹ para a deposições nos potenciais de -0,90 e -0,95V, respectivamente. Estes valores de M/z condizem com um mecanismo via formação de Co(OH)₂, descrito pelas Equações 3.5 e 3.6, que está ocorrendo simultaneamente à redução direta do cobalto via Equação 3.4. No entanto, a contribuição desta última reação no processo de deposição é pequena, como pode ser observado nas quantidades das espécies formadas nesta temperatura. Na deposição realizada em -0,90V, há praticamente, 100% de Co_(s) no início do processo, porém, ao final do processo de deposição foi encontrado somente Co(OH)₂. Na deposição feita em -0,95V, encontra-se 19% de Co(OH)₂ nos estágios iniciais da

deposição (até cerca de 2 segundos) e 75% de hidróxido formado sobre o eletrodo ao final do processo. Neste caso, os 25% de Co metálico encontrado aos 10 segundos pode ser composto pelo metal reduzido nos estágios iniciais da deposição e pelo Co metálico formado pela própria redução do hidróxido, segundo a Equação 3.7.

Estes resultados podem ser melhor visualizados na Figura 3.10, onde os valores de M/z foram plotados em função do tempo. Para as deposições potencioestáticas realizadas a 25°C, observa-se que tanto para o potencial de -0,90V (Figura 3.10A), quanto para o potencial de -0,95V (Figura 3.10B), os valores de M/z oscilam entre os valores de 27 e 30 g mol^{-1} durante todo o intervalo de deposição, indicando um mecanismo de redução direta de íons Co^{2+} a Co metálico, via Equação 3.4.

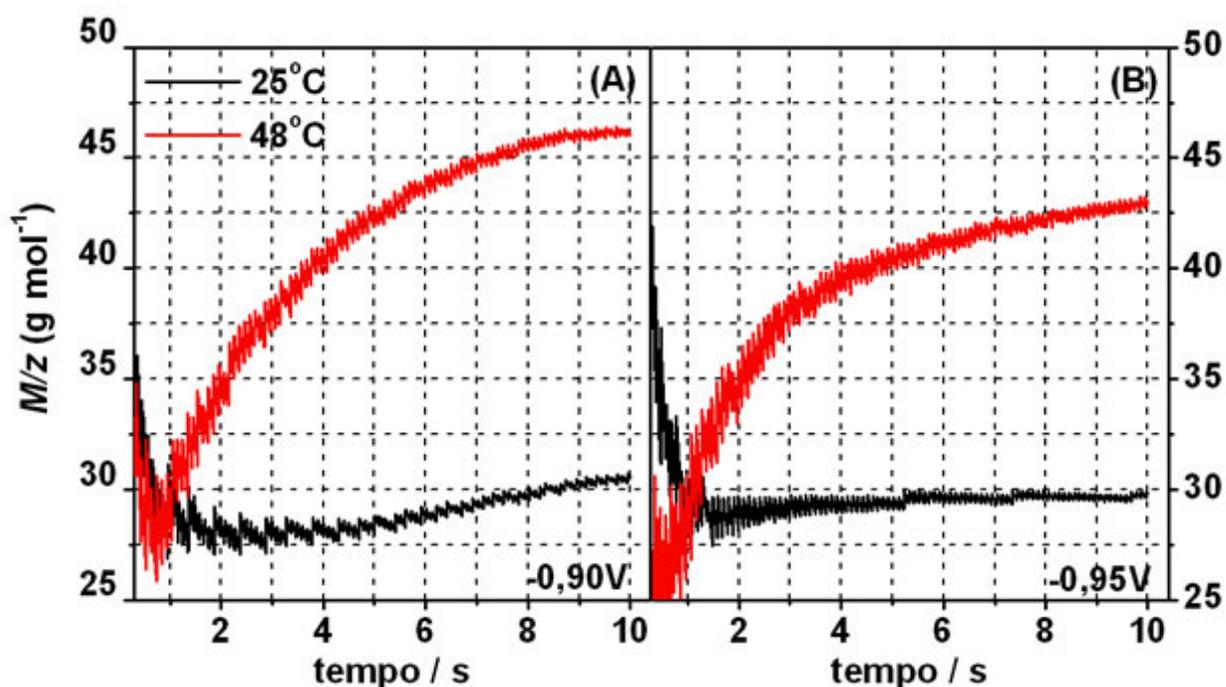


FIGURA 3.10 – Valores de M/z aparentes em função do tempo para as deposições potencioestáticas em -0,90 e -0,95V nas temperaturas indicadas.

Por outro lado, quando a temperatura é elevada a 48°C, observa-se um mecanismo de redução direta de íons Co^{2+} à $\text{Co}_{(s)}$, via Equação 3.4, somente

nos estágios iniciais da deposição. Em tempos mais longos (2 a 10 segundos), os valores de M/z aumentam com o tempo, sugerindo a precipitação de Co(OH)_2 sobre o eletrodo, segundo as Equações 3.5 e 3.6, que levam ao valor de M/z teórico de $46,5 \text{ g mol}^{-1}$. Nota-se também que na deposição feita a $-0,95\text{V}$, os valores de M/z não ultrapassam o valor de 45 g mol^{-1} , ao contrário da deposição realizada a $-0,90\text{V}$. Este comportamento é esperado uma vez que o potencial de $-0,95\text{V}$ está próximo ao potencial padrão de $-0,97\text{V}$ para a redução de Co(OH)_2 a Co metálico. Neste caso, pode-se afirmar que as reações descritas pelas Equações 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7 estão ocorrendo simultaneamente, resultando na formação de Co metálico formado a partir da redução de íons Co^{2+} em solução e também, pela redução parcial do hidróxido formado decorrente da RDH.

Após cada deposição potenciostática, o filme formado foi dissolvido por varredura linear, no intervalo de potenciais de $-0,65$ a $0,20\text{V}$, a uma velocidade de 20 mV/s . Os perfis da corrente em função do potencial e as correspondentes variações de massa sobre o eletrodo é mostrado na Figura 3.11. Pode ser observado que o pico de corrente de dissolução anódica do cobalto é maior quando a temperatura aumenta, para ambos potenciais de deposição, indicando maior massa do metal depositada sobre o eletrodo a 48°C . Além disso, nota-se que o pico de corrente de dissolução é maior quando a deposição é feita em potencial mais negativo. Pode ser observado também que, nos experimentos realizados a 48°C , há a presença de um pequeno pico de corrente ao final das curvas de dissolução. No entanto, a espécie relacionada a este pico não pôde ser identificada com o auxílio da técnica de MECQ, pois corresponde a uma região onde não há variação de massa sobre o eletrodo (Figuras 3.11 C e D) e assim, o valor do M/z referente a este processo não pode ser determinado. Uma hipótese é que este pico de corrente esteja associado à oxidação de Co^{2+} a Co^{3+} no bulk.

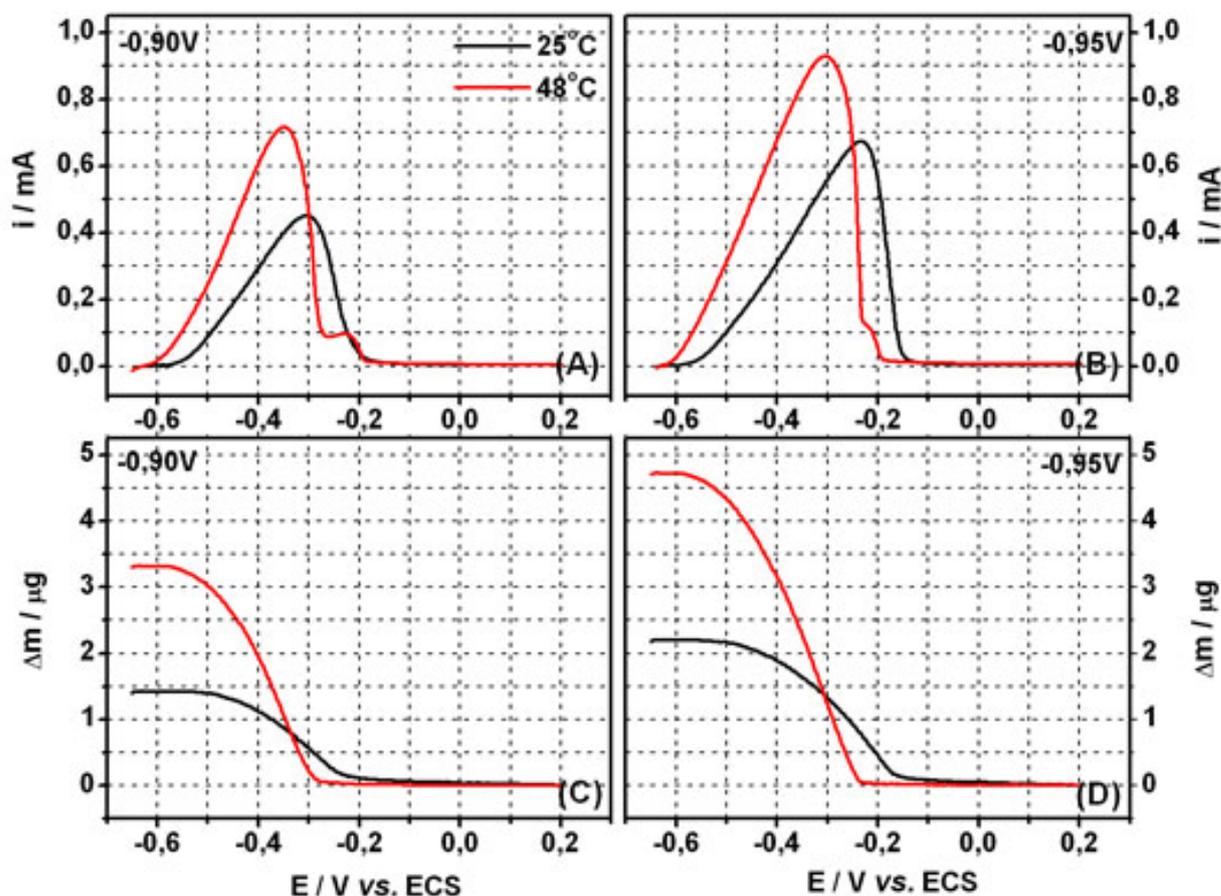


FIGURA 3.11 – Dissolução anódica do Co em sulfato em pH 5,00 após a deposição potencioestática nos potenciais indicados (A) e (B), e a correspondente variação de massa no eletrodo (C) e (D).

Os valores de M/z para dissolução anódica do cobalto em ambas as temperaturas são mostrados na Tabela 3.5. Os valores de M/z de 27,9 e 25,2 g mol^{-1} encontrados nas varreduras lineares realizadas a 25°C, indicam a oxidação direta de $\text{Co}_{(s)}$ a Co^{2+} sem a formação de espécies intermediárias ($M/z_{\text{Co}^{2+}} = 29,5 \text{ g mol}^{-1}$). Por outro lado, os valores de 49,6 e 45,1 g mol^{-1} encontrados nos experimentos realizados a 48°C, podem estar relacionados à formação de óxidos de cobalto decorrentes do processo de passivação do metal.

TABELA 3.5 – Valores de M/z aparentes calculados a partir da curva de massa (Δm) em função da carga (ΔQ) durante a dissolução anódica do Co em sulfato (pH 5,0) após deposição potenciostática nos potenciais indicados.

T / °C	$E_{\text{dep}} / \text{V}$	M/z (g mol ⁻¹)
25	-0,90	27,9
	-0,95	25,2
48	-0,90	49,6
	-0,95	45,1

A análise dos dados de transientes de corrente confirma o comportamento observado nas voltametrias cíclicas: quando a temperatura aumenta de 25 para 48°C, grandes quantidades de Co(OH)₂ são formadas durante a deposição, provenientes da reação de desprendimento de hidrogênio. Dependendo do potencial de redução aplicado, o hidróxido formado, pode ser reduzido parcialmente ou totalmente, à Co metálico. Neste caso, o ácido bórico demonstra uma ineficiência como agente tamponante sobre o processo. Pode-se dizer que a eficiência do tampão utilizado depende sensivelmente da temperatura utilizada, visto que no experimento conduzido a 25°C, não foi detectada a formação de Co(OH)₂ durante a deposição em decorrência do aumento de pH próximo à superfície do eletrodo devido à RDH.

3.3.3 – Cálculo da eficiência do processo de eletrodeposição de Co

Como foi visto na seção 3.1, outras espécies podem se formar sobre os eletrodepósitos de cobalto nas condições experimentais utilizadas (pH ~5,0, alta temperatura), o que invalida um cálculo de eficiência convencional a partir das cargas de dissolução e de deposição obtidas a partir dos voltamogramas

cíclicos. Para efetuar o cálculo da eficiência desta forma seria necessário que o processo de dissolução anódica do cobalto fosse caracterizado somente pela reação de oxidação do $\text{Co}_{(s)}$ a Co^{2+} e, como foi visto anteriormente, outras espécies, tais como $\text{Co}(\text{OH})_2$ e óxidos de cobalto, podem mascarar o cálculo da eficiência real. O primeiro, formado nos experimentos conduzidos em alta temperatura durante a varredura no sentido dos negativos, não é totalmente convertido à Co metálico, permanecendo sobre o eletrodepósito de cobalto ao final da deposição potenciodinâmica. Já o segundo, se forma durante o processo de dissolução anódica do cobalto, independente da temperatura, devido ao próprio comportamento passivo do metal.

Por esta razão, para determinar qual é a eficiência do processo, optou-se por fazer uma análise das curvas de massa experimentais, obtidas com o auxílio da MECQ, e das curvas de massa teóricas calculadas a partir da lei de Faraday. Assim, foi feita uma comparação entre as curvas de massa experimentais, referentes às deposições potencioestáticas, e àquelas que seriam obtidas se houvesse somente Co ou $\text{Co}(\text{OH})_2$ sendo formado durante os experimentos.

A Figura 3.12 mostra a variação de massa experimental e teórica sobre o eletrodo de Pt na temperatura de 25°C , durante a deposição potencioestática em $-0,90\text{V}$ e a posterior dissolução feita por varredura linear. Para efeito de comparação foram calculadas as curvas que seriam obtidas se os seguintes processos ocorressem durante a deposição potencioestática: (—o—) *somente* a eletrodeposição direta do cobalto envolvendo 2 mols de elétrons (Equação 3.4); (—Δ—) *somente* a formação de $\text{Co}(\text{OH})_2$ decorrente da RDH (Equações 3.5 e 3.6).

No experimento realizado a 25°C , observa-se que durante a deposição potencioestática, a curva experimental se sobrepõem à curva teórica correspondente à redução direta de íons Co^{2+} a $\text{Co}_{(s)}$ (Equação 3.4). Durante o processo de dissolução, a curva experimental está bem próxima a curva teórica

correspondente à reação de oxidação direta de Co metálico à Co^{2+} . Estes resultados indicam uma eficiência de praticamente 100% para a deposição em $-0,90\text{V}$, conduzida a 25°C .

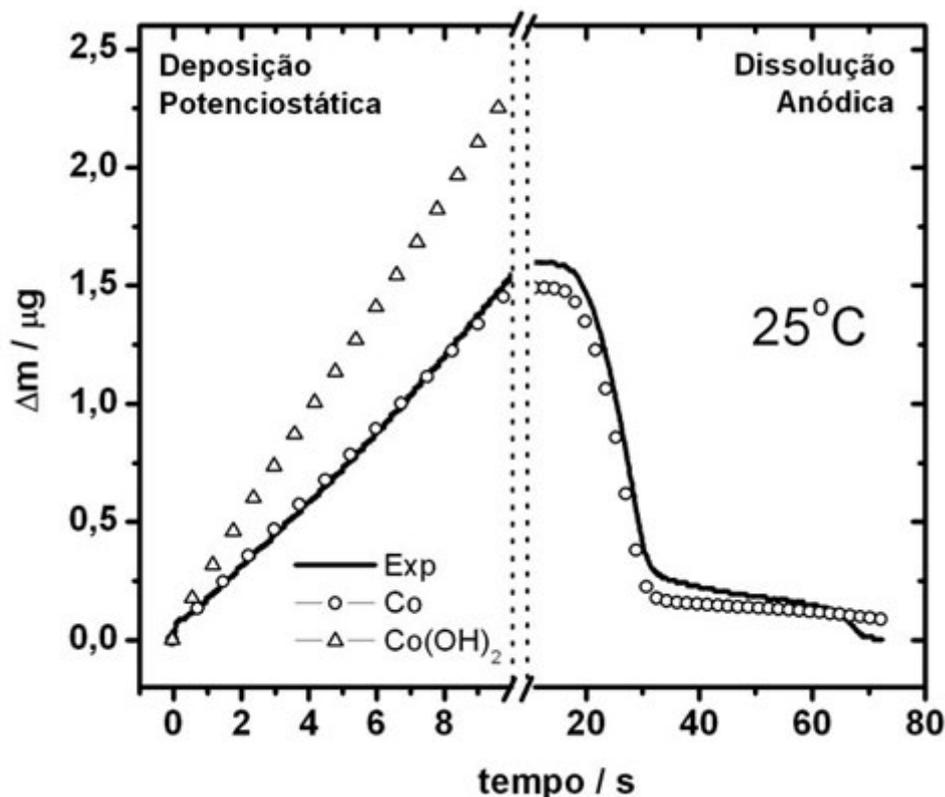


FIGURA 3.12 – Comparação entre a variação de massa experimental e teórica durante a deposição potenciostática a $-0,90\text{V}$ e a posterior dissolução anódica a 25°C .

Na Figura 3.13, observa-se a variação de massa experimental e teórica sobre o eletrodo de Pt, na temperatura de 48°C , durante a deposição potenciostática a $-0,90\text{V}$ e a posterior dissolução anódica. Neste caso, verifica-se que durante a deposição em $-0,90\text{V}$ a 48°C , as curvas experimentais e teórica de formação de Co metálico (Equação 3.4), se sobrepõem somente nos estágios iniciais do processo, no intervalo de tempo de 0 a 2 segundos. A partir deste ponto, as curvas se distanciam e, na medida em que a deposição avança, a curva experimental tende a se aproximar da curva teórica correspondente à formação de $\text{Co}(\text{OH})_2$ devido à RDH (Equações 3.5 e 3.6), se sobrepondo à ela ao final do

processo, aos 10 segundos. Já durante a dissolução, a curva experimental se afasta muito da curva teórica relativa à oxidação direta do Co metálico à Co^{2+} . Este resultado mostra que a eficiência do processo cai drasticamente quando a temperatura é elevada a 48°C , favorecendo a formação de espécies hidroxiladas durante a deposição, em detrimento à reação de redução direta do cobalto.

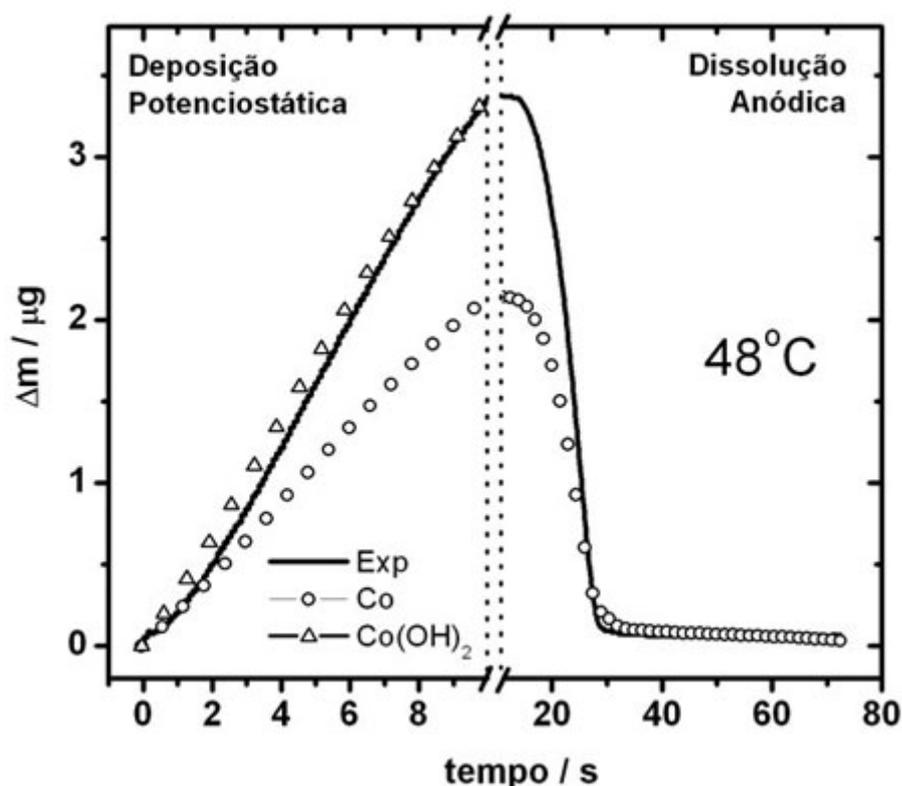


FIGURA 3.13 – Comparação entre a variação de massa experimental e teórica durante a deposição potenciostática a $-0,90\text{V}$ e a posterior dissolução anódica a 48°C .

O mesmo procedimento foi executado para a deposição potenciostática feita em $-0,95\text{V}$. Na figura 3.14, tem-se a variação de massa experimental e curvas referentes às massas teóricas de Co e $\text{Co}(\text{OH})_2$ durante a deposição se somente uma ou outra espécie tivesse sido formada exclusivamente no processo.

Pode ser observado na Figura 3.14 que nos experimentos realizados a 25°C , as curvas experimental e teórica de formação de Co metálico se sobrepõem durante todo intervalo de deposição e também durante a dissolução,

indicando uma eficiência no processo de 100%, assim como foi encontrado na deposição feita em $-0,90\text{V}$, nesta mesma temperatura.

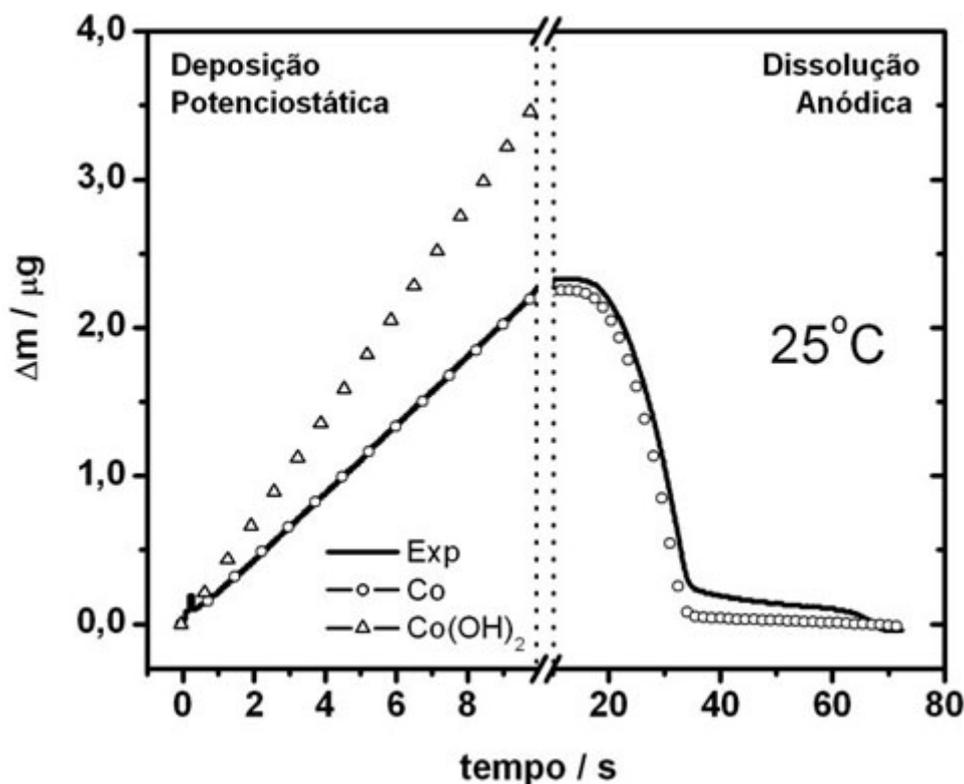


FIGURA 3.14 – Comparação entre a variação de massa experimental e teórica durante a deposição potenciostática a $-0,95\text{V}$ e a posterior dissolução anódica a 25°C .

Uma comparação semelhante entre as curvas experimentais e teóricas de formação de Co e $\text{Co}(\text{OH})_2$ no processo de deposição pode ser visualizada na Figura 3.15, que mostra a deposição potenciostática feita em $-0,95\text{V}$ na temperatura de 48°C e a seguida pela dissolução feita por varredura linear. Nota-se aqui, que as curvas experimental e teórica de formação de Co metálico (Equação 3.4) se sobrepõem nos instantes iniciais da deposição (0 a 2 segundos), da mesma forma que ocorreu para a deposição feita em $-0,90\text{V}$, nesta temperatura. Entretanto, na medida em que a deposição avança, a curva experimental tende a se aproximar da curva teórica relativa à formação de $\text{Co}(\text{OH})_2$ (via Equações 3.5 e 3.6), mas não chega a se sobrepor a ela durante o

intervalo de deposição, como ocorreu à $-0,90\text{V}$ (Figura 3.13). Estes resultados mostram que, na medida em que a deposição potencioestática é feita em potenciais mais negativos, pode ocorrer a redução de $\text{Co}(\text{OH})_2$ a Co metálico^{32,40} segundo a Equação 3.7. Neste caso, os dois mecanismos estão interferindo no processo, um descrito pela Equação 3.4 e outro pela Equação 3.8. Já na curva de dissolução observa-se que a curva experimental se afasta muito da curva que seria obtida se ocorresse somente a oxidação do $\text{Co}_{(s)}$ à Co^{2+} durante o processo. Desta forma, observa-se uma queda na eficiência do processo quando a temperatura é elevada a 48°C .

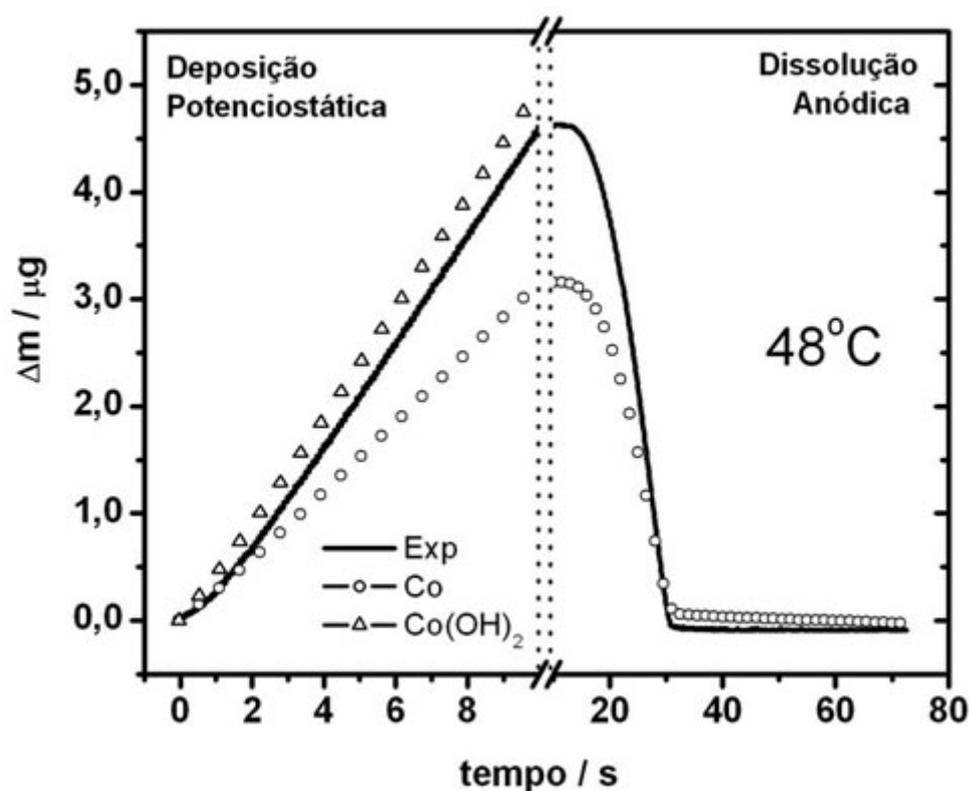


FIGURA 3.15 – Comparação entre a variação de massa experimental e teórica durante a deposição potencioestática a $-0,95\text{V}$ e a posterior dissolução anódica a 48°C .

Estes resultados confirmam os dados obtidos com o auxílio da MECQ. Nos casos onde a eficiência do processo foi de 100%, ou seja, nos experimentos realizados à temperatura de 25°C , os valores de M/z encontrados

indicam somente a redução direta de Co metálico sobre eletrodo de trabalho. Já nos casos onde a eficiência do processo diminui, isto é, nos experimentos realizados à temperatura de 48°C, os valores de M/z indicam um mecanismo de deposição misto, envolvendo tanto a redução direta de íons Co^{2+} à Co metálico, quanto a precipitação de $\text{Co}(\text{OH})_2$ sobre o eletrodo decorrente da RDH. Nestes casos, a quantidade de $\text{Co}(\text{OH})_2$ formado, encontrada ao final da deposição potencioestática foram de 100 e 75%, para as deposições feitas em -0,90 e -0,95V, respectivamente (Tabela 3.3).

Como verificado anteriormente, estes resultados também mostram uma possível ineficiência do tampão utilizado (H_3BO_3) quando a temperatura é elevada, uma vez que o esperado era que o ácido bórico inibisse o aumento do pH próximo à superfície do cátodo, evitando assim a precipitação de hidróxido de cobalto. O que foi verificado é que apenas a 25°C, seu efeito tamponante parece estar contribuindo de forma eficiente, evitando o aumento no valor do pH local. Logo, sua eficiência parece sofrer uma dependência da temperatura. Neste sentido, para entender melhor os fatores que estão levando à formação de espécies hidroxiladas no processo de eletrodeposição em meio tamponado, deve ser realizado um estudo mais detalhado acerca do mecanismo de ação do ácido bórico.

3.4 – Verificação da hipótese de degradação do ácido bórico com o aumento da temperatura

Para verificar se o ácido bórico está se degradando em altas temperaturas, uma nova série de experimentos foi executada, utilizando as mesmas condições experimentais dos experimentos anteriores. Para isso, preparou-se uma nova solução de CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,11M (pH 5,1), que foi a mesma concentração das soluções utilizadas nos

experimentos anteriores. Após a obtenção dos perfis voltamétricos e dos transientes de corrente a 48°C, o sistema foi resfriado novamente à temperatura de 25°C e as medidas foram repetidas. A partir dos resultados obtidos, foram calculados os valores de M/z a fim de identificar as espécies formadas durante os processos.

A Tabela 3.6 mostra os valores de M/z obtidos durante a eletrodeposição potenciodinâmica do cobalto, considerando a variação de massa total (Δm) no eletrodo e a carga (ΔQ), nos intervalos de potenciais de -0,80 a -1,20V (varredura direta) e de -1,20 a -0,71V (varredura reversa). Nota-se que os resultados aqui obtidos foram similares àqueles obtidos nos voltamogramas cíclicos discutidos na Seção 3.1. No experimento conduzido à temperatura de 25°C, somente Co metálico foi formado sobre o eletrodo tanto na varredura direta ($M/z = 31,6 \text{ g mol}^{-1}$), quanto na varredura reversa ($M/z = 30,7 \text{ g mol}^{-1}$), pois os valores de M/z experimentais são muito próximos do valor teórico para a reação de redução direta do cobalto ($M/z = 29,5 \text{ g mol}^{-1}$). Já no voltamograma obtido à temperatura de 48°C, os valores de M/z encontrados sugerem a formação de Co(OH)_2 nos estágios iniciais da eletrodeposição ($M/z = 43,4 \text{ g mol}^{-1}$) e no final da deposição ($M/z = 36,5 \text{ g mol}^{-1}$ na varredura reversa), ocorrendo simultaneamente à formação de Co metálico. Neste caso, os valores de M/z experimentais estão entre os $29,5 \text{ g mol}^{-1}$ teóricos para a deposição direta do metal e os $46,5 \text{ g mol}^{-1}$ teóricos para um mecanismo de reação envolvendo a formação de hidróxido devido à RDH, indicando uma contribuição mista dos dois mecanismos no processo.

Após a execução do experimento à 48°C, o sistema foi resfriado à temperatura de 25°C e um novo voltamograma foi obtido juntamente com o correspondente perfil de massa. Calculando o valor de M/z durante a eletrodeposição do cobalto nos intervalos de potenciais de -0,80 a -1,20V e de -1,20 a -0,72V, obteve-se os valores de 28,6 e 28,7 g mol^{-1} (Tabela 3.6),

indicando que após o resfriamento, somente Co metálico foi depositado sobre o eletrodo de Pt, sem a formação de espécies hidroxiladas.

TABELA 3.6 – Valores de M/z aparentes calculados considerando a variação de massa total (Δm) e a carga (ΔQ) para a deposição potenciodinâmica e a dissolução anódica de Co em sulfato (pH 5,1).

T / °C	Faixa de potencial / V	M/z (g mol ⁻¹)
25	-0,80 → -1,20	31,6
	-1,20 → -0,71*	30,7
48	-0,80 → -0,98	43,4
	-0,98 → -1,20	32,0
	-1,20 → -1,02*	29,5
	-1,02 → -0,73*	36,5
25**	-0,80 → -1,20	28,6
	-1,20 → -0,72*	28,7

*Varredura reversa **Após resfriamento do sistema.

Os valores de M/z também foram calculados para os transientes de corrente obtidos após os saltos de potencial de -0,1V até os potenciais de -0,90 e -0,95V. A Tabela 3.7 mostra estes valores obtidos nos experimentos efetuados às temperaturas de 25 e 48°C, nos intervalos de tempo indicados. Aqui, os resultados também repetem o mesmo comportamento observado anteriormente nas deposições potencioestáticas discutidas na Seção 3.3.2. À temperatura de 25°C, ocorreu somente a redução direta de cobalto envolvendo 2 mols de elétrons, $M/z = 27,3$ g mol⁻¹ (-0,90V) e $M/z = 28,5$ g mol⁻¹ (-0,95V). Nas deposições feitas a 48°C, houve indício de formação simultânea de Co(OH)₂, junto com o eletrodepósito de Co metálico, uma vez que os valores de M/z

encontrados foram de $43,9 \text{ g mol}^{-1}$ ($-0,90\text{V}$) e de $44,2 \text{ g mol}^{-1}$ ($-0,95\text{V}$). Calculando a quantidade de hidróxido formada após os 10 segundos de deposição nesta temperatura, chegou-se aos valores de 84 e 86% de Co(OH)_2 para as deposições em $-0,90$ e $-0,95\text{V}$, respectivamente.

TABELA 3.7 – Valores de M/z calculados a durante a deposição potencioestática em sulfato ($\text{pH}=5,1$) nos potenciais indicados.

$E_{\text{dep}} / \text{V}$	$T / ^\circ\text{C}$	Intervalo de tempo / s	$M/z (\text{g mol}^{-1})$	% Espécies
-0,90	25	0 a 10	27,3	100% $\text{Co}_{(\text{s})}$
	48	0 a 2	31,8	88% $\text{Co}_{(\text{s})}$ +12% Co(OH)_2
		2 a 10	43,9	16% $\text{Co}_{(\text{s})}$ +84% Co(OH)_2
	25*	0 a 10	29,4	100% $\text{Co}_{(\text{s})}$
-0,95	25	0 a 10	28,5	100% $\text{Co}_{(\text{s})}$
	48	0 a 2	29,6	100% $\text{Co}_{(\text{s})}$
		2 a 10	44,2	14% $\text{Co}_{(\text{s})}$ +86% Co(OH)_2
	25*	0 a 10	30,6	100% $\text{Co}_{(\text{s})}$

*Após resfriamento do sistema.

Após a execução dos experimentos à 48°C , resfriou-se o sistema e os saltos potencioestáticos foram repetidos. Os valores de M/z encontrados para as deposições em $-0,90$ e $-0,95\text{V}$ foram de $29,4$ e $30,6 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente, indicando apenas a presença de Co metálico no eletrodepósito, formado pela redução direta de íons Co^{2+} a $\text{Co}_{(\text{s})}$ (Equação 3.4).

Tanto os dados de voltametria cíclica quanto os de transiente de corrente mostram que, quando o sistema é resfriado, não há formação de Co(OH)_2 sobre o eletrodo de trabalho, invalidando a hipótese de degradação do ácido bórico quando a temperatura aumenta. Se houvesse uma degradação do

tampão, seria esperado valores de M/z maiores neste caso, que indicassem a formação de hidróxido mesmo após a redução da temperatura à 25°C, uma vez que a ação tamponante do aditivo estaria comprometida com o aumento da temperatura.

3.5 – Efeito da concentração de íons Co^{2+} e do H_3BO_3 sobre o mecanismo de eletrodeposição do cobalto sobre Pt

Para verificar se a concentração das espécies no eletrólito tem efeito sobre o mecanismo de eletrodeposição do cobalto além da temperatura, executou-se uma nova série de saltos potencioestáticos em soluções nas quais a proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3$ foi alterada. Na série de experimentos anteriores utilizou-se uma solução cuja proporção entre os íons Co(II) e o ácido bórico foi de 5:1. Para a série de experimentos seguintes, preparou-se outras soluções onde as proporções entre estas espécies foram de 1:1, 1:3 e 5:3. Abaixo, tem-se a composição das soluções e as concentrações utilizadas:

Concentração da solução	pH	$\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3$
CoSO_4 0,01M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,17M	5,5	1:1
CoSO_4 0,01M + H_3BO_3 0,03M + Na_2SO_4 0,13M	5,3	1:3
CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,03M + Na_2SO_4 0,07M	4,9	5:3

A partir dos transientes de corrente e das curvas de dissolução anódica obtidos em cada eletrólito, juntamente com os dados de variação de massa, determinou-se os valores de M/z em cada experimento. Os resultados encontrados em cada caso serão discutidos nos tópicos seguintes.

3.5.1 – Estudo do mecanismo de deposição do cobalto – proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 1:1$

A Tabela 3.7 mostra os valores de M/z calculados para a deposição potencioestática sobre Pt nos potenciais de -0,90 e -0,95V, durante 10 segundos, em solução de CoSO_4 0,01M + H_3BO_3 0,01M + Na_2SO_4 0,17M (pH=5,5) nas temperaturas de 25 e 48°C. O potencial inicial foi de -0,1V.

A partir das curvas de carga vs. massa obtidas durante a deposição, foram determinados os valores de M/z nas duas temperaturas. Estes resultados estão sumarizados na Tabela 3.8. Os dados mostram que durante a deposição nos potenciais indicados, não foi verificada a formação de espécies hidroxiladas durante todo o intervalo de tempo, nas duas temperaturas estudadas. Tanto a 25 quanto a 48°C, os valores de M/z estão próximos aos 29,5 g mol^{-1} teóricos, correspondentes à reação de redução direta de íons Co^{2+} a Co metálico envolvendo 2 mols de elétrons descrita pela Equação 3.4.

TABELA 3.8 – Valores de M/z calculados durante a deposição potencioestática do Co em sulfato (pH=5,5) na proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3$ de 1:1.

T / °C	$E_{\text{dep}} / \text{V}^*$	Intervalo de tempo / s	M/z (g mol^{-1})	% Espécies
25	-0,90	0 a 10	30,9	100% $\text{Co}_{(\text{s})}$
	-0,95	0 a 10	27,9	100% $\text{Co}_{(\text{s})}$
48	-0,90	0 a 10	30,1	100% $\text{Co}_{(\text{s})}$
	-0,95	0 a 10	28,4	100% $\text{Co}_{(\text{s})}$

*O potencial inicial foi de -0,1V.

Após cada deposição potencioestática, o filme formado foi dissolvido por varredura linear, no intervalo de potencial de -0,65 a 0,2V, como pode ser observado na Figura 3.16. As Figuras 3.16 (A) e (B) mostram o pico de

corrente de dissolução anódica do cobalto após a deposição nos potenciais de -0,90 e -0,95V e nas temperaturas de 25 e 48°C. Nas Figuras 3.16 (C) e (D) são mostrados a quantidade de massa dissolvida em cada caso. Observa-se nesta figura, que o aumento de temperatura provoca um pequeno aumento no pico de corrente, tanto para o filme depositado à -0,90V quanto à -0,95V, o que resulta em uma maior quantidade de massa depositada sobre o eletrodo a 48°C. Além disso, nota-se também a presença de um único pico de corrente de dissolução, sem a presença de ombros ou pequenos picos de corrente associados a este processo, o que sugere que não há formação de outras espécies durante a dissolução do cobalto metálico.

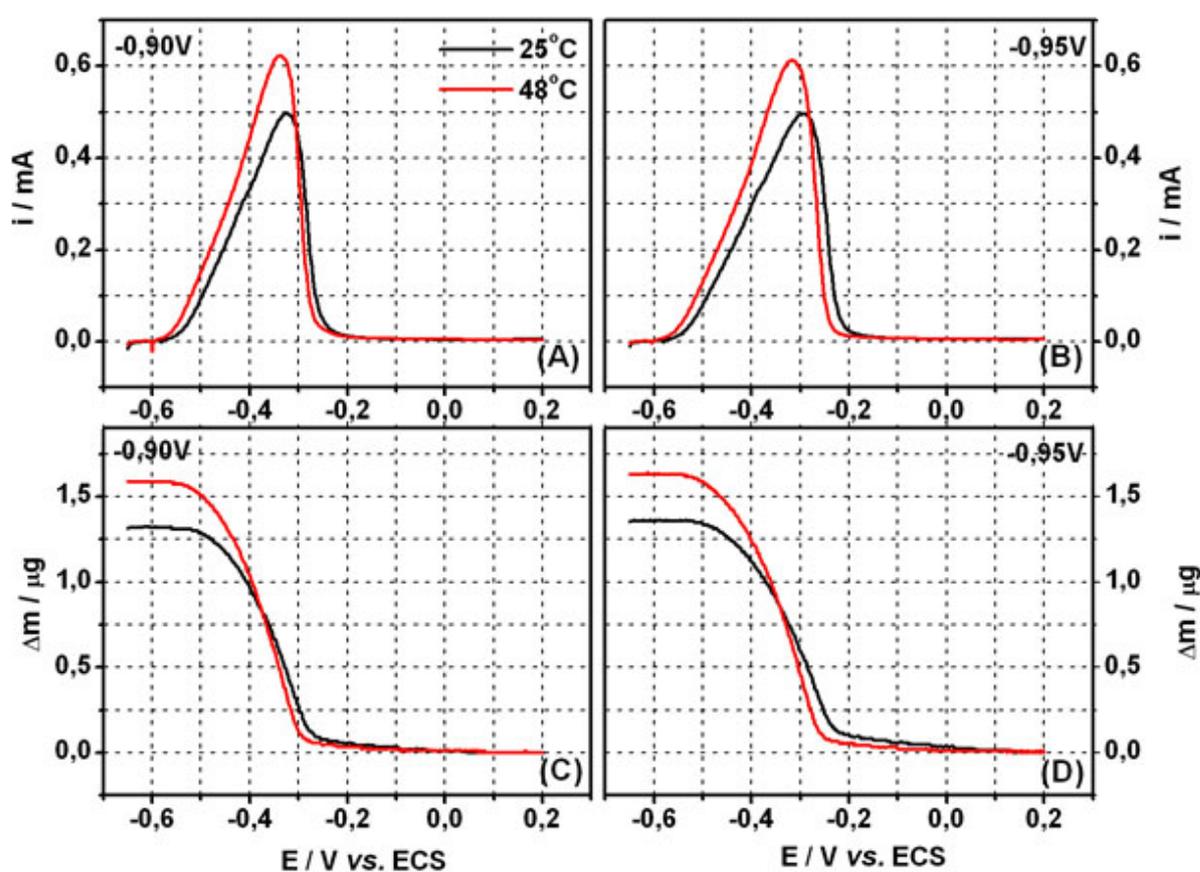


FIGURA 3.16 – Dissolução anódica do Co em sulfato em pH 5,5 após a deposição nos potenciais indicados (A) e (B) e as correspondentes variações de massa no eletrodo (C) e (D). Proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 1:1$.

Como pode ser visto na Tabela 3.9, os valores de M/z encontrados durante a dissolução anódica feita após cada deposição potencioestática indicam um mecanismo de oxidação direta do $\text{Co}_{(s)}$ a íons Co^{2+} (M/z teórico = 29,5 g mol⁻¹) para esta solução nas duas temperaturas estudadas. Aqui, não houve indício de formação de espécies intermediárias.

TABELA 3.9 – Valores de M/z calculados durante a dissolução anódica do Co em sulfato (pH 5,5) após deposição potencioestática durante 10 segundos nos potenciais indicados. Proporção CoSO_4 : $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 1:1$.

T / °C	$E_{\text{dep}} / \text{V}$	M/z (g mol ⁻¹)
25	-0,90	30,3
	-0,95	27,0
48	-0,90	31,5
	-0,95	28,3

Neste caso, onde a proporção de CoSO_4 : H_3BO_3 é de 1:1, não foi verificada a formação de $\text{Co}(\text{OH})_2$ quando a temperatura aumenta de 25 para 48°C durante a deposição potencioestática, ao contrário do caso visto anteriormente, onde a concentração do sal de cobalto era 5 vezes maior e grandes quantidades de hidróxido de cobalto foram encontradas ao final da deposição potencioestática a 48°C (Seção 3.3). Estes resultados indicam que, além da temperatura, a concentração de cobalto também exerce influência sobre o mecanismo de deposição e é determinante para a formação de hidróxido, caso contrário, haveria a formação de $\text{Co}(\text{OH})_2$ à 48°C neste caso, onde a proporção de Co^{2+} e do aditivo é de 1:1, da mesma forma como visto anteriormente, onde a proporção entre essas espécies era de 5:1.

3.5.2 – Estudo do mecanismo de deposição do cobalto – proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 1:3$

Os valores de M/z também foram determinados para a deposição potencioestática feita em solução onde a proporção de $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3$ era de 1:3, ou seja, a quantidade de aditivo é maior do que a quantidade do sal de cobalto, diferentemente dos dois casos anteriores.

A Tabela 3.10 mostra os valores de M/z determinados para a deposição potencioestática em solução de CoSO_4 0,01M + H_3BO_3 0,03M + Na_2SO_4 0,13M em pH=5,3 nos potenciais de -0,90 e -0,95V e nas temperaturas de 25 e 48°C, durante 10 segundos. Neste caso, observa-se que os valores de M/z experimentais calculados estão próximos dos $29,5 \text{ g mol}^{-1}$ teóricos para a reação de redução direta do cobalto (Equação 3.4). Não há indícios de formação de outras espécies, independente da temperatura estudada. O eletrodeposição formado sobre a Pt contém apenas Co metálico, em ambas as temperaturas.

TABELA 3.10 – Valores de M/z calculados durante a deposição potencioestática do Co em sulfato (pH=5,3) na proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3$ de 1:3.

T / °C	$E_{\text{dep}} / \text{V}^*$	Intervalo de tempo / s	M/z (g mol^{-1})	% Espécies
25	-0,90	0 a 10	30,6	99% $\text{Co}_{(\text{s})}$ + 1% $\text{Co}(\text{OH})_2$
	-0,95	0 a 10	29,4	100% $\text{Co}_{(\text{s})}$
48	-0,90	0 a 10	31,6	91% $\text{Co}_{(\text{s})}$ + 9% $\text{Co}(\text{OH})_2$
	-0,95	0 a 10	29,8	100% $\text{Co}_{(\text{s})}$

*O potencial inicial foi de -0,1V.

Após cada deposição feita nos potenciais de -0,90 e -0,95V, o filme formado foi dissolvido por varredura linear, no intervalo de potencial de -0,65 a 0,2V. Na Figura 3.17 observam-se os picos de corrente de dissolução do cobalto

obtido após cada salto de potencial e a quantidade de massa dissolvida durante a varredura anódica. Da mesma forma que nos casos anteriores, onde a proporção dos íons Co^{2+} para o ácido bórico era de 5:1 e 1:1, observa-se que o pico de corrente de dissolução aumenta quando a temperatura varia de 25°C para 48°C em ambos os potenciais investigados, indicando um favorecimento na deposição com o aumento da temperatura. Este aumento no pico de corrente é acompanhado por uma maior quantidade de massa depositada sobre o eletrodo de Pt, como pode ser observado no perfil de massa dissolvida durante a varredura no sentido dos potenciais positivos, na Figura 3.17 (C) e (D).

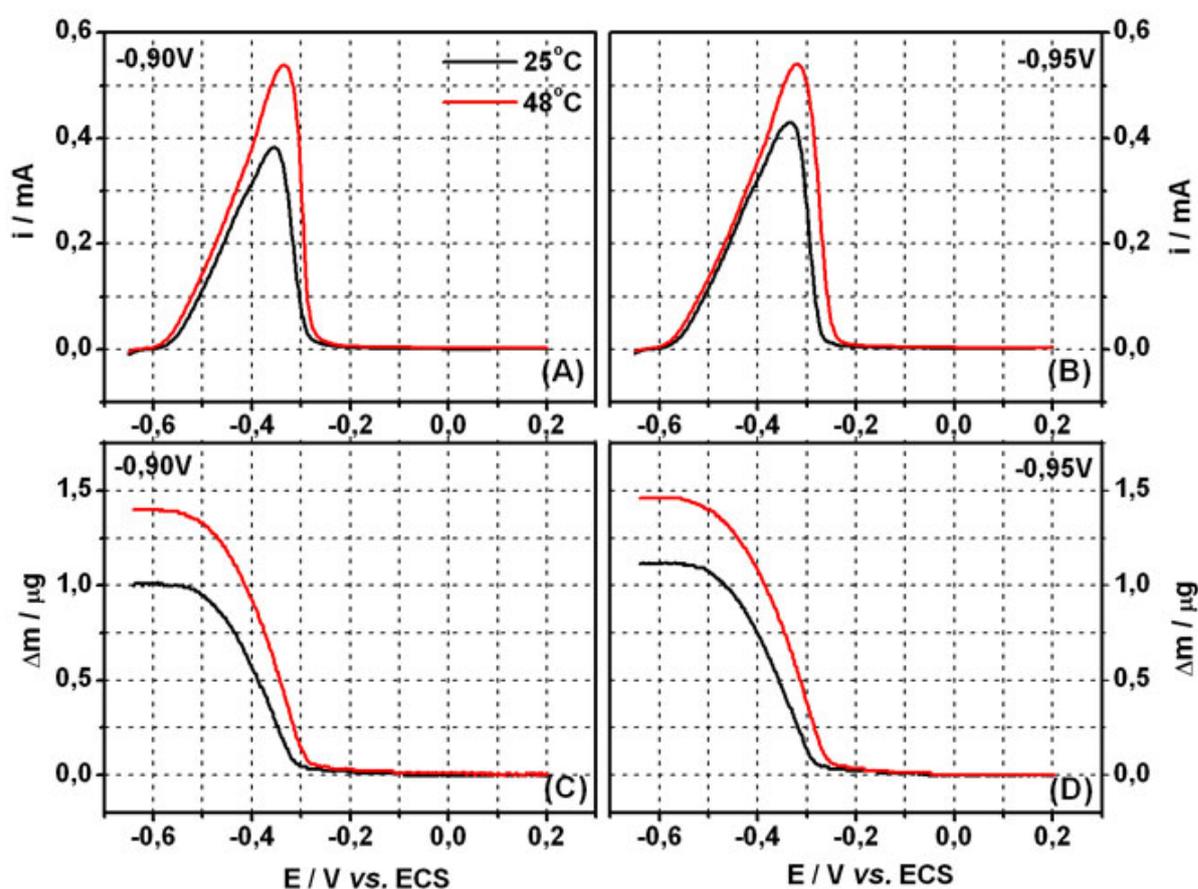


FIGURA 3.17 – Dissolução anódica do Co em sulfato em pH 5,3 após a deposição nos potenciais indicados (A) e (B), e as correspondentes variações de massa no eletrodo (C) e (D). Proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 1:3$.

Os valores de M/z calculados a partir das curvas de carga *vs.* massa, durante o processo de dissolução anódica efetuada após cada deposição potencioestática pode ser visto na Tabela 3.11. Os valores de M/z experimentais estão próximos aos $29,5 \text{ g mol}^{-1}$ que indicam o mecanismo de oxidação direta de Co metálico a íons Co^{2+} . Mesmo com o aumento da temperatura, não há indícios de formação de outras espécies sobre o eletrodepósito de cobalto neste caso.

TABELA 3.11 – Valores de M/z calculados durante a dissolução anódica do Co em sulfato (pH 5,3) após deposição potencioestática durante 10 segundos nos potenciais indicados. Proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 1:3$.

$T / ^\circ\text{C}$	$E_{\text{dep}} / \text{V}$	$M/z \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$
25	-0,90	32,9
	-0,95	29,6
48	-0,90	30,7
	-0,95	27,0

Neste caso onde a proporção de íons Co^{2+} no eletrólito é de 1:3 em relação ao ácido bórico, a temperatura parece não afetar a eficiência do tampão, assim como observado nos experimentos onde a proporção entre os mesmos era de 1:1. Os resultados sugerem que o ácido bórico está evitando o aumento de pH próximo à superfície do cátodo, inibindo a formação de espécies hidroxiladas. Por esta razão, somente Co metálico está sendo formado sobre o eletrodo.

3.5.3 – Estudo do mecanismo de deposição do cobalto – proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 5:3$

Os experimentos potenciostáticos também foram conduzidos em solução de CoSO_4 0,05M + H_3BO_3 0,03M + Na_2SO_4 0,07M (pH 4,9), cuja proporção de íons Co^{2+} para o ácido bórico é de 5:3. Nestes experimentos, foram aplicados saltos de potencial de -0,1V até os potenciais de -0,90 e -0,95V durante 10 segundos e os valores de M/z durante este intervalo de tempo foram determinados. Os valores de M/z obtidos nas deposições efetuadas a 25 e 48°C são mostrados na Tabela 3.12.

Os resultados mostram que a deposição de cobalto segue um mecanismo de redução direta do metal, via Equação 3.4, nas deposições potenciostáticas executadas a 25°C. Os valores de M/z encontrados neste caso estão próximos ao valor teórico para este mecanismo, que é de $29,5 \text{ g mol}^{-1}$.

TABELA 3.12 – Valores de M/z calculados durante a deposição potenciostática do Co em sulfato (pH=4,9) na proporção CoSO_4 : H_3BO_3 de 5:3.

T / °C	E_{dep} / V	Intervalo de tempo / s	M/z (g mol⁻¹)	% Espécies
25	-0,90	0 a 10	29,8	100% Co _(s)
	-0,95	0 a 10	30,8	100% Co _(s)
48	-0,90	0 a 2	28,4	100% Co _(s)
		2 a 10	40,6	34%Co _(s) +66%Co(OH) ₂
	-0,95	0 a 2	30,1	100% Co _(s)
		2 a 10	39,0	45%Co _(s) +55%Co(OH) ₂

Por outro lado, para a deposição realizada a 48°C, diferentes valores de M/z foram encontrados durante o intervalo de deposição em ambos os potenciais estudados. Nos instantes iniciais da deposição nesta temperatura, os valores de M/z encontrados foram de 29,8 e 30,8 g mol^{-1} , para as deposições em -0,90 e -0,95V, respectivamente. Isto sugere um mecanismo de redução direta

do metal via Equação 3.4. No entanto, à medida que a deposição avança, os valores de M/z aumentam, indicando a formação de outra espécie sobre o eletrodepósito. Os valores de M/z experimentais calculados no intervalo de 2 a 10 segundos foram de 40,6 e 39,0 g mol⁻¹, para as deposições feitas nos potenciais de -0,90 e -0,95V, respectivamente. Estes valores são intermediários entre o mecanismo de redução direta do cobalto envolvendo 2 mols de elétrons e o mecanismo que envolve a formação de Co(OH)₂ decorrente da reação de desprendimento de hidrogênio, cujo valor de M/z teórico aparente é de 46,5 g mol⁻¹. Este resultado mostra que há uma contribuição mista desses dois mecanismos durante a deposição nesta temperatura. A quantidade de Co(OH)₂ que se formou junto com o Co metálico foi calculada ao final do processo, chegando-se à 66% de hidróxido de cobalto para a deposição feita em -0,90V e 55% para a deposição em -0,95V. Nota-se que a quantidade de Co(OH)₂ encontrada ao final da deposição é menor quando a deposição é feita em potencial mais negativo, indicando uma possível influência da reação de redução do hidróxido à Co metálico que ocorre em potenciais mais negativos do que -0,97V (potencial padrão)⁴⁰.

A Figura 3.18 mostra as curvas de dissolução anódica obtidas após cada deposição potenciostática e os perfis de massa correspondentes. Pode ser observado que o pico de corrente de dissolução é maior à 48°C. A quantidade de massa dissolvida nesta temperatura também é maior, como se observa na Figura 3.18 (C) e (D). Este comportamento parece ser comum nos quatro casos estudados, onde diferentes proporções entre as espécies no eletrólito foram utilizadas. Isto condiz com os resultados observados em outros trabalhos^{43,47}, onde os autores afirmam que a temperatura tem efeito importante no processo de deposição e dissolução do cobalto. Pradhan *et al.*⁴³ verificou que altas temperaturas diminuem o consumo de energia e que a temperatura ótima para a eletrodeposição do cobalto é de 60°C em soluções ácidas de sulfato. Em outro trabalho, Elsherief⁴⁷ afirma que o aumento na temperatura do eletrólito melhora

a reação de deposição do cobalto, porém a RDH é mais intensa também neste caso. O autor⁴⁷ também propõe que o aumento na temperatura afeta muito mais a deposição deste metal em sulfato do que o efeito da concentração de íons Co^{2+} no eletrólito.

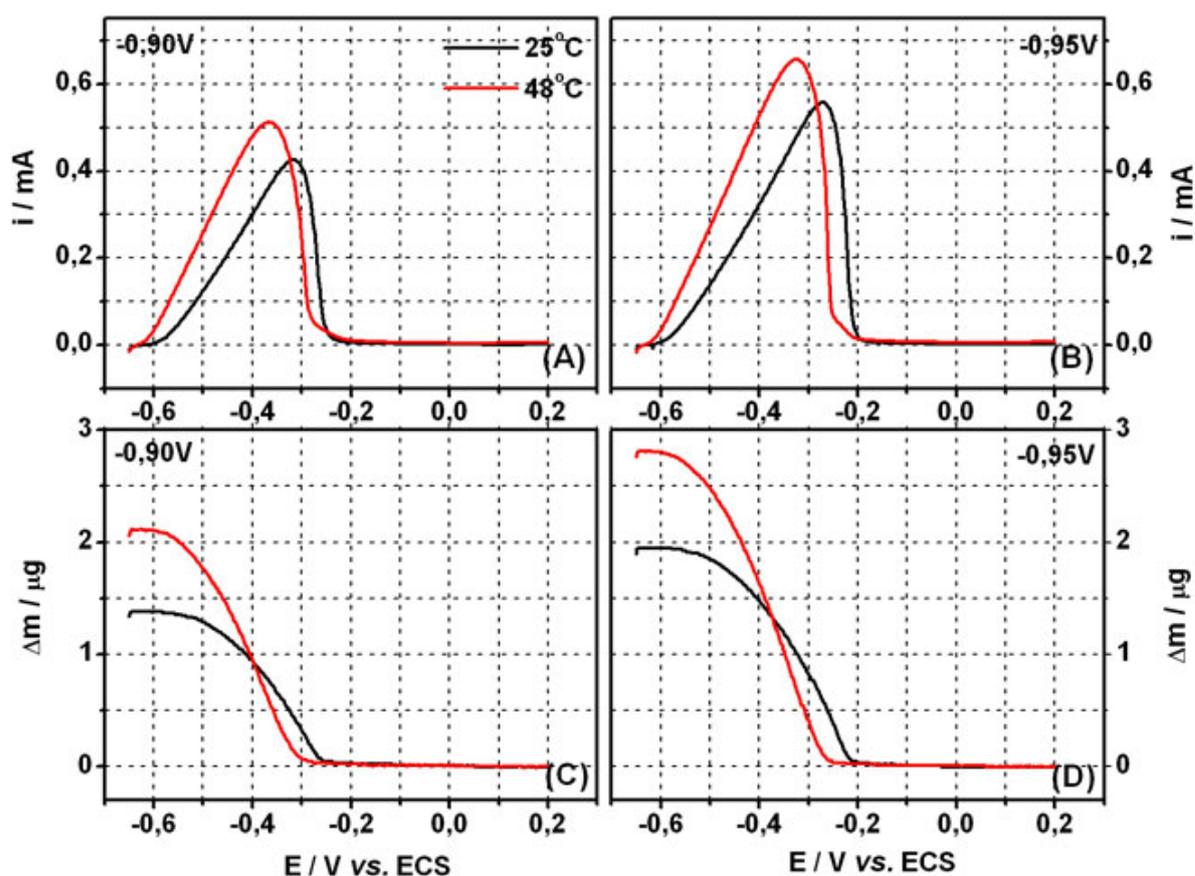


FIGURA 3.18 – Dissolução anódica do Co em sulfato em pH 4,9 após a deposição nos potenciais indicados (A) e (B), e as correspondentes variações de massa no eletrodo (C) e (D). Proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 5:3$.

Pelas curvas de carga vs. massa, calculou-se os valores de M/z durante a dissolução anódica do cobalto no intervalo de potenciais de -0,65 a 0,2V. Os resultados são mostrados na Tabela 3.13. Nota-se que durante a varredura anódica feita a 25°C, os valores de M/z de 31,2 e 30,3 g mol^{-1} indicam o mecanismo de oxidação direta do cobalto ($M/z_{\text{Co(s)}/\text{Co}^{2+}} = 29,5 \text{ g mol}^{-1}$). Já a 48°C, os valores de M/z de 42,3 e 40,2 g mol^{-1} sugerem a formação de óxidos de

cobalto uma vez que estes valores estão próximos do valor de M/z teórico de $37,4 \text{ g mol}^{-1}$, para a reação de formação de CoO descrita por Badawy *et al.*²⁷ (vide Equações 1.17, 1.18 e 1.19).

TABELA 3.13 – Valores de M/z calculados durante a dissolução anódica do Co em sulfato (pH 4,9) após deposição potenciostática durante 10 segundos nos potenciais indicados. Proporção $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 5:3$.

$T / ^\circ\text{C}$	$E_{\text{dep}} / \text{V}$	$M/z \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$
25	-0,90	31,2
	-0,95	30,3
48	-0,90	42,3
	-0,95	40,2

Estes resultados mostram que as concentrações das espécies, principalmente a concentração de íons Co^{2+} , têm efeito sobre o mecanismo de deposição, além da temperatura. Nos casos onde a proporção de CoSO_4 para H_3BO_3 é de 5:1 e 5:3, foi verificado a formação de Co(OH)_2 juntamente com Co metálico durante a deposição potenciostática realizada à temperatura de 48°C . No entanto, quando a proporção destas espécies é de 1:1 e 1:3, não há indícios de outras espécies se formando durante a deposição, mesmo quando há aumento da temperatura, indicando uma eficiência do tampão nestes dois casos.

3.6 – Estudo dos parâmetros que afetam o mecanismo de eletrodeposição do Co utilizando planejamento fatorial 2^4

Utilizando técnicas de quimiometria⁷¹, foi feito um planejamento fatorial 2⁴ para verificar como as variáveis estudadas interferem no mecanismo de deposição do cobalto e como estas variáveis interagem entre si. As variáveis utilizadas foram: concentração de íons Co²⁺, concentração de H₃BO₃, potencial de deposição e temperatura. Estas variáveis foram estudadas em dois níveis, como ilustra a Tabela 3.14.

TABELA 3.14 – Variáveis estudadas no planejamento fatorial 2⁴.

	Variáveis	Níveis	
		(-)	(+)
1	[CoSO ₄] / mol L ⁻¹	0,01	0,05
2	[H ₃ BO ₃] / mol L ⁻¹	0,01	0,03
3	T / °C	25	48
4	E _{dep} / V	-0,90	-0,95

A Tabela 3.15 mostra o resultado completo do planejamento fatorial utilizado, cujos experimentos foram feitos em duplicata e as respostas de interesse são o valor de M/z encontrado durante a deposição potencioestática em cada condição estudada.

Os valores de M/z mostrados na Tabela 3.15 excluem os instantes iniciais da deposição (0 a 2 segundos), já que nos casos investigados nos quais existe uma contribuição mista dos mecanismos propostos, somente Co metálico é formado nesta etapa inicial. Os resultados mostram que para a maioria dos ensaios realizados a resposta M/z oscila bem próximo do valor de 29,5 g mol⁻¹, que descreve a reação de deposição direta do cobalto (Equação 3.4). Este valor aumenta quando a concentração de CoSO₄ e a temperatura aumentam para 0,05 mol L⁻¹ e 48°C, respectivamente, (vide colunas 1 e 3, nível +, para as duas

variáveis), resultando em grandes quantidades de Co(OH)_2 formado sobre o eletrodepósito.

TABELA 3.15 – Valores médios das respostas para cada ensaio do planejamento fatorial 2^4 .

Ensaio	1	2	3	4	M/z (g mol^{-1})
1	-	-	-	-	$29,7 \pm 1,7$
2	+	-	-	-	$28,3 \pm 0,4$
3	-	+	-	-	$31,2 \pm 0,8$
4	+	+	-	-	$28,6 \pm 1,8$
5	-	-	+	-	$29,4 \pm 1,1$
6	+	-	+	-	$46,6 \pm 3,9$
7	-	+	+	-	$31,4 \pm 0,4$
8	+	+	+	-	$41,4 \pm 1,1$
9	-	-	-	+	$27,6 \pm 0,4$
10	+	-	-	+	$29,4 \pm 0,5$
11	-	+	-	+	$29,6 \pm 0,4$
12	+	+	-	+	$29,6 \pm 1,8$
13	-	-	+	+	$28,0 \pm 0,6$
14	+	-	+	+	$42,6 \pm 3,0$
15	-	+	+	+	$31,1 \pm 0,4$
16	+	+	+	+	$41,3 \pm 3,2$

A variação na resposta causada pela mudança em algum parâmetro, do nível mais baixo para o nível mais alto é chamada de efeito principal da variável na resposta. O efeito principal de um fator é, por definição, a média dos efeitos deste fator nos dois níveis do outro fator. Já os efeitos de interação são calculados considerando os produtos de várias variáveis. Pela análise estatística estimam-se os efeitos de aumento ou decréscimo de níveis das variáveis sob a resposta.

Na Tabela 3.16 é apresentado o resultado dos efeitos calculados para a resposta valor de M/z . O efeito principal da concentração de Co^{2+} mostra que a resposta cresce em média $6,4 \pm 1,5 \text{ g mol}^{-1}$ quando a concentração do sal de cobalto aumenta de $0,01$ para $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Já para o efeito principal da

temperatura, a resposta cresce em média $7,1 \pm 1,5 \text{ g mol}^{-1}$ quando a temperatura de deposição aumenta de 25 para 48°C. Tanto o efeito da concentração de H_3BO_3 quanto o efeito do potencial de redução não possuem significância estatística, pois aplicando o teste *t* de *student* com um intervalo de 95% de confiança para 15 graus de liberdade, verifica-se que só deverão ser aceitos os efeitos cujo valor absoluto for superior a 1,5.

TABELA 3.16 – Efeitos calculados para a resposta *M/z* utilizando o planejamento fatorial 2^4 .

Média Global		$32,8 \pm 0,8$	
Efeitos Principais			
1 [CoSO ₄]		$6,4 \pm 1,5$	
2 [H ₃ BO ₃]		$0,2 \pm 1,5$	
3 Temperatura		$7,1 \pm 1,5$	
4 E _{dep}		$-1,0 \pm 1,5$	
Interação de duas variáveis			
12	$-1,7 \pm 1,5$	13	$6,9 \pm 1,5$
14	$0,5 \pm 1,5$	23	$-0,8 \pm 1,5$
24	$0,6 \pm 1,5$	34	$-0,6 \pm 1,5$
Interações de três variáveis			
123	$-1,0 \pm 1,5$	124	$0,4 \pm 1,5$
134	$-0,9 \pm 1,5$	234	$0,4 \pm 1,5$
Interação de quatro variáveis			
1234	$0,6 \pm 1,5$		

Estes resultados mostram que a temperatura e concentração de íons Co^{2+} afetam significativamente o mecanismo de deposição do cobalto. Os valores de $6,4 \pm 1,5$ e $7,1 \pm 1,5 \text{ g mol}^{-1}$ calculados para esses efeitos, quando estas variáveis aumentam de nível menor para o maior, mostram que essa

contribuição é suficiente para alterar o valor de M/z significativamente o que resulta na mudança do mecanismo de deposição.

Isto pode ser demonstrado também pelo valor do efeito de interação de $6,9 \pm 1,5 \text{ g mol}^{-1}$ calculado para as variáveis temperatura e concentração de Co^{2+} (denotado por **13** na Tabela 3.16), indicando uma grande interação entre elas. Desta forma, estas duas variáveis não devem ser analisadas separadamente no estudo do mecanismo de deposição do cobalto. Pode ser observado também na Tabela 3.15, um efeito de interação pequeno ($-1,7 \pm 1,5 \text{ g mol}^{-1}$) entre as variáveis concentração de íons Co^{2+} e concentração de H_3BO_3 (denotado por **12**). Já os efeitos de interação de duas variáveis para as combinações **12**, **14**, **24**, **23** e **34**, bem como o efeito de interação de três ou mais variáveis é muito pequeno e podem ser desprezados, pois não possuem significância estatística. Esses efeitos podem ser atribuídos às flutuações aleatórias inerentes ao processo, isto é, ao ruído embutido nos valores das respostas.

Analisando os efeitos para a resposta M/z investigada pode-se dizer que a temperatura e a concentração de íons Co^{2+} são os principais parâmetros que afetam o mecanismo de deposição do cobalto e que podem levar a uma mudança do mesmo. Além disso, a interação entre essas duas variáveis, temperatura e concentração de íons Co^{2+} é significativa. Logo, são o estudo desses fatores que podem ajudar a explicar o porquê da formação de $\text{Co}(\text{OH})_2$ no eletrodepósito de cobalto obtido em altas temperaturas em um meio tamponado.

3.7 – Papel do ácido bórico no mecanismo de eletrodeposição do cobalto

Como relatado por outros autores^{43,47}, a temperatura exerce um papel importante no processo de eletrodeposição do cobalto. Este fato pode alterar o mecanismo de deposição do mesmo, levando à precipitação de

Co(OH)_2 que pode interferir nas características e propriedades do eletrodepósito de Co. Entretanto, os resultados aqui apresentados mostram que a formação de hidróxido parece estar relacionada também à concentração de íons Co^{2+} e do H_3BO_3 em solução, ou à proporção entre os mesmos, como verificado através da análise do planejamento fatorial.

Para uma compreensão do fenômeno que está levando a formação desta espécie a 48°C em alguns casos e outros não, é necessário conhecer qual é a real função do ácido bórico no mecanismo de eletrodeposição do cobalto. Como visto na Seção 1.3, este assunto é motivo de controvérsia entre vários autores^{35-37,39,41,48} que estudaram a função deste aditivo, principalmente no processo de eletrodeposição de níquel e de ligas de Ni-Fe. Aqui, serão discutidos as propostas mais relevantes, que condizem com os resultados apresentados nesta investigação mecanística. Vale lembrar que estes estudos podem ser estendidos ao cobalto, uma vez que o cobalto e o níquel apresentam propriedades similares e possuem potencial padrão de redução próximos⁴⁰.

Partindo do ponto de vista convencional de que a função do ácido bórico seria a de um tampão, seu papel no processo de eletrodeposição de cobalto seria então de retirar íons OH^- (provenientes da reação de descarga de prótons) do meio ou mais precisamente, da região próxima à superfície do cátodo, evitando assim a precipitação de hidróxido. Uma característica do ácido bórico é de que ele é um ácido monobásico fraco⁴⁹, ou seja, ele não doa prótons como a maioria dos ácidos, mas sim, aceita íons OH^- , comportando como um ácido de Lewis e sendo representado mais corretamente como B(OH)_3 . Uma outra característica deste aditivo é que, segundo Horkans³⁵, a cinética de dissociação do ácido bórico é lenta para oferecer uma contribuição tamponante efetiva quando o pH se eleva devido à RDH.

Considerando que a RDH é mais intensa à medida que a temperatura se eleva, pode se dizer que a quantidade de íons OH^- é maior neste caso, levando a um aumento no pH local maior do que ocorreria a 25°C e

levando a uma maior formação de Co(OH)_2 a 48°C . Segundo Higashi *et al.*⁵⁰ a precipitação de Co(OH)_2 ocorre em pH 6,8 em meio de sulfato, o que possível nos experimentos aqui apresentados uma vez que eles foram conduzidos em soluções de pH na faixa de 4,9 a 5,5 e além disso, o valor do pH pode aumentar muito mais a 48°C do que a 25°C .

Estes fatos apresentados são suficientes para explicar o porquê da formação de Co(OH)_2 em altas temperaturas. O ácido bórico não se dissocia rápido o suficiente para retirar hidroxilas no meio justamente quando a RDH é mais intensa (48°C). Com uma maior quantidade de OH^- livre, o pH se eleva e a precipitação de hidróxido é favorecida nos casos onde quantidade de íons Co^{2+} disponível também é maior (soluções cuja proporção de $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3$ é 5:1 e 5:3). Nos casos onde a proporção de $\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{BO}_3$ é de 1:1 e 1:3, o fato de não se observar a formação de Co(OH)_2 a 48°C pode estar relacionado a quantidade de íons Co^{2+} disponível, que talvez não seja grande o suficiente para ocasionar a precipitação do hidróxido. Além disso, pode ser que, quando a quantidade de aditivo é maior do que a de íons Co^{2+} , sua contribuição tamponante é efetiva e o pH não altere muito, evitando assim precipitação de Co(OH)_2 .

Por outro lado, uma outra proposta envolvendo adsorção do ácido bórico na superfície do eletrodo pode ser considerada. Segundo Horkans³⁵, moléculas neutras do ácido bórico podem ser adsorvidas na superfície do eletrodo e diminuir a área ativa disponível para a descarga de prótons. Considerando esta hipótese, pode-se dizer que o aditivo inibe o aumento de pH e evita a formação de Co(OH)_2 . O aumento da temperatura eleva a velocidade de dessorção dessas espécies, como visto na Equação 1.4, por isso, a RDH se torna mais intensa a 48°C . Como a velocidade de adsorção do ácido bórico também é comprometida, verifica-se a ineficiência do mesmo, nos casos onde a concentração de íons Co^{2+} é maior. Nos casos onde a concentração desta espécie é menor ou igual à do aditivo, pode ser que a ineficiência não seja observada já

que não há uma quantidade de íons Co^{2+} suficiente para provocar a precipitação de $\text{Co}(\text{OH})_2$. Pode ser também que a quantidade de ácido bórico seja suficiente para evitar uma grande variação no pH local que leve à precipitação de hidróxido.

Embora estas duas propostas apresentadas justifiquem os resultados observados na eletrodeposição de cobalto, os dados apresentados são insuficientes para se chegar à alguma conclusão à respeito da cinética de dissociação do ácido bórico. Pelos dados de massa também não foi possível verificar se há adsorção do ácido bórico na superfície do eletrodo, uma vez que esta reação não envolve transferência de carga. Estas propostas são consistentes com os resultados obtidos e parecem as mais plausíveis para explicar a formação de $\text{Co}(\text{OH})_2$ na presença de ácido bórico, em alta temperatura e onde a quantidade de íons Co^{2+} disponível é maior. Assim, essas propostas devem ser verificadas experimentalmente.

Uma outra possível explicação para o funcionamento do ácido bórico como agente tamponante envolve a formação de complexos entre o metal e o mesmo. De acordo com Hoare³⁹, o ácido bórico forma complexos estáveis com o níquel que favorecem a descarga do metal e diminui o sobrepotencial necessário para sua deposição. Embora plausível, esta hipótese não explica o efeito da temperatura sobre estes complexos e desta forma não pode ser aplicada aos resultados obtidos para o mecanismo de eletrodeposição o cobalto.

CAPÍTULO 4

4 – CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigado o mecanismo de deposição e dissolução de cobalto em soluções de sulfato na presença de ácido bórico, com pH na faixa de 4,9 e 5,5 utilizando as técnicas de cronoamperometria e voltametria linear de varredura acopladas à MECQ. A técnica de voltametria cíclica também foi utilizada como um estudo preliminar para investigar os principais processos que ocorrem durante a eletrodeposição do cobalto.

As medidas potenciodinâmicas conduzidas em solução cuja proporção entre as espécies CoSO_4 e H_3BO_3 era de 5:1 (pH 5,1), mostraram que a temperatura afeta o processo de eletrodeposição, diminuindo o sobrepotencial necessário para deposição do cobalto quando a temperatura aumenta. Verificou-se também que a quantidade de massa depositada sobre o eletrodo a 48°C é maior do que a 25°C . Na varredura no sentido dos potenciais positivos foi observado um ombro no pico de dissolução anódica do cobalto em ambas as temperaturas estudadas. Este ombro pode estar relacionado à diferentes fases metálicas do metal, sendo uma delas rica em hidrogênio, ou também pode estar associada à formação de um filme de óxido sobre o eletrodo devido ao processo de passivação do cobalto.

Utilizando soluções com diferentes concentrações de CoSO_4 e H_3BO_3 foram feitos experimentos potencioestáticos acoplados à MECQ. Com isso, o mecanismo de reação foi investigado detalhadamente com a caracterização quantitativa das espécies envolvidas nos processos. Os resultados obtidos à 25°C demonstraram que o mecanismo de deposição do Co ocorreu via redução de Co^{2+} a Co metálico diretamente, sem a formação de espécies intermediárias. Neste caso, a eficiência do processo foi de praticamente 100%.

Por outro lado, quando se elevou a temperatura do banho termostático a 48°C, os estudos mostraram a presença de reações paralelas ocorrendo junto à deposição de Co, diminuindo a eficiência de corrente do processo. Neste caso foi observado uma mistura de dois mecanismos ocorrendo simultaneamente, sendo um deles envolvendo a redução direta do Co e outro, caracterizado pela a formação de Co(OH)_2 devido à RDH, que é mais intensa em altas temperaturas. No entanto, a precipitação de hidróxido sobre o eletrodepósito só foi verificada nos casos onde a proporções entre os íons Co^{2+} e o H_3BO_3 utilizadas foram de 5:3 e 5:1. Nos experimentos realizados em solução cuja proporção entre estas espécies foram de 1:1 e 1:3, não foi identificado a formação de hidróxido em nenhuma das temperaturas estudadas.

Analisando os resultados do planejamento fatorial 2^4 utilizado foi verificado que os fatores que mais influenciam e modificam o mecanismo de deposição do Co é a temperatura e a concentração de íons Co^{2+} .

Considerando estas observações, algumas propostas foram feitas para explicar o porquê da precipitação de Co(OH)_2 em meio tamponado com H_3BO_3 , em certas condições experimentais utilizadas. Para isto, algumas propostas encontradas na literatura, para o papel do ácido bórico no processo de eletrodeposição de metais, também foram consideradas.

Uma das propostas é que o ácido bórico possui uma cinética de dissociação lenta o bastante para oferecer uma contribuição tamponante efetiva em altas temperaturas onde a RDH é mais intensa. O aumento de hidroxilas próximo à superfície do cátodo que eleva o valor do pH local, pode levar a precipitação de Co(OH)_2 , quando a concentração de íons Co^{2+} é alta. Por esta razão, a formação de hidróxido foi observada nas soluções onde a proporção entre CoSO_4 : H_3BO_3 era de 5:1 e 5:3, mas não foi observada nas soluções onde esta proporção é de 1:1 e 1:3.

Por outro lado, outra proposta envolvendo a adsorção de ácido bórico na superfície do eletrodo pode ser considerada. Neste caso, a função do

ácido bórico seria a de inibir a descarga de prótons na superfície do eletrodo, diminuindo a área ativa disponível para esta reação através da adsorção de moléculas neutras de ácido bórico na superfície. Em altas temperaturas a velocidade de dessorção dessas duas espécies pode aumentar. Como o bloqueio da superfície pelo aditivo se torna ineficiente, o aumento da concentração de hidroxilas decorrente da RDH pode elevar o pH local, até atingir o pH crítico para a precipitação de Co(OH)_2 , que por sua vez, ocorre se a concentração de Co^{2+} disponível é grande.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MORGAN, J.L.R. "The electrolytic deposition of brass". *J. Am. Chem. Soc.* **22**: 93, 1900.
2. MORRAL, F.R. & SAFRANEK, W.H. "Cobalt and cobalt alloys". IN: *Modern Electroplating*, LOWENHEIM, F.A. (Eds.). New York, John Wiley & Sons, 1974. p. 152.
3. ARMYANOV, S. "Crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt and cobalt alloys". *Electrochim. Acta.* **45**: 3323, 2000.
4. AZIZI, A.; SAHARI, A.; FELLOUSSIA, M.L.; SCHMERBER, G.; MÉNY, C. & DINIA, A. "Growth and properties of electrodeposited cobalt films on Pt/Si(1 0 0) surface". *Appl. Surf. Sci.* **228**: 320, 2004.
5. BANTU, A.; RIVAS, J.; ZARAGOZA, G.; LÓPEZ-QUINTELA, M.A. & BLANCO, M.C. "Influence of the synthesis parameters on the crystallization and magnetic properties of cobalt nanowires". *J. Non-Cryst. Solids.* **287**: 5, 2001.
6. CAVALLOTTI, P.L.; BOZZINI, B.; NOBILI, L. & ZANGARI, G. "Alloy electrodeposition for electronic applications". *Electrochim. Acta.* **39**(8/9): 1123, 1994.
7. DARQUES, M.; PIRAUX, L.; ENCINAS, A.; BAYLE-GUILLEMAUD, P.; POPA, A. & EBELS, U. "Electrochemical control and selection of the structural and magnetic properties of cobalt nanowires". *Appl. Phys. Lett.* **86**: 072508, 2005.
8. KRAUSE, A.; HAMANN, C.; UHLEMANN, M.; GEBERT, A. & SCHULTZ, L. "Influence of a magnetic field on the morphology of electrodeposited cobalt". *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291**: 261, 2005.
9. LUBORSKY, F.E.; MENDELSON, L.I. & PAINE, T.O. "Reproducing the properties of Alnico permanent magnetic alloys with elongated single-domain cobalt-iron particles". *J. Appl. Phys.* **28**(3): 344, 1957.
10. PLUGARU, N.; RUBÍN, J. & BARTOLOMÉ, J. "Structural and magnetic investigation of Co-rich Sm–Co unidirectionally solidified alloys". *J. Alloys Compd.* **433**: 129, 2007.

11. SHARMA, I.G.; ALEX, P.; BIDAYE, A.C. & SURI, A.K. "Electrowinning of cobalt from sulphate solutions". *Hydrometallurgy*. **80**: 132, 2005.
12. SZMAJA, W. "Studies of the domain structure of anisotropic sintered SmCo₅ permanent magnets". *J. Magn. Magn. Mater.* **311**: 469, 2007.
13. GALLANT, D.; PÉZOLET, M.; JACQUES, A. & SIMARD, S. "Analysis of a complex electrochemical process: The anodic dissolution and passivation of cobalt in H₂CO₃/HCO₃⁻/CO₃²⁻ aqueous media near neutral pH". *Corros. Sci.* **48**: 2547, 2006.
14. MORRAL, F.R. "The metallurgy of cobalt alloys - A 1968 review". *J. Metals*. **20**: 52, 1968.
15. CUI, C.Q.; JIANG, S.P. & TSEUNG, C.C. "Electrodeposition of cobalt from aqueous chloride solutions". *J. Electrochem. Soc.* **137**(11): 3418, 1990.
16. JIANG, S.P. & TSEUNG, A.C.C. "Reactive deposition of cobalt electrodes. III Role of anions". *J. Electrochem. Soc.* **137**(11): 3387, 1990.
17. SALYER, D. & SWEET, T.R. "Cathodic electrodeposition methods for cobalt". *Anal. Chem.* **30**(10): 1632, 1958.
18. BENTO, F.R. & MASCARO, L.H. "Analysis of the initial stages of electrocrystallization of Fe, Co and Fe-Co alloys in chloride solutions". *J. Braz. Chem. Soc.* **13**(4): 502, 2002.
19. BERTAZZOLI, R. & SOUSA, M.F.B. "Studies of the eletrodeposition of cobalt on a vitreous carbon electrode". *J. Braz. Chem. Soc.* **8**(4): 357, 1997.
20. CUI, C.Q.; JIANG, S.P. & TSEUNG, A.C.C. "Mechanism of the electrodeposition of cobalt(II) thiocyanate in N,N-Dimethyformamide (DMF) Solution and effect of chloride ions". *J. Electrochem. Soc.* **138**(4): 1001, 1991.
21. GRUJICIC, D. & PESIC, B. "Electrochemical and AFM study of cobalt nucleation mechanisms on glassy carbon from ammonium sulfate solutions". *Electrochim. Acta.* **49**: 4719, 2004.
22. BARRERA, E.; PALOMAR-PARDAVÉ, M.; BATINA, N. & GONZÁLEZ, I. "Formation mechanisms and characterization of black and white cobalt electrodeposition onto stainless steel". *J. Electrochem. Soc.* **147**(5): 1787, 2000.
23. PALOMAR-PARDAVÉ, M.; GONZÁLEZ, I.; SOTO, A.B. & ARCE, E.M. "Influence of the coordination sphere on the mechanism of cobalt nucleation onto glassy carbon". *J. Electroanal. Chem.* **443**: 125, 1998.

24. EL REHIM, S.S.; IBRAHIM, M.A.M. & DANKERIA, M.M. "Electrodeposition of cobalt from gluconate electrolyte". *J. Appl. Electrochem.* **32**: 1019, 2002.
25. GÓMEZ, E. & VALLÉS, E. "Thick cobalt coatings obtained by electrodeposition". *J. Appl. Electrochem.* **32**: 693, 2002.
26. SURVILA, A.; MOCKUS, Z.; JUSKENAS, R. & JASULAITIENE, V. "Electrodeposition of Sn and Co coatings from citrate solutions". *J. Appl. Electrochem.* **31**: 1109, 2001.
27. BADAWY, W.A.; AL-KHARAFI, F.M. & AL-AJMI, J.R. "Corrosion and passivation behavior of cobalt in aqueous solutions". *Bull. Electrochem.* **16**(4): 145, 2000.
28. JAYARAMAN, T.R.; VENKATESAN, V.K. & UDUPA, H.V.K. "Cyclic voltammetric studies of electroless cobalt in NaOH". *Electrochim. Acta.* **20**: 209, 1975.
29. GABE, D.R. "The role of hydrogen in metal electrodeposition processes". *J. Appl. Electrochem.* **27**: 908, 1997.
30. VERMEIREN, P.; LEYSEN, R. & VANDENBORRE "Study of the hydrogen evolving reaction in alkaline medium at nickel and cobalt based electrocatalysis". *Electrochim. Acta.* **30**(9): 1253, 1985.
31. ZHOU, A. & XIE, N. "Investigation of electrosorption of organic molecules onto gold and nickel electrodes using an electrochemical quartz crystal microbalance". *J. Colloid Interface Sci.* **220**: 281, 1999.
32. JIANG, S.P.; CHEN, Y.Z.; YOU, J.K.; CHEN, T.X. & TSEUNG, A.C.C. "Reactive deposition of cobalt electrodes. I Experimental". *J. Electrochem. Soc.* **137**(11): 3374, 1990.
33. NAKAHARA, S. & MAHAJAN, S. "The influence of solution pH on microstructure of electrodeposited cobalt". *J. Electrochem. Soc.* **127**(2): 283, 1980.
34. ROJAS, M.; FAN, C.L.; MIAO, H.J. & PIRON, D.L. "Characterization of hydrogen evolution on cobalt electrodeposits in water electrolysis". *J. Appl. Electrochem.* **22**: 1135, 1992.
35. HORKANS, J. "On the role of buffers and anions in NiFe electrodeposition". *J. Electrochem. Soc.* **126**(11): 1861, 1979.
36. TILAK, B.V.; GENDRON, A.S. & MOSOIU, M.A. "Borate buffer equilibria in nickel refining electrolytes". *J. Appl. Electrochem.* **7**: 495, 1977.

37. YIN, K.M. & LIN, B.T. "Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel". *Surf. Coat. Technol.* **78**: 205, 1996.
38. ZECH, N. & LANDOLT, D. "The influence of boric acid and sulfate ions on the hydrogen formation in Ni-Fe plating electrolytes". *Electrochim. Acta.* **45**: 3461, 2000.
39. HOARE, J.P. "On the role of boric acid in the Watts bath". *J. Electrochem. Soc.* **133**(12): 2491, 1986.
40. LIDE, D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Florida, CRC Press, 1992. p. 8.
41. TRIPATHY, B.C.; SINGH, P. & MUIR, D.M. "Effect of manganese (II) and boric acid on the electrowinning of cobalt from acidic sulfate solutions". *Metall. Mater. Trans. B.* **32**: 395, 2001.
42. JEFFREY, M.I.; CHOO, W.L. & BREUER, P.L. "The effect of additives and impurities on the cobalt electrowining process". *Miner. Eng.* **13**(12): 1231, 2000.
43. PRADHAN, N.; SUBBAIAH, T.; DAS, S.C. & DASH, U.N. "Effect of zinc on the electrocrystallization of cobalt". *J. Appl. Electrochem.* **27**: 713, 1997.
44. MATSUSHIMA, J.T.; TRIVINHO-STRIXINO, F. & PEREIRA, E.C. "Investigation of cobalt deposition using the electrochemical quartz crystal microbalance". *Electrochim. Acta.* **51**: 1960, 2006.
45. BOCKRIS, J.O. & REDDY, A.K.N. *Modern Electrochemistry*. Vol. 2 New York, Plenum Press, 1973. p. 1231.
46. HORKANS, J. "Effect of plating parameters on electrodeposited NiFe". *J. Electrochem. Soc.* **128**(1): 45, 1981.
47. ELSHERIEF, A.E. "Effects of cobalt, temperature and certain impurities upon cobalt electrowinning from sulfate solutions". *J. Appl. Electrochem.* **33**: 43, 2003.
48. DUROSE, A.H. "Boric acid in nickel solutions". *Plat. Surf. Fin.* **64**: 52, 1977.
49. COTTON, F.A. & WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. 2 ed, ed. INTERSCIENCE, New York, 1976. p.
50. HIGASHI, K.; FUKUSHIMA, H.; URAKAWA, T.; ADANIYA, T. & MATSUDO, K. "Mechanism of the electrodeposition of zinc alloys

- containing a small amount of cobalt". *J. Electrochem. Soc.* **128**(10): 2081, 1981.
51. GAIGHER, H.L. & VAN DER BERG, N.G. "The fcc-hcp phase transition in electrodeposited epitaxial cobalt films". *Electrochim. Acta.* **21**: 45, 1976.
52. BEHL, W.K. & TONI, J.E. "Anodic oxidation of cobalt in potassium hydroxide electrolytes". *J. Electroanal. Chem.* **31**: 63, 1971.
53. VARELA, H.; MALTA, M. & TORRESI, R.M. "Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo". *Quim. Nova.* **23**(5): 664, 2000.
54. CHANG, S.-M.; MURAMATSU, H.; NAKAMURA, C. & MIYAKE, J. "The principle and applications of piezoelectric crystal sensors". *Materials Science and Engineering C.* **12**: 111, 2000.
55. WARD, M.D. "Principles and Applications of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance." IN: *Physical Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications.*, RUBINSTEIN, I. (Eds.). New York, Marcel Dekker Inc., 1995. p. 293.
56. BOCKRIS, J.O. & KHAN, S.U.M. *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach.* New York, Plenum Press, 1993. p. 223.
57. KISSINGER, P.T. & HEINEMAN, W.R. "Cyclic Voltammetry". *J. Chem. Educ.* **60**(9): 702, 1983.
58. BARD, A.J. & FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications.* New York, John Wiley & Sons, 1980. p. 51.
59. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, ed. BOCKRIS, J.O. Vol. 9. New York, Plenum Press, 1980. p.
60. MATSUSHIMA, J.T. *Estudo de Ligas Co/Cu Obtidas por eletrodeposição.* São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2004. Tese de doutorado, 164 p.
61. FLETCHER, S. "Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/growth/collision". *Electrochim. Acta.* **82**(7): 917, 1983.
62. FLETCHER, S.; HALLIDAY, C.S.; GATES, D.; WESTCOTT, M.; LWIN, T. & NELSON, G. "The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential". *J. Electroanal. Chem.* **159**: 267, 1983.

63. SOTO, A.B.; ARCE, E.M.; PALOMAR-PARDAVÉ, M. & GONZALEZ, I. "Electrochemical nucleation of cobalt onto glassy carbon electrode from ammonium chloride solutions". *Electrochim. Acta.* **41**(16): 2647, 1996.
64. MENDOZA-HUIZAR, L.H.; ROBLES, J. & PALOMAR-PARDAVÉ, M. "Nucleation and growth of cobalt onto different substrates Part I. Underpotential deposition onto a gold electrode". *J. Electroanal. Chem.* **521**: 95, 2002.
65. MENDOZA-HUIZAR, L.H.; ROBLES, J. & PALOMAR-PARDAVÉ, M., "Nucleation and growth of cobalt onto different substrates Part II. The up-dpd transition onto a gold electrode". *J. Electroanal. Chem.* **545**: 39, 2003.
66. JAYA, S.; PRASADA RAO, T. & PRABHAKARA RAO, G. "Mono- and multilayer formation studies of cobalt on glassy carbon electrode". *Electrochim. Acta.* **32**(7): 1073, 1987.
67. PALOMAR-PARDAVÉ, M.; SCHARIFKER, B.R.; ARCE, E.M. & ROMERO-ROMO, M. "Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition". *Electrochim. Acta.* **50**(24): 4736, 2005.
68. BADAWY, W.A.; AL-KHARAFI, F.M. & AL-AJMI, J.R. "Electrochemical behaviour of cobalt in aqueous solutions of different pH". *J. Appl. Electrochem.* **30**: 693, 2000.
69. MORRAL, F.R. "Corrosion of cobalt and cobalt alloys". *Corrosion.* **25**(7): 307, 1969.
70. JIANG, S.P. & TSEUNG, A.C.C. "Reactive Deposition of cobalt electrodes. II Role of Bubbling Oxygen". *J. Electrochem. Soc.* **137**(11): 3381, 1990.
71. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S. & BRUNS, R.E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Campinas, Editora da Unicamp, 1996. p. 61.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)