

Estudo cinético da eletrodeposição de Co: influência dos aditivos citrato e glicina e do pH.

André de Carvalho Frank (IC)*, Paulo Teng An Sumodjo (PQ)

e-mail: andre@frank.com.br*

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo

Palavras Chave: eletrodeposição, cinética, cobalto.

Introdução

O estudo individual da eletrodeposição do cobalto é muito importante, visto que ele é o principal elemento responsável pelas propriedades magnéticas de suas ligas [1]. A análise dos resultados dos experimentos de deposição deste metal sob diferentes composições de banho, pHs e presença de aditivos químicos, visa esclarecer, principalmente, como se dá sua cinética de eletrodeposição. Posteriormente, os resultados encontrados aqui serão utilizados para o estudo da cinética de eletrodeposição da liga CoNi, uma das ligas mais usadas na indústria eletrônica para gravação magnética, mas cujo comportamento na presença de alguns complexantes, como citrato e glicina, é em geral pouco conhecido.

Resultados e Discussão

Preparou-se diversas soluções de cloreto de cobalto (II) com citrato de sódio ou glicina (Tab. 1), em pHs variando desde 4,0 até 9,0. A solução foi desoxigenada borbulhando-se nitrogênio e os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. Os eletrodos utilizados foram carbono vítreo (substrato), fio de platina (auxiliar), e Ag/AgCl (referência).

Tabela 1. Concentrações das substâncias presentes em cada uma das soluções estudadas, em mol L⁻¹.

Solução	Co ²⁺	Citrato	Glicina	NaCl
I	0,15	0,15	-	1,78
II	0,15	0,30	-	0,95
III	0,15	-	0,15	2,00
IV	0,15	-	0,30	1,93

Após aplicação de um potencial fixo a soluções, transientes de corrente foram obtidos, e a partir deles analisou-se o mecanismo de eletrodeposição dos filmes. Diversos modelos matemáticos, desenvolvidos por Sharifker e Hills [2], foram aplicados às curvas experimentais e o modelo mais adequado a cada situação foi encontrado, por meio da semelhança entre gráficos adimensionais de $I / I_{pico} \times t / t_{pico}$

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

teóricos e experimentais. Vários parâmetros como coeficiente de difusão e número de sítios ativos do filme depositado foram encontrados. Em seguida às deposições, os filmes foram oxidados por voltametria linear.

O perfil de um transiente de corrente típico obtido nestes experimentos pode ser explicado da seguinte forma: imediatamente após a aplicação de um potencial, instantânea ou progressivamente, ocorre a formação e o crescimento tridimensional dos núcleos. Como a área superficial aumenta, a corrente associada à reação de redução também aumenta, sendo acompanhada pelo crescimento no número de núcleos no caso de nucleação progressiva. Após um período de tempo, os núcleos se juntam formando os grãos, devido ao limite espacial da superfície do eletrodo, e quando as bordas destes se juntam, a área eletroativa diminui e a corrente também cai, formando o pico de nucleação. Há controle por difusão em tempos longos, e a corrente tende a um valor constante [2].

O mecanismo de oxidação dos filmes é análogo ao modelo de Müller (resistência da solução nos poros). Verificou-se, também, que as eficiências de corrente para as soluções I e II são maiores que 80 % apenas em pH 4,8, enquanto para as soluções III e IV isso se aplica também a outros pHs. Tais fatos se devem à predominância de complexos eletroativos ou inativos dependendo do aditivo presente e do pH da solução.

Conclusões

A cinética de deposição de Co em meio com citrato segue o modelo de nucleação instantânea, independente do potencial ou do pH do meio. Já em soluções com glicina o modelo de nucleação progressiva é o mais adequado, em todos os pHs, mas apenas em potenciais baixos; porém, se o potencial aplicado é muito alto, o mecanismo passa a ser de nucleação instantânea.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq.

¹ Bertazzoli, R.; Sousa, M.F.B. *J. B. C. S.* **1997**, 8 (4), 357.

² Sharifker, B.; Hills, G. *Electrochim. Acta* **1983** 28 (7), 879.