



ESTUDO ESTATÍSTICO DO EFEITO DE VARIÁVEIS INFLUENTES NA
ELETORRECUPERAÇÃO DE COBALTO

Fabiano Augusto Costa Mafra Passos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Rio de Janeiro

Agosto de 2019

ESTUDO ESTATÍSTICO DO EFEITO DE VARIÁVEIS INFLUENTES NA
ELETORRECUPERAÇÃO DE COBALTO

Fabiano Augusto Costa Mafra Passos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

Prof. Marcelo Borges Mansur, D.Sc.

Dr^a. Iranildes Daniel dos Santos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2019

Passos, Fabiano Augusto Costa Mafra

Estudo Estatístico do Efeito de Variáveis Influentes na
Eletrorreparação de Cobalto / Fabiano Augusto Costa
Mafra Passos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

xiv, 107 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 87-92.

1. Eletrorreparação do cobalto. 2. Estudo estatístico.
3. Eficiência de corrente. 4. Consumo energético
específico. I. Dutra, Achilles Junqueira Bourdot. II.
Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa
de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico este trabalho à minha mãe, a quem muito devo por toda dedicação e educação que me deu e pelo amor, carinho e amizade incondicionais que sempre me proporcionou em todos os momentos, desde os bons até os ruins. Este trabalho não seria possível sem sua presença em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, à minha mãe, figura máxima que sempre foi o maior exemplo que eu pude ter nesta encarnação. Sei que cada passo para frente que dou representam muitas gotas de suor derramados dela para que eu pudesse ter as melhores oportunidades possíveis de formação. Não tem como não dividir o mérito de tudo que conquistei e conquistarei com ela.

Agradeço aos amigos que muito estimo e que sempre estiveram comigo acompanhando cada passo dado nos âmbitos pessoal e profissional. Neste trabalho também reside toda energia positiva que recebi a partir de um sorriso, um abraço, uma companhia, um ombro ou ouvido amigo, que muito foram necessários para me trazer a confiança e a calma necessárias para realização deste trabalho.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório, cuja companhia, conversa e troca de conhecimento muito me ajudaram no início desta caminhada como ainda me ajudam muito. Com certeza muito do meu amadurecimento como profissional devo a vocês.

Um agradecimento especial a Valter Alves de Oliveira, cuja pró-atividade, dedicação e prontidão levaram à superação rápida de obstáculos na realização dos experimentos deste trabalho. Agradeço também pela sua grande e importante amizade durante estes dois anos em que estive no LEA (Laboratório de Eletroquímica Aplicada). Nunca esquecerei do “Ciência, Peixoto, ciência”.

Por último, agradeço a Jackson Belmiro e Laércio Rosignoli Guzela, que sempre estiveram dispostos a me ajudar quando precisei, oferecendo soluções para determinados problemas e ajudando a consertar equipamentos imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO ESTATÍSTICO DO EFEITO DE VARIÁVEIS INFLUENTES NA ELETRORECUPERAÇÃO DE COBALTO

Fabiano Augusto Costa Mafra Passos

Agosto/2019

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O cobalto é um subproduto do processamento de minérios de cobre e níquel. Para produzir cobalto metálico de elevada pureza e eficiência, bem como baixo consumo energético, deve-se avaliar as principais variáveis e seus efeitos nestes parâmetros. O objetivo deste trabalho foi estudar estatisticamente os efeitos das variáveis do processo. Previamente, foram analisadas a influência do pH e da concentração de cobalto, por voltametria cíclica, na eletrodeposição do cobalto, e da densidade de corrente, por meio de testes de eletrólise. O estudo estatístico avaliou não só as variáveis já mencionadas como também a temperatura. Os resultados preliminares mostraram que a elevação do pH e da concentração de cobalto provocaram elevação eficiência de corrente, exceto para valores de pH acima de 4, enquanto a densidade de corrente teve efeito oposto neste parâmetro, além de depósitos aparentemente mais homogêneos e lisos em menores densidades de corrente. O estudo estatístico constatou que todos os efeitos individuais das variáveis foram significativos, sendo a temperatura de maior significância e o pH a de menor. A maior eficiência e o menor consumo foram obtidos com densidade de corrente no nível baixo e as demais no nível alto do planejamento, embora a melhor morfologia tenha sido com pH baixo e o restante no nível alto. Portanto, é necessário buscar condições que sintonizem os efeitos para os três parâmetros analisados.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STATISTICAL STUDY ON THE EFFECT OF INFLUENT VARIABLES ON
COBALT ELECTROWINNING

Fabiano Augusto Costa Mafra Passos

August/2019

Advisor: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Cobalt is a by-product of nickel and copper ore processing. In order to produce high purity cobalt with great current efficiency and energy consumption values, the main variables and their respective effects have to be evaluated. This work was intended to study, with statistic support, the effects of relevant factors of the process. Previously, the influence of pH and cobalt concentration on cobalt electrodeposition phenomenon were analyzed by cyclic voltametry, as well as current density effect on current efficiency, in preliminary electrolysis tests. The statistical study has evaluated not only the mentioned variables, but also the effect of temperature in the bath solution. Preliminary results showed that higher pH, except for values above 4, and cobalt concentration values accomplished higher current efficiencies, while higher current densitis led to the opposite effect, as well as greater homogeneity e smoother deposits in low values of this factor. Statistical study found significant individual effects for all variables analyzed, where temperature had the best significance, while pH had the smaller values for that. Greater efficiency and energy consumption were obtained with smaller current density value and the others at higher points of the factorial design, despite the fact that high purity cobalt deposits were obtained from smaller value of pH and higher values of the other factors. Therefore, conditions that sintonize positive effects for all parameters analyzed have to be investigated.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivos Gerais	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Definições e informações sobre cobalto	3
3.2 Cobalto e suas aplicações	6
3.3 Mercado mundial do cobalto	7
3.4 Produção industrial do cobalto	11
3.5 Voltametria	19
3.6 Eletrorecuperação	19
3.7 Eletrorecuperação do cobalto	22
3.8 Planejamento Fatorial e Otimização Experimental de um processo	35
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	36
4.1 Efeitos do pH e da concentração de cobalto	36
4.2 Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente e na morfologia do depósito	37
4.3 Planejamento de Experimentos	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Testes de voltametria cíclica	42
5.1.1 Influência do pH	42
5.1.2 Influência da concentração de cobalto	48
5.1.3 Voltametrias com eletrodo de cobalto	51
5.2 Testes preliminares de eletrólise	53
5.2.1 Influência da densidade de corrente	53
5.2.2 Análise da estrutura dos depósitos por MEV e EDS	56
5.3 Planejamento Experimental	58
5.3.1 Dados obtidos nos experimentos do planejamento	58
5.3.2 Análise estatística dos dados	63
5.3.3 Superfície resposta e gráfico de contorno dos dados	75
5.3.4 Otimização dos parâmetros da eletrólise	79
5.3.5 Imagens de MEV/EDS dos depósitos obtidos no planejamento	81
6 CONCLUSÕES	86
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
ANEXO A – Dados do planejamento fatorial para cálculo das eficiências de corrente e consumos energéticos específicos	93
ANEXO B – Relatórios gerados do EDS dos depósitos dos testes preliminares de eletrólise. ..	94
ANEXO C – Média de eficiência de corrente e consumo energético de todos os efeitos principais e interações de segunda, terceira e quarta ordens gerados pelo Minitab® 15.	99
ANEXO D – Imagens de MEV/EDS dos depósitos obtidos no planejamento fatorial 2 ⁴	103
ANEXO E – Distribuição F de Fisher-Snedecor	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Minerais de Cobalto	5
Tabela 3.2	Potencias padrão de redução de alguns componentes	24
Tabela 4.1	Valores dos níveis para as variáveis a serem investigadas	40
Tabela 4.2	Planejamento fatorial 2^4 realizado no estudo, com uma réplica para cada experimento e três réplicas no ponto central	40
Tabela 5.1	Áreas das curvas catódicas obtidas dos voltamogramas de influência do pH	44
Tabela 5.2	Áreas das curvas anódicas obtidas dos voltamogramas de influência do pH	45
Tabela 5.3	Razão entre as áreas das curvas catódica e anódica obtidas nas voltametrias cíclicas do efeito do pH na deposição do cobalto	47
Tabela 5.4	Valores de eficiência de corrente obtidos no teste do efeito da densidade de corrente por 1 dia, a $55\text{ }^\circ\text{C}$, pH 2,5, agitação de 60 rpm e 50 g.L^{-1} de cobalto	53
Tabela 5.5	Resultados do planejamento experimental 2^4 com 2 réplicas para cada experimento para os parâmetros avaliados do processo eletrolítico do cobalto	59
Tabela 5.6	Resultados do planejamento 2^4 para o ponto central com 3 réplicas	59
Tabela 5.7	ANOVA gerada para efeitos das variáveis principais e de suas interações na eficiência de corrente	67
Tabela 5.8	Coefficientes estimados do modelo empírico para os efeitos na eficiência de corrente pelo ajuste das variáveis, com $R^2 = 0,9981$	68
Tabela 5.9	ANOVA gerada para efeitos das variáveis principais e de suas interações no consumo energético específico	71
Tabela 5.10	Coefficientes estimados do modelo empírico para os efeitos no consumo energético específico pelo ajuste das variáveis, com $R^2 = 0,9984$	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Ocorrência do cobalto no globo terrestre	4
Figura 3.2	Principais aplicações do cobalto	6
Figura 3.3	(A) Produção de minerais de cobalto e (B) Produção do cobalto metálico entre 1992 e 2010	8
Figura 3.4	(A) Distribuição da produção mundial de minerais de cobalto e (B) distribuição da produção mundial de cobalto refinado	9
Figura 3.5	Produção de minerais de níquel, em mil toneladas, no período de 2013 a 2018.	10
Figura 3.6	Produção de minerais de cobalto e cobalto refinado, em mil toneladas, entre 2013 e 2017.	10
Figura 3.7	Fluxograma resumido da produção do cobalto por meio de minérios lateríticos de Níquel	13
Figura 3.8	Fluxograma resumido da produção de cobalto por meio de minérios sulfetados de níquel	15
Figura 3.9	Fluxograma resumido da produção de cobalto por meio de minérios de cobre	18
Figura 3.10	(A) Esquema de nucleação e crescimento na superfície do eletrodo e (B) influência da densidade de corrente nos fenômenos de deposição do metal	22
Figura 3.11	Cobalto metálico comercializado no mercado mundial, na forma de (A) “cobalt flakes” e (B) “cobalt round bottoms”	23
Figura 3.12	Diagrama E_h vs pH para o Cobalto com 1 mol.L^{-1} de $[\text{Co}^{2+}]$ em solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$	25
Figura 3.13	Influência do pH na (A) densidade de corrente i (A.m^{-2}) e na (B) eficiência de corrente ϕ (%)	27
Figura 3.14	Influência da temperatura na (A) densidade de corrente i (A.m^{-2}) e na (B) eficiência de corrente ϕ (%)	28
Figura 3.15	Influência da temperatura no potencial aplicado E (mV) comparado à eficiência de corrente atingida ϕ (%)	28
Figura 3.16	Influência da concentração de cobalto (mol.L^{-1}) na densidade de corrente ϕ (%)	29

Figura 3.17	Influência da concentração do ácido bórico e do lauril sulfato de sódio (LSS) na densidade de corrente ϕ (%)	30
Figura 3.18	Influência do Zn (ppm) na densidade de corrente ϕ (%)	31
Figura 4.1	Célula eletrolítica utilizada nos testes de eletrólise com duração de 1 dia	38
Figura 5.1	Voltamograma do efeito do pH na deposição do cobalto em aço inoxidável 304 na solução de 20 g.L⁻¹ de cobalto, a 25 °C e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$	43
Figura 5.2	Voltamograma do efeito do pH na deposição do cobalto em aço inoxidável 304 na solução de 40 g.L⁻¹ de cobalto, a 25 °C e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$	43
Figura 5.3	Voltamograma do efeito do pH na deposição do cobalto em aço inoxidável 304 na solução de 60 g.L⁻¹ de cobalto, a 25 °C e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$	44
Figura 5.4	Área da curva catódica <i>vs.</i> pH em diferentes concentrações de cobalto	45
Figura 5.5	Área da curva anódica <i>vs.</i> pH em diferentes concentrações de cobalto	46
Figura 5.6	Razão das áreas sob as curvas anódicas e catódicas <i>vs.</i> pH em diferentes concentrações de cobalto (g.L⁻¹)	47
Figura 5.7	Voltamogramas da influência da concentração de cobalto (g.L⁻¹) na deposição do cobalto em aço inoxidável 304, no valor de pH 3, a 25 °C e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$	48
Figura 5.8	Voltamogramas da influência da concentração de cobalto (g.L⁻¹) na deposição do cobalto em aço inoxidável 304, no valor de pH 4, a 25 °C e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$	49
Figura 5.9	Voltamogramas da influência da concentração de cobalto (g.L⁻¹) na deposição do cobalto em aço inoxidável 304, no valor de pH 5, a 25 °C e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$	49
Figura 5.10	Razão das áreas das curvas anódicas e catódicas <i>vs.</i> concentração de cobalto (g.L⁻¹) em diferentes valores de pH	50
Figura 5.11	Voltamograma do efeito da concentração de cobalto (g.L⁻¹) na deposição do cobalto sobre um disco de cobalto a 25 °C, pH 2,5 e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$	51

Figura 5.12	Voltamograma do efeito da agitação na deposição do cobalto sobre disco de cobalto em solução com 60 g.L⁻¹ do metal a 25 °C, pH 2,5 e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$	52
Figura 5.13	Influência da densidade de corrente na eficiência de corrente nos testes de eletrólise com duração de 1 dia, a 55 °C, agitação de 60 rpm e 50 g.L⁻¹ de cobalto	54
Figura 5.14	Formação de bolhas de hidrogênio conforme a deposição do cobalto ao decorrer do tempo de (A) para (C)	55
Figura 5.15	Depósitos produzidos nas eletrólises com duração de 1 dia densidades de corrente de 100 (A), 150 (B), 200 (C), 250 (D) e 300 (E) A.m⁻²	55
Figura 5.16	Imagens de MEV, com aumento de 5000x, dos depósitos obtidos com densidade de corrente de 100 (A), 150 (B), 200 (C), 250 (D) e 300 (E) A.m⁻². Em (F), o EDS do teste com menor densidade de corrente	57
Figura 5.17	Média das eficiências de corrente, em porcentagem, para os experimentos do planejamento fatorial	60
Figura 5.18	Média dos consumos energéticos específicos, em kWh.kg⁻¹, para os experimentos do planejamento fatorial	60
Figura 5.19	Média das voltagens da célula medidas nos experimentos do planejamento	62
Figura 5.20	Gráfico da média dos efeitos individuais das variáveis principais do planejamento na eficiência de corrente (%), considerando os níveis mínimo e máximo de cada, além dos valores no ponto central	63
Figura 5.21	Gráfico da média dos efeitos individuais das variáveis principais do planejamento no consumo energético específico (kWh.kg⁻¹), considerando os níveis mínimo e máximo de cada, além dos valores no ponto central	64
Figura 5.22	Gráfico das interações de segunda ordem das variáveis principais, considerando a média dos dados para cada combinação de nível na eficiência de corrente (%)	65
Figura 5.23	Gráfico das interações de segunda ordem das variáveis principais, considerando a média dos dados para cada combinação de nível no consumo energético específico (kWh.kg⁻¹)	66

Figura 5.24	Distribuição normal dos efeitos das variáveis principais e suas combinações na eficiência de corrente, considerando $\alpha = 0,05$ (termo significativo: $T >2,1$)	69
Figura 5.25	Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis e suas combinações na eficiência de corrente, considerando $\alpha = 0,05$ (termo significativo: $T >2,1$)	70
Figura 5.26	Distribuição normal dos efeitos das variáveis principais e suas combinações no consumo energético específico, considerando $\alpha = 0,05$ (termo significativo: $T >2,1$)	73
Figura 5.27	Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis e suas combinações no consumo energético específico, considerando $\alpha = 0,05$ (termo significativo: $T >2,1$)	73
Figura 5.28	Análise dos resíduos para o modelo empírico da eficiência de corrente	74
Figura 5.29	Análise dos resíduos para o modelo empírico do consumo energético específico	75
Figura 5.30	Gráficos das superfícies respostas a partir dos dados obtidos no planejamento para a eficiência de corrente (%)	76
Figura 5.31	Gráficos de contorno das superfícies resposta a partir dos dados obtidos pelo planejamento de experimentos para a eficiência de corrente (%)	77
Figura 5.32	Gráficos das superfícies respostas a partir dos dados obtidos no planejamento para o consumo energético específico (kWh.kg^{-1})	78
Figura 5.33	Gráficos de contorno das superfícies resposta a partir dos dados obtidos pelo planejamento de experimentos para o consumo energético específico (kWh.kg^{-1})	78
Figura 5.34	Gráficos de otimização considerando a obtenção da máxima eficiência	79
Figura 5.35	Gráficos de otimização mostrando a melhor condição obtida, considerando como principal alvo o consumo energético específico próximo de zero	80
Figura 5.36	Imagens macroscópicas dos depósitos obtidos no planejamento	82
Figura 5.37	Imagens de MEV, com aumento de 5000x, dos experimentos (1), (A), (B), (C) e (D) do planejamento e seus respectivos espectros de EDS	84

1 INTRODUÇÃO

O cobalto é um metal amplamente presente tanto no cotidiano da população mundial quanto em grandes indústrias, e por isso vem sendo considerado tecnologicamente essencial, sendo aplicado no setor de bens eletrônicos (baterias) e na indústria automobilística (carros elétricos). Devido à atual demanda e sua disponibilidade na crosta terrestre, seu alto valor agregado tem incentivado investimentos no estudo das melhores condições de sua obtenção via processos eletrolíticos. Além disso, muitos são os estudos na área de recuperação do metal a partir de materiais reciclados, como nos estudos de Freitas (2007) e Garcia *et al.* (2008), que impulsionaram o aumento na importação e exportação de rejeitos contendo cobalto.

Entre 2012 e 2018, houve uma crescente demanda por baterias de carros elétricos, provocando uma elevação do preço do metal, de 5 mil para 96 mil US\$.ton⁻¹, declinando mais recente para cerca de 25 mil US\$.ton⁻¹, devido à dificuldade desses veículos se estabelecerem no mercado (sites *tradingeconomics.com* e *independent.com*). Isso mostra o quanto o cobalto depende do mercado especulativo de suas principais aplicações.

O maior produtor de minerais de cobalto do mundo é a República Democrática do Congo, um país que vive entre a riqueza de seus recursos minerais, que garantem trilhões de dólares em exportação, e a extrema pobreza de sua população, comprovada pela posição 176 no ranking do IDH, que compreende 189 países. Possui um alto risco geopolítico, com cerca de 200 mil garimpeiros artesanais, dos quais 40 mil são crianças (site *inthemine.com*). Essa situação de miséria, juntamente com a necessidade mundial por cobalto, coltan (columbita-tantalita) e ouro, propiciou não só a dependência de grande parte da população pobre na garimpagem dessas matérias-primas como também a formação de organizações criminosas como milícias, que dominam a extração ilegal destas commodities. Portanto, o país vive sob constantes conflitos e instabilidade política, o que levou à denominação de “minerais de conflito” ao cobalto, coltan e o ouro (sites *europarl.europa.eu*, *brasildefato.com* e *dw.com*).

Paralelamente a isto, o minério laterítico de níquel, apesar de não representar a maior parte da produção mundial dos minerais de cobalto, compreende 70 % das reservas mundiais deste metal, englobando somente 40 % da produção a partir de minérios de níquel (MOSKALYK, 2000). Mesmo com as principais reservas de cobalto provenientes

desse minério e com a terceira maior reserva de níquel do mundo, o Brasil foi somente o nono maior produtor deste em 2018 e não fica sequer entre os 10 primeiros no caso dos minerais de cobalto (BHAVAN, 2018; USGS, 2019). Apesar da desvalorização do níquel decorrente da crise global após o ano de 2008, que levou as principais mineradoras do país a paralisar a produção de cobalto metálico a partir de 2013 (FONTE-BOA, 2018), atualmente muitas empresas do ramo automobilístico estão investindo na tecnologia dos carros elétricos com promessas para produção de parte ou toda frota híbrida ou total por eletricidade (SHERRITT, 2018), o que implica em dizer que vale a pena investir na produção do cobalto refinado a partir deste minério, pois representa uma saída para o país da dependência do cobalto refinado em outros países, desenvolvendo um mercado interno sólido em comércio de cobalto metálico e estimulando diversos setores da economia brasileira.

Após as etapas de beneficiamento do minério, uma série de operações hidrometalúrgicas é utilizada com o intuito de recuperar Ni e Co e posteriormente separá-los, onde cada um é destinado ao seu respectivo processo eletrolítico (CRUNDWELL, 2011). A eletrólise, última operação da linha de produção, necessita de condições que permitam a formação de um depósito com elevada pureza do metal aliada a um baixo consumo energético. As principais variáveis que influenciam nestes parâmetros são o pH, a temperatura e a concentração de íons Co^{2+} no eletrólito, além da densidade de corrente aplicada entre os eletrodos do sistema. As secundárias são a concentração de aditivos e impurezas.

É importante analisar individualmente as variáveis na etapa de eletrorrecuperação, para que se entenda de que maneira cada uma delas influencia o processo, ou qual a diferença de propriedades químicas e físicas entre depósitos obtidos de acordo com os valores das variáveis. Porém, como estas atuam de forma conjunta no processo, é imprescindível a avaliação das interações entre elas, em primeira, segunda e terceira ordem, já que diferenças de temperatura e de densidade de corrente implicam em diferenças no pH e no transporte de massa dos íons cobalto na interface eletrodo-solução.

Na maior parte dos estudos em que se buscou entender a influência das principais variáveis no processo foram analisados somente os efeitos individuais de cada uma, ou seja, variando uma delas mantendo e as demais constantes, como em Jeffrey *et al.* (2000), Elsherief (2003), Das e Subbaiah (1984), Huang *et al.* (2004), Sharma (2005) e Lu *et al.* (2018). Logo, é de grande relevância o estudo não só dos efeitos individuais, como

também dos combinados entre estas variáveis nos parâmetros fundamentais dos processos eletrolíticos, bem como na qualidade dos depósitos de cobalto.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo geral do presente trabalho é estudar em escala de laboratório a influência de algumas variáveis operacionais no processo de eletrodeposição do cobalto, onde as principais respostas são a eficiência de corrente e o consumo energético, bem como a qualidade dos materiais depositados. Para isto, utilizou-se soluções sintéticas de sulfato de cobalto de concentração semelhante às provenientes das etapas anteriores à eletrólise.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência do pH e da concentração de cobalto nos fenômenos de deposição do metal e eficiência de corrente a partir de voltametria cíclica;
- Avaliar o efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente em testes de eletrólise e na qualidade dos produtos finais;
- Avaliar os efeitos das interações de segunda, terceira e quarta ordens na eficiência de corrente, tensão, consumo energético específico e na pureza dos depósitos obtidos a partir de eletrólitos.
- Verificar a melhor condição do processo a partir dos métodos estatísticos de obtenção da superfície resposta e pelo otimizador desta superfície.

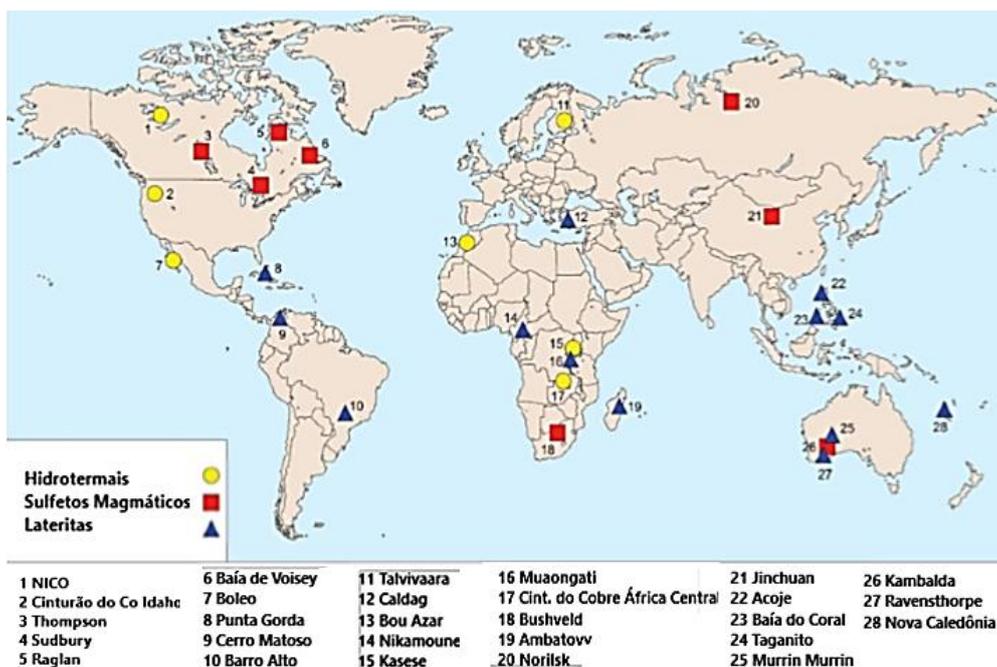
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Definições e informações sobre cobalto

Apesar de ter sido isolado e descoberto somente em 1735, pelo químico suíço Georg Brandt, há 4 mil anos já era usado (na forma de óxido) na coloração de vidros e cerâmicas (*cobalt blue*) pelos antigos egípcios, persas e chineses, ou até mesmo compondo esculturas e pedras preciosas. Sua forma metálica foi reconhecida como elemento somente em 1780, por Torbern Bergman. O nome teve origem do alemão *Kobalt* ou *Kobold*, que significa espírito maligno, dada a sua toxicidade e ao fato de contaminar elementos que demandavam elevada pureza em suas extrações. Sua produção data somente a partir do início do século XX, como subproduto, principalmente, da mineração de níquel e cobre, além também de arsenietos (WANG, 2006).

O cobalto (Co) é um elemento natural de número atômico 27, cuja ocorrência na crosta terrestre é de 0,002%, ou 20 ppm, o 33º mais abundante do planeta. Na Tabela periódica, localiza-se no bloco de valência d, característica dos metais de transição, no 9º período. Suas valências principais são +2 e +3, sendo a primeira predominante. Em sua forma metálica (Co⁰), a cor característica do material é prateada. Sua densidade é de 8,9 g.cm⁻³, ponto de fusão em 1450 °C e de ebulição em 2900 °C. Naturalmente pode ser encontrado em solos, rochas e águas, Figura 3.1, além de plantas, animais e em meteoritos (ROBERTS, 2014).

Figura 3.1 – Ocorrência do cobalto no globo terrestre.



Fonte: (Adaptado de ROBERTS, 2014).

Dentre as formas alotrópicas do cobalto, a mais estável é a de estrutura cristalina do tipo hexagonal de corpo centrado, designado como forma α . Esta estrutura, por meio de tratamento térmico até 417 °C, muda para a forma β , estrutura cristalina cúbica de face centrada ou CFC, que pode ser estabilizada pela adição de pequena quantidade de ferro (NICHOLLS, 1973).

É classificado como metal ferroso pela grande semelhança de propriedades com o elemento ferro. É um elemento ferromagnético, de elevadas resistência e dureza, bem como propriedades magnéticas comparáveis ao ferro. Pela afinidade com este elemento, tem características siderofílicas. Além disso, é um elemento calcófilo, por sua afinidade com o elemento cobre, pela classificação geoquímica de Goldschmidt (CRAVEIRO, 2011). Na Tabela 3.1, encontram-se as ocorrências mineralógicas do cobalto e suas respectivas proporções do metal em cada mineral.

Tabela 3.1 – Minerais de Cobalto.

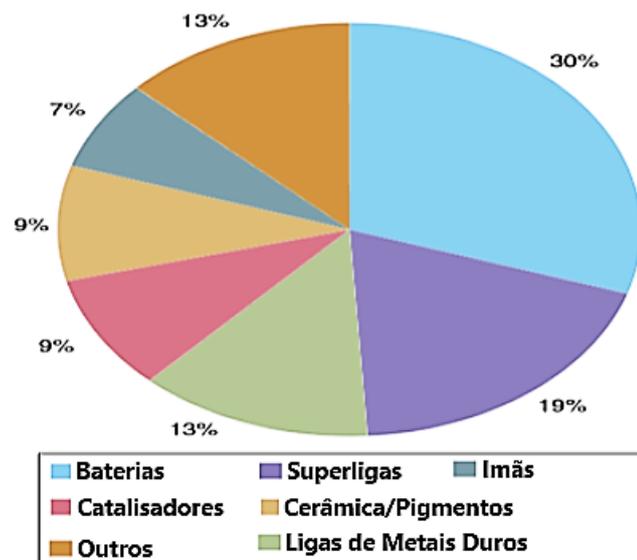
Mineral	Fórmula Química	Porcentagem de Cobalto (%)
Cobaltopentlandita	Co_9S_8	67,40
Heterogenita-2H	$\text{Co}^{3+}\text{O}(\text{OH})$	64,10
Heterogenita-3R	$\text{Co}^{3+}\text{O}(\text{OH})$	64,10
Linnaeita	$\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}_2\text{S}_4$	57,95
Esferocobaltita	CoCO_3	49,55
Cattierita	CoS_2	47,89
Cobaltita	CoAsS	35,52
Eritrita	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	29,53
Carrollita	$\text{Cu}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{S}_4$	28,56
Glaucodotita	$(\text{Co},\text{Fe})\text{AsS}$	26,76
Safforita	$(\text{Co},\text{Fe})\text{As}_2$	21,25
Willyamita	$(\text{Co},\text{Ni})\text{SbS}$	20,78
Skutterudita	$(\text{Co},\text{Ni})\text{AsS}_3$	17,95
Kolwezita	$(\text{Cu},\text{Co})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	17,84
Siegenita	$(\text{Ni},\text{Co})_3\text{S}_4$	14,51

Fonte: (Adaptado de ROBERTS, 2014).

3.2 Cobalto e suas aplicações

O perfil de aplicações do cobalto mudou consideravelmente nos últimos 40 anos. Anteriormente, com desenvolvimento embrionário das indústrias de alta tecnologia, o metal era majoritariamente aplicado em ligas e superligas, assim como em catalisadores, com pouco uso em baterias. A partir do desenvolvimento e melhoramento de diversas tecnologias como computadores, telefones e carros elétricos, o uso do cobalto em baterias disparou, atingindo a marca de 30% do total de aplicações do metal, como mostra a Figura 3.2. Considerando o crescente desenvolvimento dessas tecnologias, esse percentual tenderá inevitavelmente a aumentar.

Figura 3.2 – Principais aplicações do cobalto.



Fonte: (adaptado de ROBERTS, 2014).

Em baterias o cobalto está presente em diferentes composições. As baterias de lítio-íon, compostas de LiCoO_3 , podem conter mais de 60% de cobalto, enquanto nas baterias de Li-Ni-Al-Co a quantidade é de aproximadamente 9%. Nas baterias de Ni-MH há quantidades acima de 15% de cobalto. Em baterias do tipo Ni-Cd, são usados óxidos e hidróxidos de cobalto, na faixa de 1 a 5% na composição.

Compondo ligas e superligas, é usado nos motores e turbinas de jatos em equipamentos elétricos, em materiais de elevada resistência e alta performance, materiais

que precisam suportar muito atrito e em aplicações odontológicas de próteses. Além disso, em ímãs de Al-Ni-Co de baixa energia.

Como catalisador, é usado nas etapas de polimerização e oxidação de plásticos para fabricação de resinas e nas reações de hidrotreatamento, transformação de gás natural em óleo diesel e remoção de enxofre de óleo cru em processos de refino de petróleo na cadeia petroquímica.

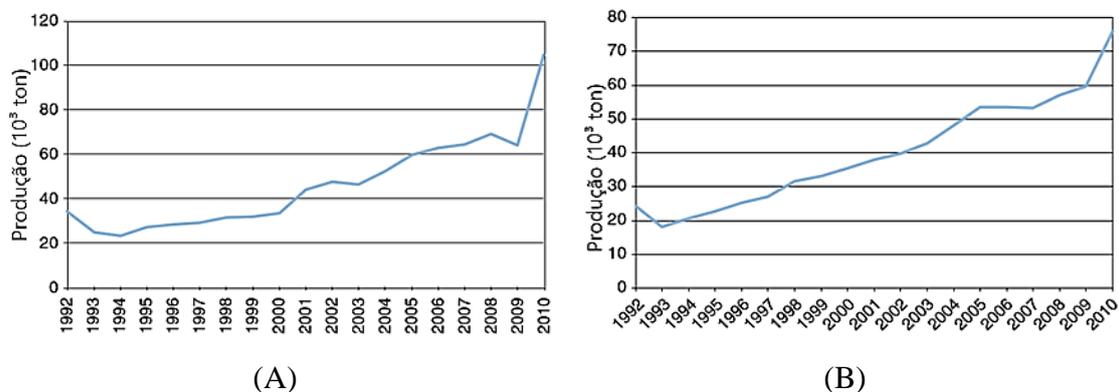
Outras aplicações incluem funções como material aglutinante em materiais de elevada dureza como carbonetos cementados e ferramentas compostas de diamante, em pigmentos para fabricação de vidro, esmaltes e cerâmicos, em conectores eletrônicos e circuitos integrados (ROBERTS, 2014).

3.3 Mercado mundial do cobalto

O cobalto, que move 5,19 bilhões em exportações no mundo atualmente (OEC, 2019), é explorado em sua forma mineral desde 1924, tanto de depósitos primários e secundários como em rejeitos de mineração. Como um subproduto das minerações de cobre e níquel, principalmente do primeiro, sua economia é diretamente afetada pela produção destes dois metais, ou seja, o aumento da demanda por cobalto é acompanhada pelo aumento diretamente proporcional da demanda destes últimos (BGR, 2017).

De acordo com a Figura 3.3, é possível observar que, durante a década de 90 e a primeira década do século XXI, a produção de minerais de cobalto e cobalto metálico aumentou consideravelmente, de cerca de 20 mil para mais de 100 mil toneladas por ano (ROBERTS, 2014), o que pode ser explicado pela expansão e evolução das tecnologias eletrônicas (baterias de celulares e eletrônicos), de carros (híbridos e elétricos) e indústrias (catalisadores), culminando em um aumento na demanda pelo metal.

Figura 3.3 – (A) Produção de minerais de cobalto e (B) produção do cobalto metálico entre 1992 e 2010.

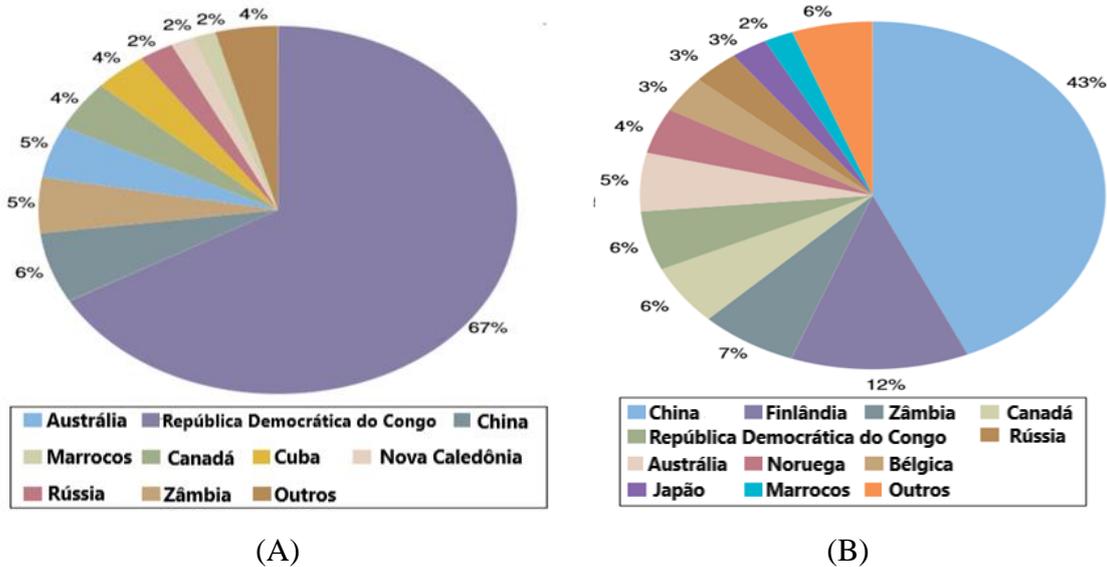


Fonte: (adaptado de ROBERTS, 2014).

A produção mundial de minerais de cobalto atualmente é amplamente dominada pela República Democrática do Congo, pelo cinturão do cobre, representando 48% das reservas mundiais (BGR, 2017), cujo domínio, até 2012, chegou a 65% da produção global, indicado pela Figura 3.4 (A), mais de dez vezes o volume de produção da segunda colocada, a China. Segundo dados do site da OEC (*The Observatory of Economic Complexity*), em 2019, a República Democrática do Congo chegou a incríveis 91% da exportação mundial de minerais de cobalto.

Porém, quando se trata de produtos de maior valor agregado do metal, como cobalto metálico, o domínio é chinês, com mais de 40% da produção mundial, como mostra a Figura 3.4(B), o que se justifica pelo fato de que o país africano não possui refinarias de grande capacidade instalada que permitam o aumento do valor agregado do produto a ser exportado para o mercado externo, sendo então somente responsável pela disponibilização de uma das commodities mais básicas do cobalto. Apesar disso, o mercado total do cobalto, em 2017 chegando a 2,18 bilhões de dólares, ainda é dominado pelo país africano, que detém 32%. Outros importantes produtores de minerais de cobalto são a Zâmbia, Austrália, Canadá, Cuba, Rússia, Nova Caledônia e Marrocos.

Figura 3.4 – (A) Distribuição da produção mundial de minerais de cobalto e (B) distribuição da produção mundial de cobalto refinado.

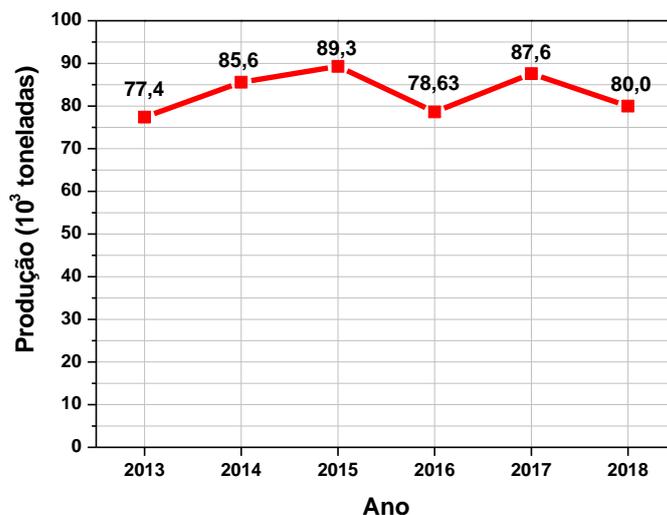


Fonte: (adaptado de ROBERTS, 2014).

No Brasil, os principais produtores de cobalto nesta década são a Votorantim Metais S.A., a partir de minério de níquel-cobalto laterítico com mina localizada em Niquelândia, Goiás, e refinaria em São Miguel Paulista (SP), a Mirabela Nickel Ltd., a partir de minério sulfetado de níquel, na Bahia (BHAVAN, 2018).

Apesar de possuir a terceira maior reserva de níquel do mundo (11 das 89 milhões de toneladas), de onde o cobalto é obtido, o Brasil não produziu grandes quantidades ao longo dos últimos anos. Entre 2013 e 2017, como mostra a Figura 3.5, foi produzida uma média de 83,71 mil toneladas por ano de Ni, ficando na nona posição entre os produtores deste metal no mundo em 2017. Além disso, nota-se também que não houve grande variação da quantidade de Ni produzido no período mencionado, no qual houve baixa do preço desse metal, desestimulando as indústrias a produzir quantidade maior de níquel, haja vista o considerável consumo energético de seu processamento (PISSOLATI, 2017).

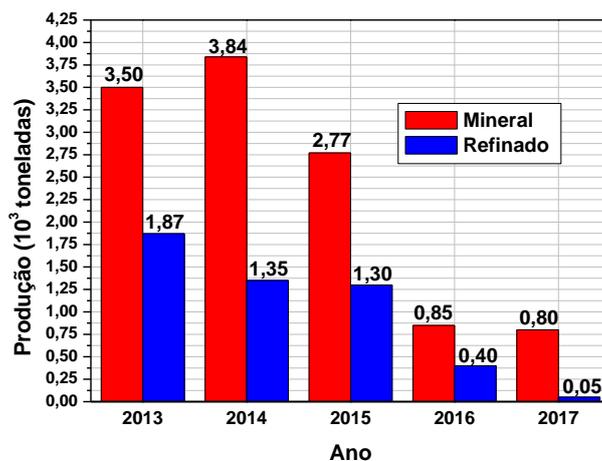
Figura 3.5 – Produção de minerais de níquel, em mil toneladas, no período de 2013 a 2018.



Fonte: (BGS, 2019; USGS, 2019).

Este valor reflete na produção de minerais de cobalto e cobalto refinado (óxido, sulfato, carbonato, entre outros compostos derivados), demonstrada na Figura 3.6, onde percebe-se o declínio, entre 2013 e 2017, de 3500 para 800 toneladas do primeiro, enquanto a do segundo foi de 1870 para 50 toneladas.

Figura 3.6 – Produção de minerais de cobalto e cobalto refinado, em mil toneladas, entre 2013 e 2017.



Fonte: (BGS, 2019; USGS, 2019).

Em 2017, o Brasil foi somente o 16º e 17º maior produtor de minerais de cobalto e cobalto refinado, respectivamente. Em 2018, com a produção de níquel em 80 mil toneladas, o cenário para o cobalto provavelmente não foi alterado. O que pode mudar essa situação, como observado no item 1, é o elevado investimento, para os próximos 6 anos, na produção de carros elétricos por parte de grandes fabricantes do mercado mundial, como a VolvoTM, TeslaTM, JaguarTM, GMTM, FordTM, MercedesTM e AudiTM (SHERRITT, 2018), que trazem consigo a elevada demanda por níquel e cobalto, o que pode incentivar a maior produção destes dois metais no Brasil.

3.4 Produção industrial do cobalto

A mineração do cobalto se dá, essencialmente, por intermédio da mineração de elementos muito presentes no cotidiano humano, o cobre e o níquel, logo sua extração ocorre majoritariamente como subproduto destes metais. São elementos que coexistem em todas as regiões, cada um em sua proporção, devido a suas propriedades semelhantes. Em minérios de cobre, haverá uma porcentagem de níquel e cobalto associada, funcionando da mesma forma para minérios de níquel. Isso significa que, em termos industriais, para produção do cobalto em suas formas comercializáveis, como hidróxido, óxido, sulfato, carbonato e metálica, algumas etapas serão necessárias para que seja possível obter produtos de elevada pureza.

Os principais minérios de produção primária de cobalto são os minérios de níquel sulfetados e lateríticos, e os minérios de cobre sulfetados. Os dois primeiros somados compreendem metade da produção do cobalto mundial, sendo o último representante de quase a outra metade. O restante da produção, entre 1 e 2 mil toneladas por ano, se dá via minérios de arsênio (CRUNDWELL, 2011).

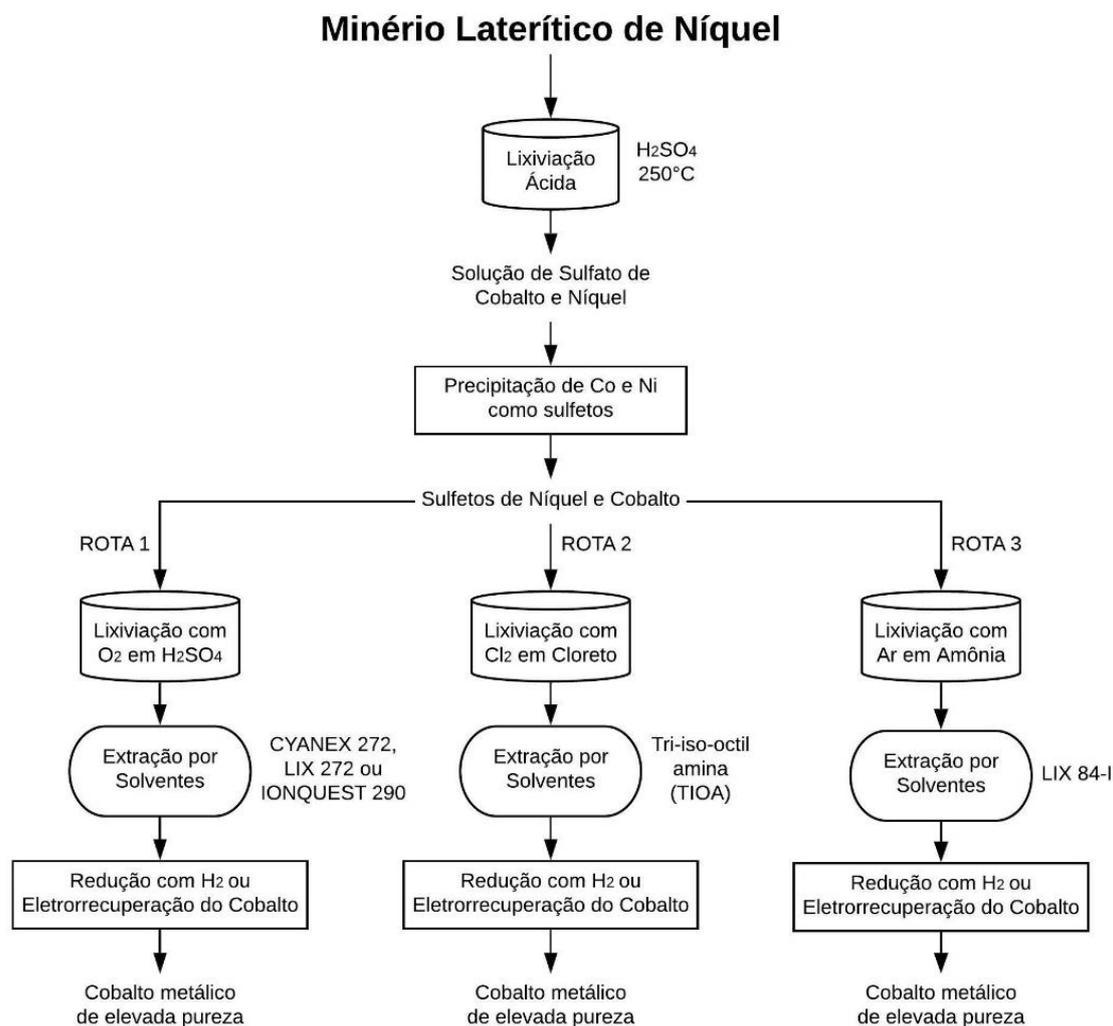
Em minérios de níquel sulfetados, o cobalto se encontra na forma de pentlandita, $(\text{Ni,Fe,Co})_9\text{S}_8$, enquanto em lateríticos o cobalto está contido na fração limonítica da laterita na goethita, $(\text{Fe,Ni,Co})\text{OOH}$. Já em minérios de cobre, originalmente estava na forma de carrolita, Co_2CuS_4 , que com a ação do intemperismo se dividiu em heterogenita, CoOOH , e esferocobaltita, CoCO_3 , em associação com malaquita, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, e crisocolla, $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Em minérios de arsênio, geralmente é extraído da skutterudita,

(Co,Fe,Ni)As_x (CRUNDWELL, 2011). Este item focará mais na recuperação do cobalto por meio de minérios de níquel e cobre.

Na produção do cobalto a partir de minérios lateríticos de níquel, Figura 3.7, o cobalto é extraído da fração sólida por meio da lixiviação com ácido sulfúrico (H₂SO₄ 98%) a 250 °C e 40 bar, dissolvendo-se na forma de Co²⁺, separando-se a fase líquida da sólida por decantação. Ao final deste processo, a solução lixiviada contém cerca de 0,4 e 6 g.L⁻¹ de Co²⁺ e Ni²⁺, respectivamente, recuperando-se 95% do cobalto da fração laterítica.

Impurezas como Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn são removidas através de neutralização e a solução purificada passa por um tanque com borbulhamento de ácido sulfídrico (H₂S) a temperaturas entre 80 e 120 °C e pH 3, de forma que níquel e cobalto precipitam na forma de sulfetos, com recuperação de 98 a 99 % do cobalto presente na solução pós-neutralização. Este processo se mostra vantajoso pelo fato de não coprecipitar impurezas remanescentes do processo de neutralização, como o cálcio, que poderia provocar problemas em processos posteriores (CRUNDWELL, 2011). Os sulfetos precipitados de níquel e cobalto podem passar por três tipos de lixiviação: com O₂ em ácido sulfúrico, com Cl₂ em soluções de cloreto ou com ar em amônia.

Figura 3.7 – Fluxograma resumido da produção do cobalto por meio de minérios lateríticos de níquel.



Fonte: (Adaptado de CRUNDWELL, 2011).

Na lixiviação com borbulhamento de oxigênio em H_2SO_4 (rota1), o processo contínuo de contato entre sulfetos, oxigênio e ácido sulfúrico promove a formação de sulfatos solúveis em meio aquoso, sendo a solução final composta por 95 g.L^{-1} de Ni e 7 g.L^{-1} de cobalto. Na lixiviação em solução de cloreto (rota 2), a solução lixiviante é composta por cloreto de cobre (I), que reage diretamente com os sulfetos e com o gás cloro, formando cloreto de cobre (II). A solução final contém cerca de 220 g.L^{-1} de Ni e 11 g.L^{-1} de Co. E, por último, a lixiviação com borbulhamento de ar em NH_3 (rota 3) consiste em duas etapas de contato entre lama de sulfetos, amônia e oxigênio em autoclaves, com temperaturas entre 105 e $120\text{ }^\circ\text{C}$ a pressões entre 7 e 9 bar , O tratamento dos sulfetos com amônia e oxigênio resulta na formação dos complexos $Ni(NH_3)_6SO_4$ e

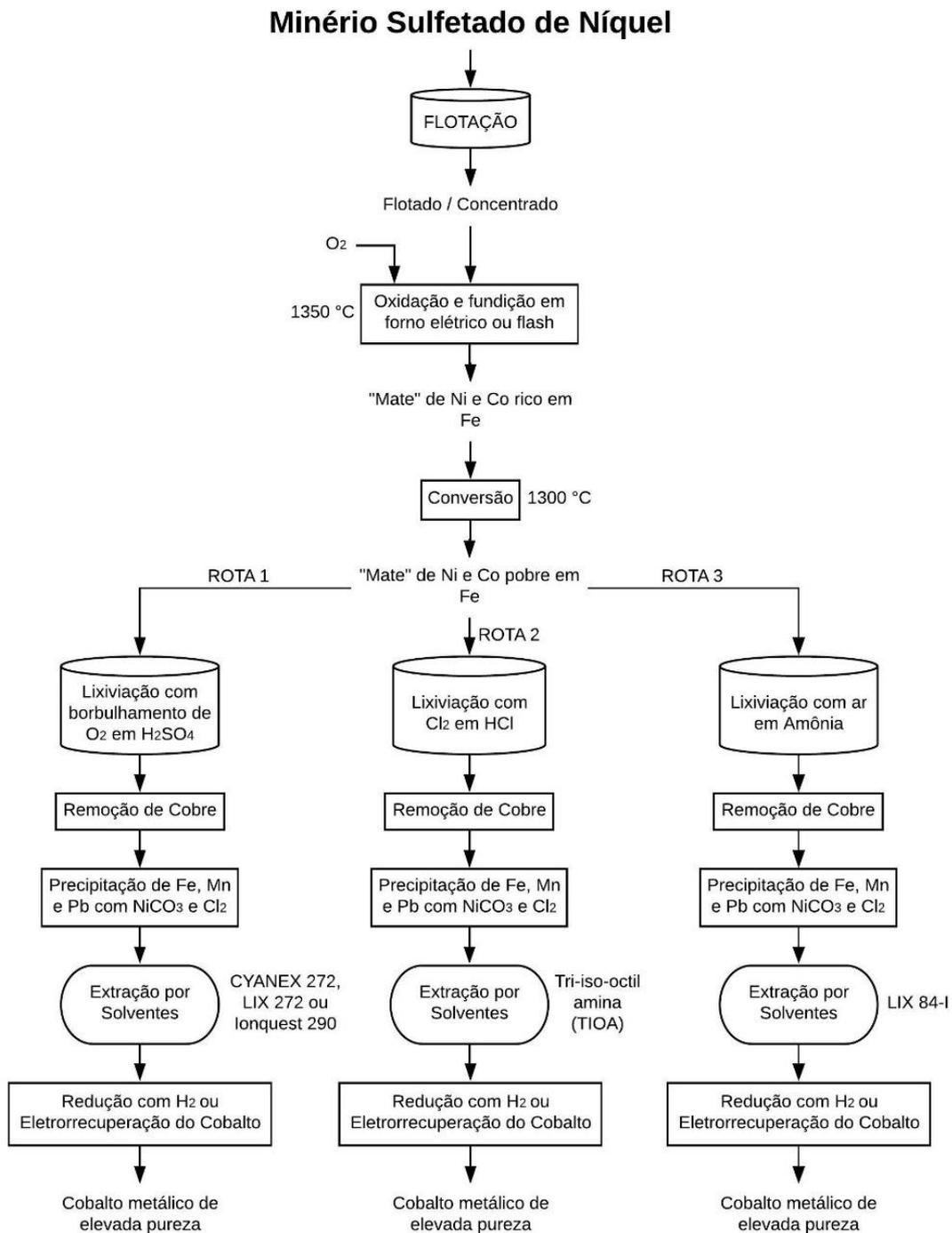
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$, com 99 e 97% de eficiência na recuperação de Ni e Co, respectivamente.

No que tange à extração por solventes, etapa posterior à lixiviação dos sulfetos, na rota 1 utiliza-se o ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfônico (10-25% v/v) a 50°C, comercialmente disponível como CYANEX 272, LIX 272 ou Ionquest 290, seletivos para o cobalto, como extratante. Estando carregado, este passa por uma solução concentrada de ácido sulfúrico para reextração e formação de uma solução aquosa sulfatada pura em cobalto, que é encaminhada para a etapa de obtenção do cobalto metálico. Na rota 2 a extração por solventes é realizada em 4 estágios com solvente orgânico aniônico seletivo para o cobalto, Tri-isooctil amina (TIOA) 17% em diluente aromático, que forma com o cobalto o composto $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{CoCl}_4$ a 30 °C. A fase orgânica carregada de cobalto é lavada, para remoção de níquel solubilizado na fase orgânica, e submetida ao processo de reextração do cobalto a 30 °C, a partir de solução de baixa concentração de íons Cl^- recirculada da eletrorrecuperação deste metal. Na rota 3, o níquel será extraído pelo solvente orgânico LIX 84-I 30% v/v preferencialmente ao cobalto em três estágios, e o refinado, rico em cobalto, levado para a etapa de obtenção do metal puro (CRUNDWELL, 2011).

O cobalto, após a extração por solventes, pode ser eletrorrecuperado em solução a 60 °C, valor de pH 1, 3,7 V de tensão e 220 A.m^{-2} de densidade de corrente, com eficiência de corrente de 90%, com pureza maior que 99,95%. Outra forma é pela redução com hidrogênio, borbulhado a uma pressão de 35 bar, em temperaturas em torno de 175 °C, na presença de sementes de cobalto, produzindo cobalto metálico com pureza de 99,9% (CRUNDWELL, 2011).

Voltando-se agora para a produção do cobalto proveniente de minérios sulfetados de níquel, ilustrado pela Figura 3.8, pode-se destacar quatro processos principais que antecedem as etapas de lixiviação e as posteriores na obtenção de cobalto puro: flotação, oxidação, fundição e conversão. A primeira nada mais é do que um processo de separação sólido/sólido sob agitação e borbulhamento de ar constantes e simultâneos, baseado nas afinidades dos sólidos com a água, onde as partículas hidrofóbicas flutam até a superfície e as hidrofílicas afundam; o segundo processo se dá pela transformação dos minerais sulfetados em óxidos; no terceiro, esses óxidos são fundidos; e, finalmente, o quarto promove a oxidação do ferro e do enxofre remanescentes no mate.

Figura 3.8 – Fluxograma resumido da produção de cobalto por meio de minérios sulfetados de níquel.



Fonte: (Adaptado de CRUNDWELL, 2011).

O material é alimentado no tanque de flotação com tamanho médio de partícula menor que 50 μm , com porcentagem entre 1,5 e 3 de Ni e 0,05 e 0,1 de Co. Após a flotação, o concentrado na espuma formada na superfície da suspensão, rica em minerais

sulfetados e pobre em sílica, é removido e separado do concentrado de cobre, contendo 15% de Ni e 0,5% de Co. Essa corrente é dividida em duas, uma alimentada em um forno elétrico acoplado a um ustulador e outra alimentada em um forno flash, de maneira que desempenhem a função simultânea de oxidação e de fusão, ambas trabalhando a 1350 °C. A diferença entre as duas está no fato de que na segunda o calor gerado pela oxidação é usado posteriormente para a fundição, enquanto na primeira promove-se a oxidação dos sulfetos e posteriormente a sua fusão. Além disso, na segunda a perda de Ni para a escória é maior.

Dentro desses fornos, ocorre a oxidação parcial dos sulfetos de níquel, cobalto e ferro, seguida da fusão desses óxidos e da sílica ainda presente no concentrado, com dissolução simultânea do óxido de ferro na sílica. A ganga de sílica fundida com ferro dissolvido é separada do mate, cuja composição é de 40% do Ni e 0,5% do Co, porém ainda com 25% de Fe. Para remoção dessa quantidade remanescente de ferro e também de enxofre, emprega-se a conversão, que oxida totalmente esses dois, formando uma escória contendo ferro e enxofre oxidados e produzindo um mate de Ni (50 a 60%) e Co (1%) pobres em ferro (1%).

Esse mate passa pelas mesmas etapas sequenciais já discutidas nesse tópico, a lixiviação, extração e a eletrorrecuperação ou redução com gás hidrogênio, gerando cobalto metálico, exceto pela etapa de lixiviação, que deve ser seguida de remoção do cobre, pois a concentração deste no mate é muito maior do que no precipitado de sulfetos descrito anteriormente. Além disso, a remoção das impurezas antes da etapa de extração por solventes é realizada pela neutralização destas em solução de carbonato de níquel (NiCO_3) com borbulhamento de gás cloro (CRUNDWELL, 2011).

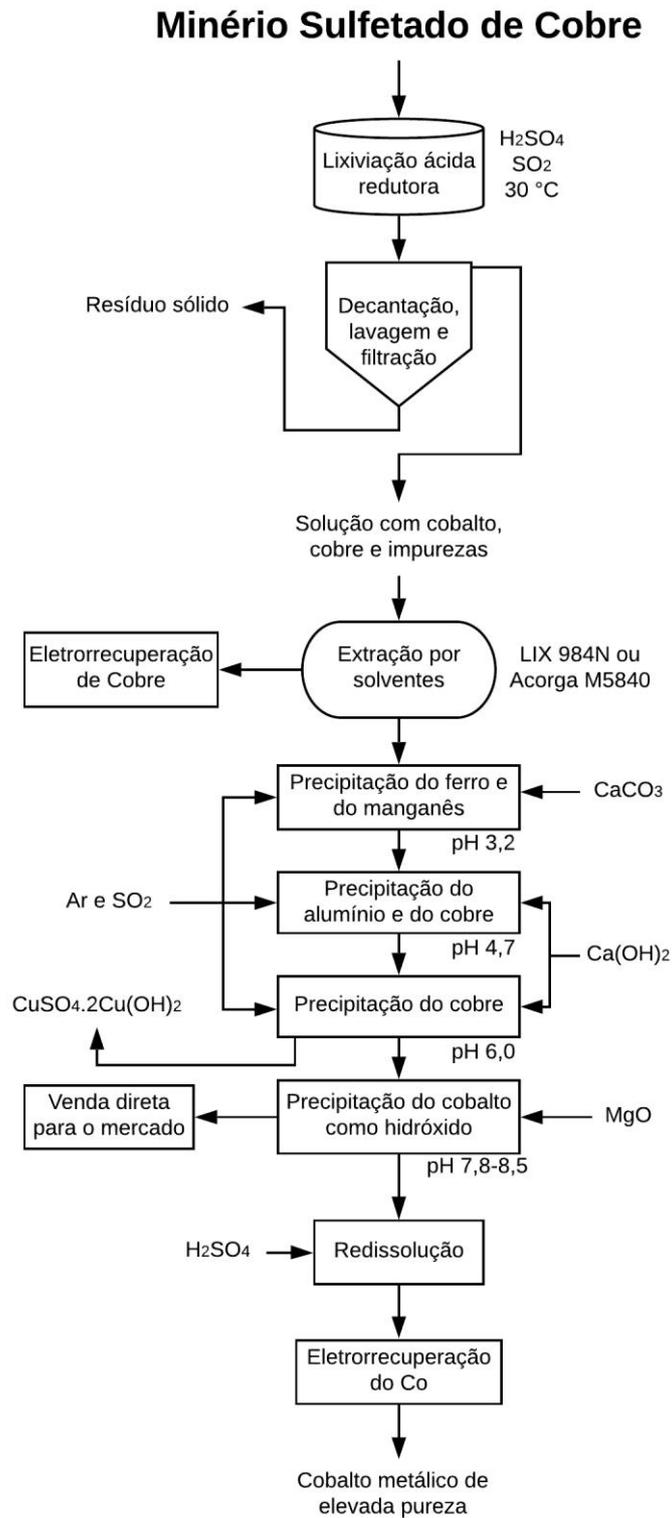
Para a produção do Co proveniente de minérios de cobre, exemplificado na Figura 3.9. Como a grande parte se dá no cinturão do cobre na África Central, mais especificamente República Democrática do Congo e Zâmbia, a explicação se baseia nos processos que ocorrem nos polos minerais e metalúrgicos instalados nestes países. A produção do cobalto se dá via lixiviação, seguida de extração por solventes, etapas de remoção de impurezas e, finalmente, precipitação do cobalto como hidróxido ou eletrorrecuperação do cobalto em sua forma metálica.

A etapa de lixiviação consiste na reação do material a 30 °C com ácido sulfúrico em meio aquoso e borbulhamento de SO_2 . A adição deste último se justifica pela forma

trivalente do cobalto na heterogenita (CoOOH), que é instável em solução aquosa e não se dissolve facilmente, havendo então a necessidade da redução dessa forma para Co^{2+} , que permite a ação do ácido para formação do sulfato de cobalto em solução. A suspensão é decantada, lavada e filtrada, formando uma corrente de resíduos sólidos, e uma de solução rica em cobre e cobalto, 7 e 22 g.L^{-1} , respectivamente, encaminhada para o processo de extração por solventes. Nesse processo, o cobre é extraído ou por ACORGA M5640 ou por LIX 984N, diluídos na proporção de 20 a 35% em ShellSol 2325, um derivado de petróleo. O solvente orgânico carregado com cobre é levado para reextração do cobre e posterior eletrorrecuperação do metal.

O refinado rico em cobalto é submetido ao processo de remoção de impurezas, que ocorre em três estágios, com ajuste de pH por Ca(OH)_2 e borbulhamento de ar e SO_2 . No primeiro, com pH 3,2, ferro e manganês são oxidados e precipitados. Após a remoção dos precipitados, eleva-se o pH para 4,7, precipitando alumínio e cobre. Eleva-se mais uma vez o pH, desta vez para 6, precipitando praticamente todo cobre remanescente. A solução purificada de cobalto é submetida à precipitação na forma de hidróxido com MgO e pH entre 7,8 e 8,5. Uma parte do produto sólido é vendida diretamente para o mercado, enquanto outra é redissolvida em solução aquosa de ácido sulfúrico, com pH entre 6,2 e 6,5, culminando numa solução com mais de 20 g.L^{-1} de Co^{2+} , que, por sua vez, é submetida à eletrorrecuperação do cobalto, com catodo de aço inoxidável e anodo de liga de Pb-Sb (6%), potencial entre 4 e 4,5 V, 300 A.m^{-2} , com ciclo de deposição de 4 a 5 dias, obtendo-se cobalto metálico de pureza entre 99,65 e 99,7% (CRUNDWELL, 2011).

Figura 3.9 – Fluxograma resumido da produção de cobalto por meio de minérios de cobre.



Fonte: (Adaptado de CRUNDWELL, 2011).

3.5 Voltametria

A técnica de voltametria é utilizada para estudar fenômenos eletroquímicos que ocorrem na interface entre o eletrodo (substrato) e a solução. O fundamento da técnica é avaliar o comportamento da variação de corrente frente à variação de um potencial aplicado. Pode-se operar com variação do potencial de um ponto até o mesmo ponto (ciclo) ou de um ponto a outro, denominados voltametria cíclica e linear, respectivamente, obtendo-se a curva de polarização, chamada de voltamograma.

Em geral, os testes consistem no uso de dois, três ou quatro eletrodos. No primeiro caso, somente estão presentes o eletrodo de trabalho e o de referência. No segundo caso, além destes usa-se um contraeletrodo ou eletrodo auxiliar, e no terceiro caso adiciona-se outro eletrodo de trabalho, sendo a configuração mais usada a de três eletrodos. Nesta, aplica-se o potencial no eletrodo de trabalho tendo o eletrodo de referência como um voltímetro medidor desta ddp, visto que a resistência deste é grande frente ao resto do sistema, de maneira que a corrente percorra somente o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo.

Geralmente, o eletrodo de trabalho deve possuir área pequena, enquanto o de referência e o contraeletrodo devem ter área grande, para que a polarização ocorra somente no primeiro. O eletrodo de trabalho pode ser posicionado como catodo ou anodo, dependendo de qual fenômeno se quer estudar. Caso seja preciso analisar a redução de um íon ou molécula em solução, o eletrodo de trabalho deve ser posicionado como catodo, caso contrário, quando se deseja analisar o fenômeno de oxidação, este deve ser posicionado como anodo do sistema (PACHECO *et al.*, 2013).

3.6 Eletrorrecuperação

Uma importante relação no ramo da eletrorrecuperação de metais é dada pela Equação (1), a lei de Faraday, que relaciona a massa de metal depositado no eletrodo com a densidade de corrente submetida no sistema em uma área definida do eletrodo (ZOSKI, 2007).

$$m = \frac{MIt}{nF} \quad (1)$$

A variável m é a massa teórica, M a massa molar do metal depositado, n o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday, I a corrente e t o tempo de eletrólise. Considerando um processo com máxima eficiência de corrente, isto é, 100%, é possível calcular a massa teórica a ser depositada a partir da corrente utilizada para a redução do metal em um tempo estimado de duração do processo.

Em geral, não se obtém eficiência de corrente máxima devido à competição dos sítios ativos do eletrodo entre o metal de interesse, impurezas e íons componentes do eletrólito. A eficiência de corrente é calculada, então, pela razão entre a massa depositada no eletrodo e a massa teórica (POPOV, 2002).

O consumo energético das células, CE , representado pela Equação (2), dado geralmente em Wh ou kWh, depende também do potencial aplicado e da carga da célula ($Q = I \times t$). A propriedade intensiva é chamada de consumo energético específico, CE_e , Equação (3), dado em Wh.g⁻¹ ou kWh.kg⁻¹, parâmetro mais frequentemente estudado nas indústrias, pois relaciona a energia consumida no processo eletrolítico com a quantidade produzida do metal.

$$CE = \frac{V_{it}}{\epsilon_I} \quad (2)$$

$$CE_e = \frac{CE}{m} \quad (3)$$

V é a diferença de potencial aplicada no sistema, I a corrente, t o tempo de duração do processo, m a massa depositada do elemento de interesse e ϵ_I a eficiência de corrente do processo.

O valor do potencial aplicado na célula depende de uma série de fatores, como indica a Equação (4). Vale lembrar que por convenção, o potencial aplicado no sentido da redução no catodo tem sinal negativo.

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{eq}} - \eta_a - \eta_c - \sum RI \quad (4)$$

E_{cel} é o potencial a ser aplicado, E_{eq} é o potencial de equilíbrio entre as reações de eletrodo nos eletrodos, η_a o sobrepotencial anódico ($E^A - E_e^A$), η_c o sobrepotencial catódico ($E^C - E_e^C$), R representa as resistências dissipativas ao longo do sistema e I as correntes exigidas por essas resistências.

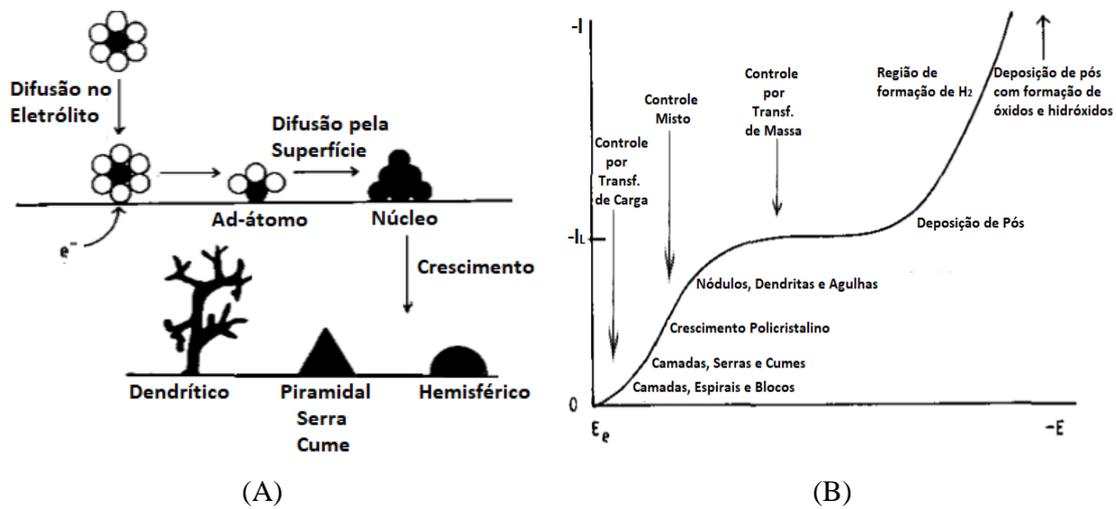
No caso da eletrorrecuperação, conforme o aumento do sobrepotencial negativo, o controle do processo passa por transporte de carga, posteriormente pelo controle misto (carga-massa), até que o aumento da polarização não causa alteração na densidade de corrente, atingindo-se uma densidade de corrente limite, ou seja, o processo passa a ser independente do potencial aplicado, caracterizado pelo controle total por transporte de massa. A partir da corrente limite, o processo dependerá fortemente de fatores como migração e convecção.

Um parâmetro importante na cinética eletroquímica é a densidade de corrente de troca (i_0), que determina o grau de polarização de um eletrodo. Para eletrodos com valores de i_0 elevados, será necessário passar valores de corrente relativamente altos para deslocar o equilíbrio de uma reação, ou seja, para uma mesma corrente aplicada, se o i_0 for elevado, o sobrepotencial dado para a reação será menor do que aquele gerado em um eletrodo com i_0 pequeno

A nucleação pode ocorrer de diversas formas, mas é unanimidade que, para o crescimento dos núcleos, é necessária a formação de uma monocamada cujo mecanismo de nucleação é bidimensional. Após a formação desta monocamada, a nucleação pode seguir um perfil em espiral ou em blocos.

A densidade de corrente influencia significativamente no perfil de crescimento dos núcleos. Em valores elevados criam-se locais preferenciais de deposição que podem levar à formação de dendritas ou agulhas, enquanto valores baixos favorecem perfis em monocamada, espirais e escadas, denotados na Figura 3.10.

Figura 3.10 – (A) Esquema de nucleação e crescimento na superfície do eletrodo e (B) influência da densidade de corrente nos fenômenos de deposição do metal.



Fonte: (Adaptado de WALSH, 1991).

3.7 Eletrorrecuperação do cobalto

O cobalto metálico gerado atualmente por eletrorrecuperação é comercializado sob a forma de botões (“*cobalt round bottoms*”), placas trituradas (“*cobalt flakes*”) ou folhas (“*cobalt sheets*”) (CRUNDWELL, 2011), como exposto na Figura 3.11. Uma das grandes questões da obtenção do metal por eletrorrecuperação é a redução simultânea deste com o hidrogênio, que ocorre devido ao valor mais negativo de potencial de eletrodo do cobalto. Dentre as principais consequências morfológicas, pode-se destacar a formação de bolhas de hidrogênio no interior do material depositado, fragilizando sua estrutura, bem como a formação de ranhuras na superfície deste material, melhor visualizadas na Figura 3.11 (B).

Figura 3.11 – Cobalto metálico comercializado no mercado mundial, na forma de (A) “cobalt flakes” e (B) “cobalt round bottoms”.



(A)

(B)

Fonte: (CRUNDWELL, 2011; site *vale.com*).

Além da morfologia, a formação do hidrogênio (H₂) provoca sérias consequências como redução da eficiência de corrente e, conseqüentemente, o aumento do consumo energético, já que uma parte da corrente que passa pelos eletrodos é consumida para formação desse gás. Há ainda a possível formação de hidróxido do metal devido ao aumento do pH na interface eletrodo-eletrólito, visto que o íon H⁺ está sendo consumido nessa região.

A redução do hidrogênio em meio ácido ocorre a partir de uma etapa de adsorção o H⁺ na superfície do eletrodo, de acordo com a Equação (5), e posteriormente pode prosseguir via dois mecanismos distintos, ou pela união de dois hidrogênios adjacentes, ou pela reação de um hidrogênio adsorvido com um H⁺ na interface eletrodo-solução por meio da transferência de um elétron, demonstrados nas Equações (6) e (7), respectivamente.



Como no processo eletrolítico do cobalto se utiliza catodos de aço inoxidável para sua deposição, a redução do H^+ , em meio ácido, se intensifica após a formação de camadas do metal na superfície do eletrodo, devido ao maior poder de catálise do cobalto nesta reação em comparação ao ferro e ao cromo (componentes do eletrodo mencionado). A densidade de corrente de troca (i_0) do Co é cerca de 6,3 e 158,5 vezes maior do que a do Fe e do Cr, respectivamente, como mostra a Tabela 3.2.

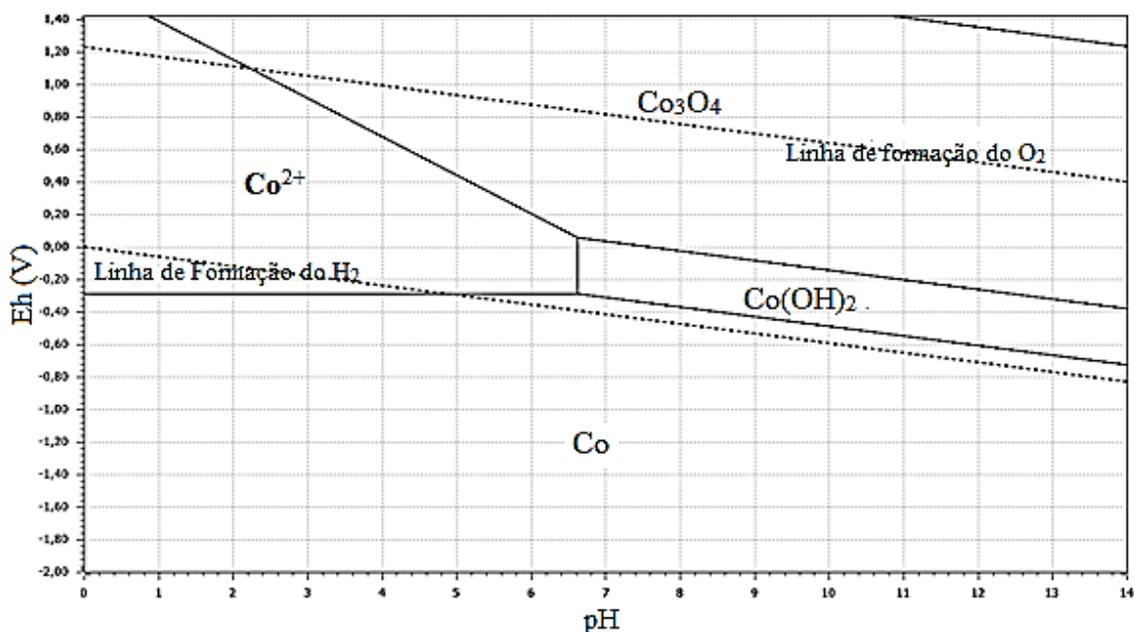
Tabela 3.2 – i_0 para redução do H^+ em 1 mol.L^{-1} de H_2SO_4 .

Metal	-logi_0 (A.m⁻²)	Metal	-logi_0 (A.m⁻²)
Ru	2,1	Fe	6,0
Pd	2,3	Cu	6,7
Rh	2,8	W	7
Pt	3,6	Cr	7,4
Ni	5,2	Zn	10,5
Co	5,2	Cd	11,0
Ag	5,4	Pb	12,2
Au	5,5	Hg	12,5

Fonte: (Adaptado de PLETCHER, 1990).

É importante, portanto, conhecer a faixa de pH onde ocorre a redução simultânea do hidrogênio e do cobalto. Uma maneira de descobrir essa faixa é por meio dos diagramas de Pourbaix, ou E_h vs. pH, do cobalto para determinada faixa de concentração. Na Figura 3.12, é possível observar que essa faixa de pH, com 1 mol.L^{-1} de cobalto em solução aquosa a 25°C , se encontra entre 0 e 5, aproximadamente (*HSC Chemistry 4.0*).

Figura 3.12 – Diagrama E_h vs pH para o Cobalto com 1 mol.L^{-1} de $[\text{Co}^{2+}]$ em solução aquosa a 25°C .

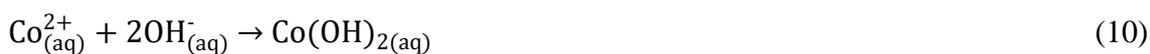


Fonte: (HSC Chemistry 4.0).

A reação catódica de geração do cobalto metálico é destacada pela Equação (9), enquanto a principal reação anódica é a geração de oxigênio e íon H^+ a partir da água, explicitada na Equação (9).



Porém, a deposição do cobalto não é tão simples. Matsushima *et al.* (2006) identificou que em valores de pH acima de 4 o mecanismo de redução do cobalto ocorre a partir da formação de hidróxido de cobalto (Co(OH)_2), o que, segundo estudos de Pradhan *et al.* (1997), torna o processo de deposição mais lento e favorece a redução do hidrogênio, afetando a eficiência de corrente negativamente. A redução do hidrogênio, nesta faixa de pH, não afeta o mecanismo, que dependerá somente da quantidade de íons OH^- em solução para formação do hidróxido de cobalto (Co(OH)_2), que passa por duas etapas de transferência de elétrons, segundo as Equações (10), (11) e (12).



Já em valores de pH menores que 4 na solução, a deposição do cobalto ocorre via formação do intermediário CoOH^{+} segundo as Equações (13) e (14), devido à presença de íons OH^{-} na região de dupla camada elétrica provocada pela redução do H^{+} proveniente das moléculas de água.



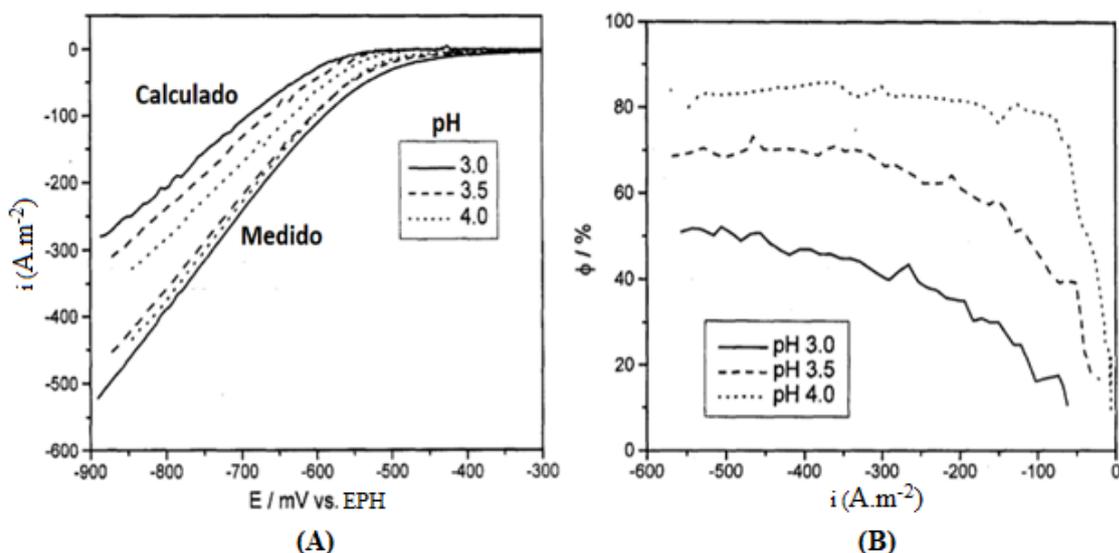
Os principais fatores, além do pH, que influenciam no desempenho de uma eletrorrecuperação são a temperatura, a concentração de cobalto e aditivos no eletrólito e impurezas do processo, como metais mais ou menos nobres que o cobalto e compostos orgânicos provenientes do processo de extração por solventes.

O pH, como já foi exposto, influencia o equilíbrio dos íons H^{+} do eletrólito, controlando a formação de hidrogênio gasoso. Temperatura e concentração influenciam no controle por transferência de carga e transporte de massa, respectivamente. Impurezas e aditivos podem influenciar tanto em fatores cinéticos como morfológicos, ou somente em um dos dois.

Na literatura existe uma gama de estudos buscando compreender a influência desses fatores nos mais variados tipos de eletrólitos envolvidos na eletrorrecuperação do cobalto. Jeffrey *et al.* (2000) investigaram a influência destes por meio de uma microbalança eletroquímica rotatória de cristal de quartzo, que possibilita a diferenciação da corrente consumida na deposição do cobalto e na produção do hidrogênio, a partir da medição da

massa depositada de cobalto no eletrodo, de forma que seja calculada a densidade de corrente pela lei de Faraday e esta, por sua vez, posteriormente comparada com a densidade de corrente medida pelo equipamento, cujos resultados estão expostos nas Figuras 3.13, 3.14, 3.15, 3.16, 3.17 e 3.18.

Figura 3.13 – Influência do pH na (A) densidade de corrente i ($A.m^{-2}$) e na (B) eficiência de corrente ϕ (%).

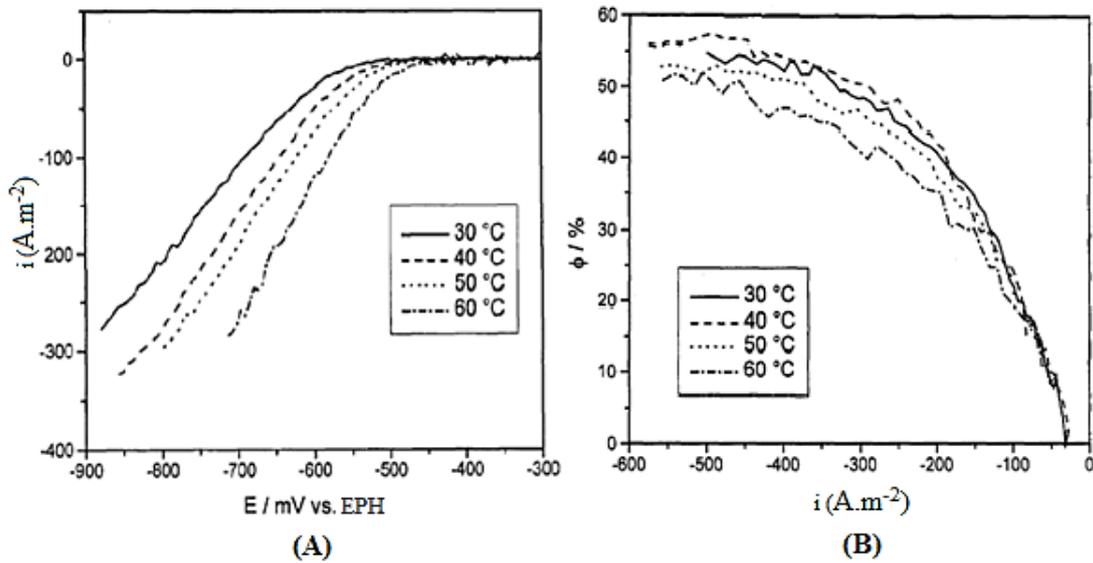


Fonte: (Adaptado de Jeffrey *et al.*, 2000).

Neste estudo, a partir das Figuras 3.13 (A) e (B), foi possível observar que valores de pH mais baixos provocam uma ampliação da diferença entre as densidades de corrente calculada e medida, enquanto valores mais altos permitem a aproximação das duas curvas, o que se justifica pelo fato de que, aumentando o pH, diminui-se a velocidade da reação de redução do hidrogênio e, portanto, há uma maior quantidade de corrente sendo consumida para a deposição do cobalto.

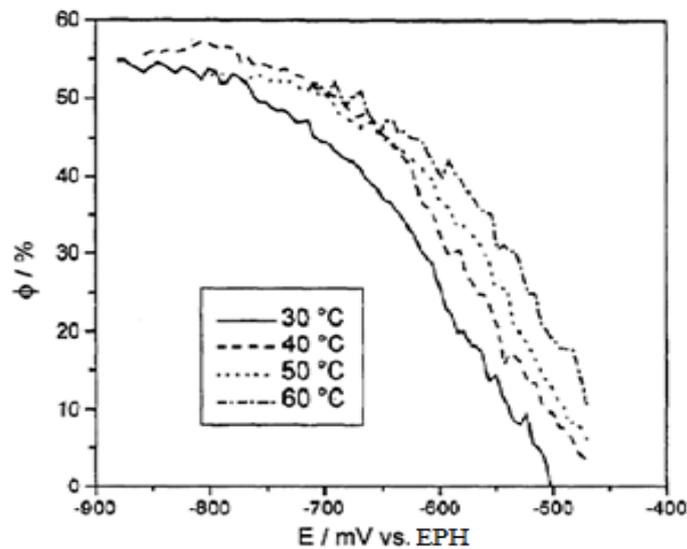
Ao serem comparados valores diferentes de temperatura na eletrorrecuperação, percebe-se que, pela Figura 3.14 (A), quanto maior a temperatura, um mesmo valor desejado de densidade de corrente pode ser atingido a partir de menores valores de potencial aplicado, ou seja, menor o gasto energético do processo eletrolítico. Porém, pela Figura 3.14 (B) e 3.15, para se obter maiores eficiências de corrente, não necessariamente a maior temperatura teve o melhor desempenho e, portanto, deve-se atentar para o gasto energético desnecessário ao submeter o eletrólito a temperaturas mais elevadas.

Figura 3.14 – Influência da temperatura na (A) densidade de corrente i ($A.m^{-2}$) e na (B) eficiência de corrente ϕ (%).



Fonte: (Adaptado de Jeffrey *et al.*, 2000).

Figura 3.15 – Influência da temperatura no potencial aplicado E (mV) comparado à eficiência de corrente atingida ϕ (%).

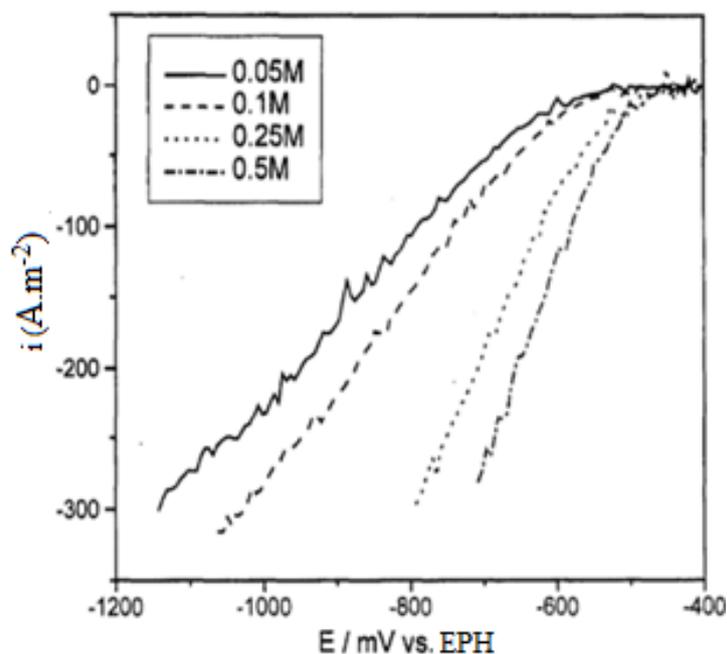


Fonte: (Adaptado de Jeffrey *et al.*, 2000).

Elsherief (2003), em seu trabalho sobre os efeitos da temperatura na deposição do cobalto, observou efeitos deletérios na morfologia do material com eletrólito a 50 °C em baixas densidades de corrente ($100 A.m^{-2}$), com depósitos quebradiços de morfologia pobre, além de efeito despolarizante na curva I vs. E do cobalto.

No que tange à concentração do cobalto no eletrólito, pela Figura 3.16, é possível inferir que quanto maior a concentração, um mesmo valor de densidade de corrente é alcançado com menores valores de potencial.

Figura 3.16 – Influência da concentração de cobalto (mol.L^{-1}) na densidade de corrente ϕ (%).



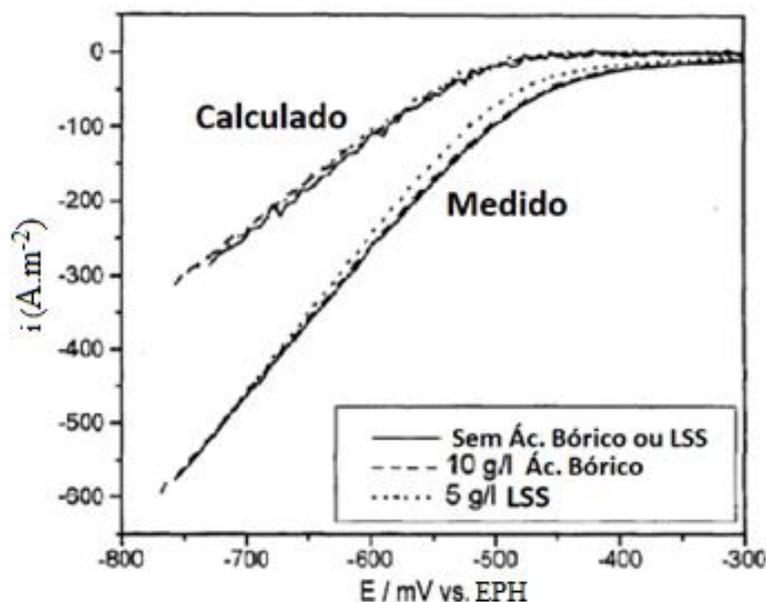
Fonte: (Adaptado de Jeffrey *et al.*, 2000).

Das e Subbaiah (1984) observaram um decréscimo no consumo energético acompanhado de crescimento na eficiência de corrente com o aumento da concentração de íons de cobalto em solução, em eletrólise com 2 h de duração, 250 A.m^{-2} de densidade de corrente e $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ácido Bórico, em geral, é adicionado como forma de tamponar o pH na faixa ácida desejada, enquanto aditivos orgânicos como Lauril Sulfato de Sódio (LSS) são utilizados como forma de controlar a morfologia do depósito de cobalto, de forma a torná-lo mais liso e inibir a formação de bolhas de H_2 . Como mostra a Figura 3.17, estes aditivos não influenciam na densidade de corrente calculada e medida, exceto para o caso do LSS que, em baixos valores de potencial aplicado, inibiu a formação do gás hidrogênio, aproximando a curva de densidade de corrente calculada e medida. É importante ressaltar

que, apesar de não terem provocado efeitos significativos na densidade de corrente, alteraram fatores morfológicos e estruturais do depósito.

Figura 3.17 – Influência da concentração do ácido bórico e do lauril sulfato de sódio (LSS) na densidade de corrente ϕ (%).



Fonte: (Adaptado de Jeffrey *et al.*, 2000).

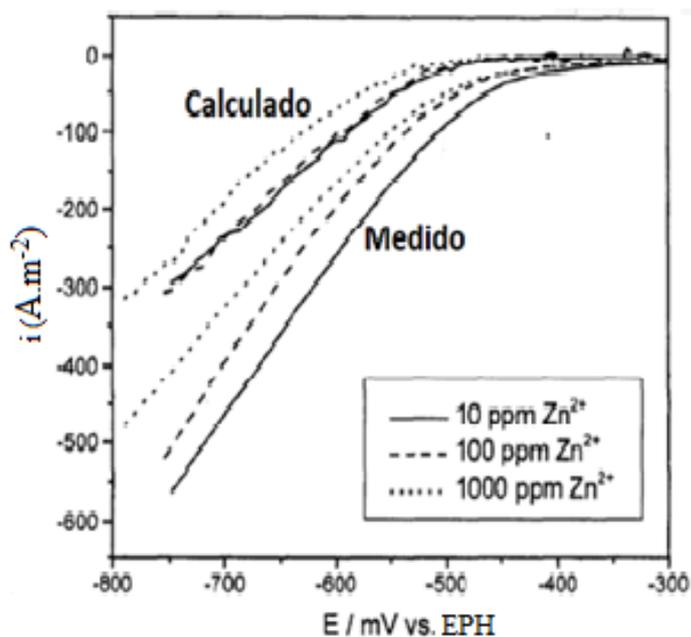
O ácido bórico foi estudado de forma mais detalhada por Tripathy *et al.* (2001), que produziram cristais pontiagudos e alongados com a adição de 12 g.L⁻¹ de H₃BO₃ em solução de sulfato de cobalto, visualmente com mais brilho em comparação às formas angulares fibrosas e piramidais do depósito obtido a partir de solução de sulfato de cobalto. Das e Subbaiah (1987) comprovaram que a adição de pequenas quantidades de NaF a soluções de sulfato contribui tanto para o aumento da eficiência de corrente quanto para uma melhora na morfologia do depósito. Ainda neste estudo, é reportado que os motivos para tal aumento de eficiência podem ser devidos à substituição do grupamento hidroxila associado ao Co(OH)₂ formado na superfície do catodo durante a redução simultânea de cobalto e hidrogênio, o que inativa os sítios de formação do H₂ naquela superfície.

Pradhan *et al.* (2001) investigaram o efeito do íon cloreto, com concentrações entre 0 e 5 g.L⁻¹, em soluções de sulfato. Foi observado que, dependendo da concentração, o íon Cl⁻ pode afetar a orientação do cobalto depositado e a morfologia do depósito,

entretanto o potencial catódico e a eficiência de corrente não foram afetadas. Além disso, Huang *et al.* (2004) observou ligeira queda no consumo energético para concentrações de cloreto acima de 5 g.L^{-1} (até 30 g.L^{-1}).

Quanto às impurezas, sabe-se que podem influenciar tanto em fatores cinéticos como morfológicos e estruturais. As impurezas comuns são traços de Ni, Cu, Si, Sb, Pb, Se, Cd, S, Zn, C e O. É evidente, pela Figura 3.18, que uma maior concentração de zinco provoca uma maior aproximação entre as curvas calculada e medida, visto que ao ser depositado juntamente ao cobalto, como é um inibidor da redução do hidrogênio, diminui o percentual de corrente consumido nessa reação, apesar de também reduzir aquela voltada para a redução do cobalto.

Figura 3.18 – Influência do Zn (ppm) na densidade de corrente ϕ (%).



Fonte: (Adaptado de Jeffrey *et al.*, 2000).

Elsherief (2003) estudou os efeitos do zinco, ferro e cobre na deposição cobalto a partir de voltametria cíclica, concluindo que os dois primeiros possuem efeito polarizante, nas faixas de 100 a 300 ppm, enquanto o último despolariza a curva de deposição do cobalto na faixa de 50 a 300 ppm, porém todas as impurezas possuem efeito deletério na densidade de corrente e morfologia dos depósitos, produzindo estruturas nodulares com poliedros de tamanhos variados.

Churchward *et al.* (1944) estudaram os efeitos de diversas impurezas durante a eletrorrecuperação do cobalto em soluções de fluoroborato com CoSO_4 , H_3BO_3 e NaF . O Cd foi investigado na forma de cloreto, e provocou defeitos variados na estrutura do depósito em concentrações acima de 3 mg.L^{-1} (3 ppm), como rachaduras, ondulações e fendas. A influência do Sb foi investigada utilizando tartarato de potássio e antimônio, onde em concentrações maiores que 25 ppm provocou diversas rachaduras e descamação, além de nódulos de pó preto no depósito.

Como a eletrorrecuperação do cobalto ocorre depois da extração por solventes, é evidente que a solução encaminhada para a deposição do metal esteja contaminada com os solventes orgânicos utilizados nesse processo hidrometalúrgico. Mishra *et al.* (2002) investigaram os efeitos dos solventes TBP, Versatic 10, LIX 84, D2EHPA e Cyanex 272 a partir de voltametria cíclica seguida de eletrorrecuperação na temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e também numa célula retangular equipada com diafragma microporoso, catodo de aço inoxidável 304, anodo de Pb/Sb (6-7%) e eletrodo de referência de Ag/AgCl. Foi observado que as impurezas orgânicas inibiram a eletrocristalização do cobalto e suprimiram a nucleação, porém não causaram interferência significativa na eficiência de corrente, exceto o eletrólito saturado com Versatic 10, com eficiências de corrente menores. Além disso, a morfologia do cobalto depositado varia com cada extratante orgânico, mas, de um modo geral, possui uma aparência nodular em todos os casos.

Não se deve ignorar o efeito de outros compostos orgânicos, como o diluente do extratante, o floculante e óleos usados em etapas anteriores. Freire *et al.* (2017) estudou o efeito do extratante Cyanex 272, do diluente Escaid 110, do floculante Flonex 910, do óleo lubrificante Lubrax Hydra XP 68 e do supressor de névoa ácida Fluorad FC-1100 na eletrorrecuperação de Ni em uma célula Pyrex[®] de 2 L, com três catodos na forma de disco, por 6 h, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, densidade de corrente de 300 A.m^{-2} e agitação de 350 rpm utilizando eletrólito contendo 80 g.L^{-1} de Ni. No tocante à eficiência de corrente, somente o floculante e o supressor afetaram negativamente, enquanto o extratante e o diluente não causaram nenhum efeito. Referente aos depósitos, o supressor causou delaminação, enquanto o floculante nivelou a superfície do material. Apesar disso, ambos aumentaram a rigidez do material, o que diminui sua ductibilidade. O óleo lubrificante provocou aparecimento de buracos na superfície do depósito, além de áreas com pouca deposição.

Após a pesquisa na literatura sobre os efeitos de alguns fatores importantes na eletrorrecuperação de cobalto, é importante reunir as melhores condições obtidas nessa literatura para uma boa eficiência de corrente, morfologia e pureza do depósito.

Das e Subbaiah (1984) obtiveram eficiências de corrente acima de 90% em soluções de sulfato puras a 60 °C com concentrações de cobalto acima de 50 g.L⁻¹, densidades de corrente de até 100 A.m⁻² na faixa de pH entre 2 e 4, utilizando béquer de 250 mL com tampa de Perspex, chapas de aço inoxidável como catodo e liga de Pb/Sb (7%) como anodo. Eficiências de corrente perto de 100% foram atingidas utilizando um béquer de 500 mL com diafragma de plástico poroso fixado com araldite (CIBA), que mantém de forma mais eficaz e por mais tempo o pH do católito mesmo depois de 10 h de eletrólise, porém os depósitos obtidos eram duros e quebradiços. Num estudo posterior (1987), obtiveram 90% de eficiência de corrente em soluções de sulfato de cobalto a 30 °C, com concentração de cobalto entre 20 e 50 g.L⁻¹, 10 g.L⁻¹ de H₃BO₃, 0,5 g.L⁻¹ de NaF, pH 3, densidade de corrente 100 A.m⁻², utilizando béqueres de 500 mL com as mesmas características do estudo anterior, tanto para a célula com quanto para a sem diafragma.

Elsherief (2003) obteve eficiência de corrente de 99% na eletrorrecuperação em soluções sulfatadas de cobalto, com densidade de corrente 500 A.m⁻², eletrólito a 20 °C e pH 4, com concentração de cobalto e ácido bórico de 60 g.L⁻¹ e 30 g.L⁻¹, respectivamente, utilizando béquer de 600 mL de Pyrex coberto com manta de aquecimento e tampada por Perspex com entradas para o catodo de folha de cobre e o anodo de folha de platina, acoplado a um sistema de bomba peristáltica. O consumo energético específico para essas condições foi calculado em 2,85 kWh.kg⁻¹ de cobalto depositado. Os depósitos do metal no eletrodo foram lisos e uniformes.

Huang *et al.* (2004), que estudaram soluções de sulfato misturadas a cloreto de cobalto, observaram eficiências de corrente acima de 95% com densidades de corrente na faixa entre 100 e 300 A.m⁻², 50 g.L⁻¹ de concentração de cobalto, eletrólito com proporção sulfato/cloreto de 3,35:1, a 60 °C e pH 3, e consumo energético entre 3 e 4 kWh.kg⁻¹ de cobalto depositado com duração de 2h, utilizando uma célula de 500 mL com placas de aço inoxidável 304 e chumbo como catodo e anodo, respectivamente, em capela de exaustão.

Pradhan *et al.* (2001) obtiveram 97% de eficiência de corrente, com uma densidade de corrente de 250 A.m⁻², temperatura de 60 °C, pH 3, fluxo do eletrólito de 4,6 L.h⁻¹,

concentração de cloreto de 2 g.L^{-1} , concentração de sulfato de cobalto de 1 mol.L^{-1} , durante 2 h, numa célula com diafragma microporoso, catodo de aço inoxidável 316 e anodo de Pb/Sb (1-5%) separados em uma distância de 3 cm um do outro, e eletrodo saturado de calomelano como referência.

Jandová *et al.* (2005) obtiveram cobalto metálico com pureza de 99,5% a partir de licores sulfatados de lixiviação tratados e purificados com concentração final de cobalto de 20 g.L^{-1} , com eficiência de corrente maior do que 94%, por meio de densidades de corrente de 250 A.m^{-2} , 3,2 V de potencial na célula, eletrólito a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 2,5, 25 g.L^{-1} de NaSO_4 , 5 g.L^{-1} de H_3BO_3 , 15 mg.L^{-1} de lauril sulfato de sódio (LSS), com duração de 1h.

Mulaudzi e Kotze (2013) investigaram a eletrorrecuperação de cobalto a partir de um refinado do processamento de minério de cobre-cobalto numa célula sem diafragma. Devido ao baixo teor de cobalto na solução ($3,5 \text{ g.L}^{-1}$), foram obtidas baixas eficiências de corrente e consumo energético elevado. Os pesquisadores concluíram que a eletrorrecuperação direta do cobalto é possível. Com uma densidade de corrente de 175 A.m^{-2} , a $65 \text{ }^\circ\text{C}$, foi obtida uma eficiência de corrente de 34% e um consumo energético de 10 kWh.kg^{-1} , com um decréscimo na concentração de cobalto de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$. Devido ao elevado teor de impurezas no eletrólito (Cu, Ni, Zn, Mg, K, Ca e Mn) o maior nível de pureza do cobalto obtido foi de 98,8% e a recuperação total do cobalto no circuito extração por solventes-eletrorrecuperação foi de cerca de 86%.

Patnaik *et al.* (2015) obtiveram 99,6% de eficiência de corrente em experimento de 3h, adicionando 10 mg.L^{-1} de brometo de tetraetilamônia, densidade de corrente de 200 A.m^{-2} e eletrólito a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 4, com concentrações de Co, H_3BO_3 e Na_2SO_4 de 60, 9 e 15 g.L^{-1} , respectivamente, utilizando célula retangular de Perspex com diafragma entre o catodo de aço inoxidável 316 e o anodo de Pb/Sb (1%), separados por distância de 2,5 cm. A célula foi submetida a aquecimento termostático em banho maria. A morfologia foi caracterizada como lisa, compacta e brilhante.

Lu *et al.* (2018) estudaram a eletrodeposição de botões de cobalto sobre aço inoxidável numa célula com diafragma de poliéster a partir de um católito com 45 g.L^{-1} Co como CoSO_4 , 120 g.L^{-1} Na_2SO_4 , $0,07 \text{ g.L}^{-1}$ Mn como MnSO_4 . A composição inicial do anólito foi 36 g.L^{-1} H_2SO_4 , 45 g.L^{-1} Co como CoSO_4 , 120 g.L^{-1} Na_2SO_4 , $0,07 \text{ g.L}^{-1}$ Mn como MnSO_4 . Foi observado que na faixa de temperatura de 50 a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ a temperatura mais elevada leva a um depósito mais brilhante, com mais pites e dendritas laterais. A

eficiência de corrente ficou acima de 99% em pH 3,0. Com o decréscimo do pH de 3,5 para 2,0 a eficiência de corrente caiu de 99 para 88%, mas com o crescimento lateral das dendritas significativamente reduzido.

Dreisinger *et al.* (2012) recuperaram cobalto (e outros metais) a partir de um minério oxidado/sulfetado contendo cobre, zinco, cobalto e manganês. Após algumas etapas de extração por solventes foi obtida uma solução de CoSO_4 , com mais de 67 g.L^{-1} de cobalto, que foi submetida à eletrorrecuperação com catodos de aço inoxidável 316, a 250 A.m^{-2} , numa célula com diafragma com temperaturas entre 60 e $70 \text{ }^\circ\text{C}$. As eficiências de corrente obtidas foram superiores a 90% e a pureza do cobalto de 99,98%.

Considerando todas as peculiaridades da eletrorrecuperação do cobalto, o estudo detalhado destas questões em ambiente laboratorial é imprescindível para o desenvolvimento e aplicação desta tecnologia na indústria brasileira, visando o crescimento da economia do país. Neste trabalho são estudadas algumas das mais importantes variáveis de forma sistemática.

3.8 Planejamento Fatorial e Otimização Experimental de um processo

Para se descobrir a forma como um sistema ou um processo funcionam, são necessários uma série de experimentos que testem um número de variáveis que podem possivelmente influenciá-los. A maneira como esses experimentos são conduzidos é de extrema importância, pois define a validade das conclusões tiradas a partir da análise dos resultados. É preciso avaliar estas variáveis de forma organizada, para identificar suas respectivas influências, além de identificar sinergismos entre algumas delas (MONTGOMERY, 2003).

Num planejamento fatorial de experimentos, são investigadas todas as combinações de níveis possíveis em cada experimento ou réplica. Os níveis são os valores escolhidos a serem testados num planejamento. O planejamento fatorial 2^k , por exemplo, possui dois níveis, máximo e mínimo, usualmente descritos como (+) ou (+1) e (-) ou (-1), respectivamente, com k variáveis (fatores) a serem investigadas. A partir dos resultados dos experimentos, denominados variáveis resposta, é possível determinar se cada variável influencia positiva ou negativamente na variável resposta estudada (MOREIRA, 2009; MONTGOMERY, 2003).

Além destes, geralmente são realizados experimentos nos pontos centrais destes níveis em cada variável, identificados nas tabelas de planejamento geralmente por (0), no intuito de identificar se existe um valor abaixo ou acima do resultado da combinação dos níveis, ou se a tendência segue um padrão linear. É importante ressaltar a necessidade das réplicas para todos os experimentos, de forma a se obter o erro experimental (MONTGOMERY, 2003).

Uma das grandes vantagens do planejamento fatorial é a possibilidade de se determinar a influência dos fatores com o menor número de experimentos possível, fato bastante vantajoso em termos de engenharia, onde se busca o menor custo possível para atingir um objetivo (MOREIRA, 2009).

Após obter as variáveis resposta e analisar a influência de cada uma, o próximo passo é investigar em que valores dessas variáveis pode-se encontrar a chamada resposta ótima do processo. Isto é possível a partir do cálculo de uma superfície resposta, que fornece a região ótima do planejamento. Se a variável resposta for algo em que se busque o menor valor, deve-se procurar a região de mínimo da superfície, caso contrário, busca-se a região de máximo dessa resposta (MONTGOMERY, 2009).

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Efeitos do pH e da concentração de cobalto

Para este estudo, foram utilizadas soluções de sulfato de cobalto preparadas a partir de sulfato de cobalto heptahidratado ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Foi utilizada a técnica de voltametria cíclica em potenciostato/galvanostato CompactStat[®] modelo *B08090*, da marca *Ivium Technologies*, acoplado ao sistema de aquisição de dados *IviumSoft*.

A varredura foi iniciada em -0,44 V (potencial de circuito aberto) partindo para o sentido catódico até -2,2 V e voltando para -0,44 V no sentido anódico, de forma a obter o comportamento da variação da densidade de corrente de acordo com a aplicação do potencial. O passo de potencial foi de 1 mV e a velocidade de varredura (v) foi mantida em $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Todos os testes foram realizados em temperatura de 25 °C.

Os ensaios de voltametria foram realizados em béquer de 250 mL com tampa de acrílico com aberturas para inserção dos eletrodos. O eletrodo de trabalho foi o aço inoxidável 304, com 1 cm² de área superficial, enquanto o contraeletrodo foi uma placa de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO₂) e o eletrodo de referência foi de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl/KCl 3M). Os valores de pH estudados foram de 3, 4 e 5, enquanto a concentração de cobalto de 20, 40 e 60 g.L⁻¹.

Foram realizados testes de voltametria cíclica utilizando eletrodo de trabalho composto por um disco fino de cobalto, produzida a partir de um teste de eletrólise, conectada a um fio de cobre encapado, com o objetivo de comparar a nucleação do cobalto em aço inoxidável 304 com a do cobalto em substrato de cobalto. Foram obtidos os efeitos de concentração de cobalto, nas concentrações de 30 e 60 g.L⁻¹, e de agitação da solução, comparando o comportamento da solução de maior concentração em condições sem agitação, ou com agitação a 60 e a 300 rpm. As curvas de polarização foram obtidas com varredura de -0,44 (potencial de circuito aberto) a -2,2 V iniciando no sentido catódico e retornando a -0,44 V no sentido anódico, com velocidade de varredura (v) de 20 mV.s⁻¹ e passo de potencial de 1 mV, em temperatura de 25 °C.

4.2 Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente e na morfologia do depósito

A influência da densidade de corrente foi investigada na faixa entre 100 e 300 A.m⁻² a partir de testes de eletrólise em batelada com duração de 1 dia, realizados em célula de Pyrex[®] encamisada de 250 mL de volume (Figura 4.1), com fluxo de água proveniente de um banho termostático para regular a temperatura do processo, que foi mantida em 55 °C, visto que de acordo com Lu *et al.* (2018), temperaturas mais altas favorecem formação de fendas e erosões na superfície do eletrodo devido à maior facilidade de geração de H₂.

Figura 4.1 – Célula eletrolítica utilizada nos testes de eletrólise com duração de 1 dia.



O catodo utilizado para os testes foi uma placa de aço inoxidável 304, com área superficial fixada em 3 cm², enquanto o anodo, separado por uma distância de 15 mm, foi composto por liga de chumbo-antimônio-prata (93% Pb, 6% Sb, 1% Ag). Para aplicação da corrente, foi utilizada a fonte digital dupla da iCEL[®], modelo *Manaus PS-6000*, com faixa de potencial e de corrente de 0 a 30 V e 0 a 6 A, respectivamente. Para diminuir a influência de fatores de transporte de massa, o eletrólito foi submetido em todos os testes à agitação de 60 rpm.

Segundo Matsushima *et al.* (2006), que estudou os mecanismos de eletrodeposição do cobalto com uma microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, eletrólitos com valores de pH acima de 4 implicam em deposição do metal com mecanismo dependente do pH via formação de complexos de hidróxido de cobalto, como por exemplo o Co(OH)₂ e o CoOH⁺, enquanto valores abaixo de pH 3 em eletrólitos favorecem a deposição com mecanismo independente do pH via redução direta do íon Co²⁺. Com isso em mente, o valor de pH nos testes de eletrólise foi fixado em 2,5.

Na solução foram adicionados aditivos de maneira a auxiliar no processo de eletrorrecuperação do cobalto. O ácido bórico (H₃BO₃) foi utilizado na concentração de 10 g.L⁻¹ para tamponar o pH da solução durante a eletrólise, valor este que, nos estudos de Das e Subbaiah (1987), promoveram uma melhora na morfologia do depósito e uma maior eficiência de corrente quando comparado à eletrólise de solução pura de sulfato de cobalto. O sulfato de sódio (Na₂SO₄) foi adicionado na concentração de 15 g.L⁻¹, valor este que,

segundo Sharma *et al.* (2005), favoreceu a eficiência de corrente. Este sal é geralmente adicionado com o intuito de aumentar a condutividade elétrica da solução. Como agente inibidor da geração de hidrogênio e controlador da deposição do cobalto, foram adicionados 30 mg.L^{-1} de lauril sulfato de sódio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$), LSS, que, de acordo com Lu *et al.* (2018), está dentro da faixa de concentração utilizada industrialmente no processo eletrolítico desse metal.

O catodo foi lixado, para retirar possíveis depósitos aderidos no substrato. De acordo com Rogers (1959), para que a superfície do eletrodo esteja em condições ideais para deposição e adesão do depósito, é preciso ativar esta área superficial, que pode conter compostos ainda aderidos que ocupam os sítios ativos contidos no substrato. Foram realizados dois tipos de pré-tratamento de área superficial: um em meio ácido (decapagem) e outro alcalino (desengordurante), com intuito de remover óxidos e possíveis compostos orgânicos aderidos na superfície do eletrodo, respectivamente.

Após o experimento, a massa dos depósitos foi medida em balança analítica com precisão de quatro casas decimais, e seu valor comparado à massa teórica calculada pela lei de Faraday, exposta anteriormente pela Equação (1) no item 3.6. A razão entre as duas massas comparadas correspondeu ao valor de eficiência de corrente obtida no processo. As superfícies dos depósitos foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento da TESCAN[®], modelo *VEGA3* acoplada à espectroscopia por dispersão de energia (EDS) no equipamento Nano GmbH, modelo *D-12489*, da BRUKER[®], tanto as faces voltadas para a solução quanto as voltadas para o substrato (eletrodo).

4.3 Planejamento de Experimentos

Para verificação das melhores condições na obtenção de cobalto com elevada eficiência de corrente e baixo consumo energético, bem como dos efeitos das interações entre variáveis, foi realizado um planejamento fatorial de experimentos com quatro variáveis de entrada analisadas em dois níveis (plano fatorial 2^4), mínimo e máximo, realizado em duplicata, e ponto central com três réplicas com análise do software *Minitab*[®] 15, totalizando 35 experimentos, como mostra a Tabela 4.2, cujos símbolos (+) e (-) representam o valor máximo e mínimo do planejamento, enquanto o (0) o ponto médio

desses valores. As variáveis analisadas foram o pH (A), a temperatura (B), a densidade de corrente (C), a concentração de cobalto inicial (D), cujos valores são indicados na Tabela 4.1. A concentração dos aditivos foi mantida nos valores constantes estudados no item anterior (10 g.L⁻¹ de H₃BO₃, 15 g.L⁻¹ de Na₂SO₄ e 30 mg.L⁻¹ de LSS). A duração dos experimentos foi de 1 dia (24 h).

Tabela 4.1 – Valores dos níveis para as variáveis a serem investigadas.

Nível	pH	Temperatura (°C)	Dens. de corrente (A.m ⁻²)	Conc. Co (g.L ⁻¹)
Mínimo (-)	2	30	100	20
Máximo (+)	4	70	400	60
Ponto Central	3	50	250	40

Tabela 4.2 – Planejamento fatorial 2⁴ realizado no estudo, com uma réplica para cada experimento e três réplicas no ponto central.

Experimento	Tipo	pH	Temperatura	Dens. de Corr.	Conc. Co
1	1	-	-	-	-
2	A	+	-	-	-
3	B	-	+	-	-
4	AB	+	+	-	-
5	C	-	-	+	-
6	AC	+	-	+	-
7	BC	-	+	+	-
8	ABC	+	+	+	-
9	D	-	-	-	+
10	AD	+	-	-	+
11	BD	-	+	-	+
12	ABD	+	+	-	+
13	CD	-	-	+	+
14	ACD	+	-	+	+
15	BCD	-	+	+	+
16	ABCD	+	+	+	+
PC		0	0	0	0

A eficiência de corrente de cada experimento foi obtida pela razão entre a massa do depósito eletrorecuperado e a massa teórica calculada pela lei de Faraday. O consumo energético foi obtido pela relação entre a carga de cada experimento ($i \times t$), a diferença de potencial na célula e a eficiência de corrente, definida em itens anteriores. As características morfológicas dos depósitos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento da TESCAN[®], modelo VEGA3, acoplado a espectroscopia por dispersão de energia (EDS) no equipamento Nano GmbH, modelo D-12489, da BRUKER[®].

Após a obtenção dos valores de eficiência de corrente e consumo energético específico, foi feita a otimização do processo eletrolítico via obtenção da superfície resposta e dos valores ideais de máxima eficiência de corrente e mínimo consumo energético, com uso do software *Minitab*[®] 15. Foi realizado um teste de eletrólise com as condições otimizadas, e o depósito obtido foi analisado por MEV e EDS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em uma solução de sulfato de cobalto com alto grau de pureza, os íons presentes em solução são o Co^{2+} , o H^+ , o OH^- e o SO_4^{2-} , além da molécula de H_2O , dentre os quais os dois primeiros serão atraídos para o catodo quando polarizado e competirão pelos sítios ativos do substrato. Quando são adicionados aditivos, aqueles carregados positivamente ou com carga superficial positiva também serão atraídos para o catodo. No anodo, os componentes de carga superficial ou elétrica negativa competem pelos sítios na superfície deste eletrodo devido à polarização positiva aplicada. Quando a solução contém impurezas, estas podem competir por elétrons no catodo.

Em processos com soluções puras de sulfato de cobalto, o H^+ é reduzido preferencialmente no catodo, devido ao potencial de eletrodo maior que o do cobalto, 0,00 e -0,28 V, respectivamente. Já no anodo, são as moléculas de água que são oxidadas, gerando H^+ e O_2 , este último se desolvendo no estado gasoso.

5.1 Testes de voltametria cíclica

Como especificado no item 3.5, em curvas de polarização obtidas por voltametria cíclica com o eletrodo de trabalho funcionando como catodo, o fenômeno eletroquímico estudado na interface substrato-solução é a redução.

A curva no sentido catódico é representada pela parte do gráfico em corrente de sinal negativo e engloba a redução tanto do H^+ quanto do Co^{2+} . O primeiro forma H_2 , no estado gasoso, que desorve da superfície do substrato, o que não possibilita a oxidação desta posteriormente. Logo, a varredura anódica (corrente com sinal positivo) somente contemplará a oxidação do cobalto depositado na superfície do eletrodo, sendo possível, portanto, estabelecer uma razão entre as áreas sob as curvas anódica e catódica para, conseqüentemente, obter a eficiência de corrente do ciclo.

5.1.1 Influência do pH

O H^+ compete com o Co^{2+} pelos sítios ativos do catodo, logo uma parte da corrente aplicada é destinada à sua redução, provocando diminuição da eficiência de corrente no processo de deposição do metal. As Figura 5.1, 5.2 e 5.3 mostram as curvas de polarização para diferentes valores do pH em soluções sintéticas de sulfato de cobalto de diferentes concentrações, enquanto as Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 explicitam as áreas sob as curvas catódica e anódica e a razão entre elas, respectivamente.

Figura 5.1 – Voltamograma do efeito do pH na deposição do cobalto em aço inoxidável 304 na solução de 20 g.L^{-1} de cobalto, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v= 20 \text{ mV.s}^{-1}$.

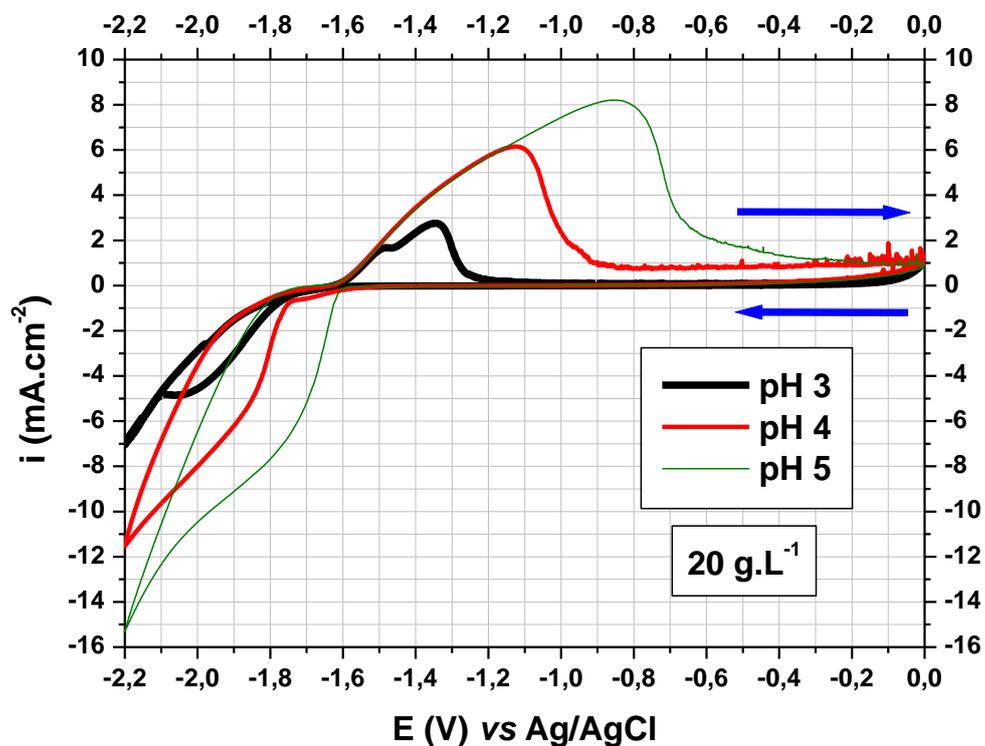


Figura 5.2 – Voltamograma do efeito do pH na deposição do cobalto em aço inoxidável 304 na solução de 40 g.L^{-1} de cobalto, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v= 20 \text{ mV.s}^{-1}$.

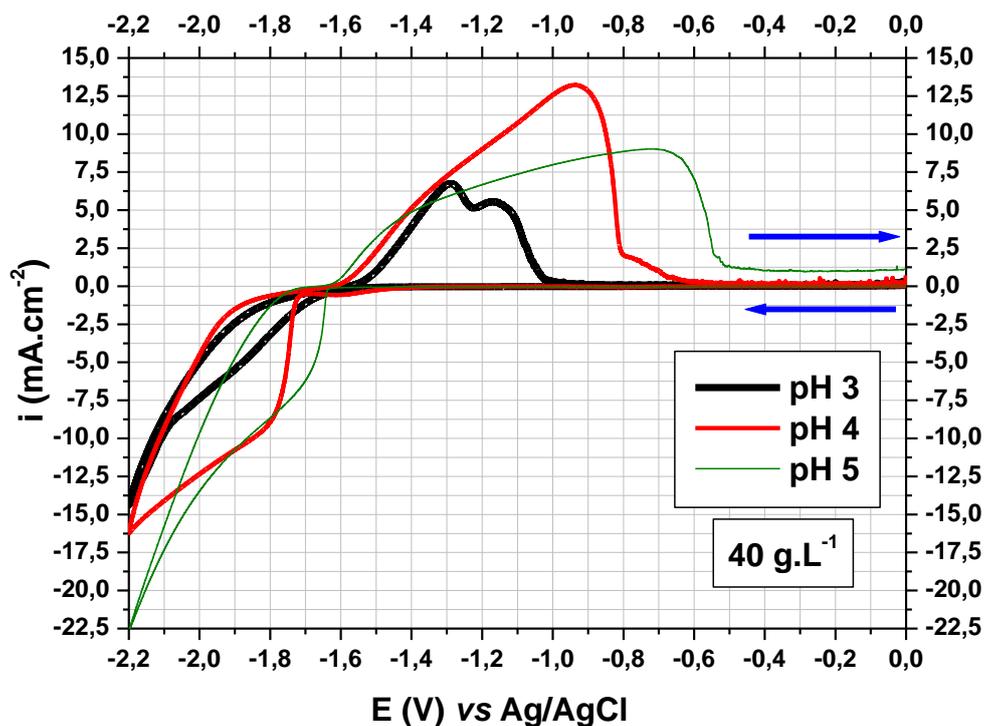


Figura 5.3 – Voltamograma do efeito do pH na deposição do cobalto em aço inoxidável 304 na solução de 60 g.L⁻¹ de cobalto, a 25 °C e v= 20 mV.s⁻¹.

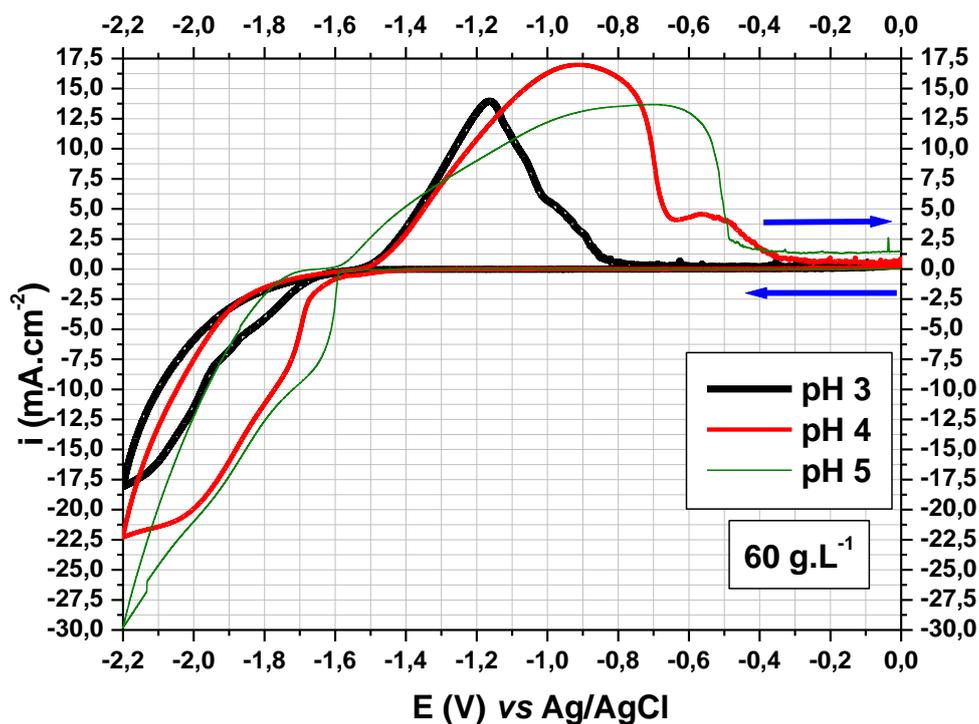
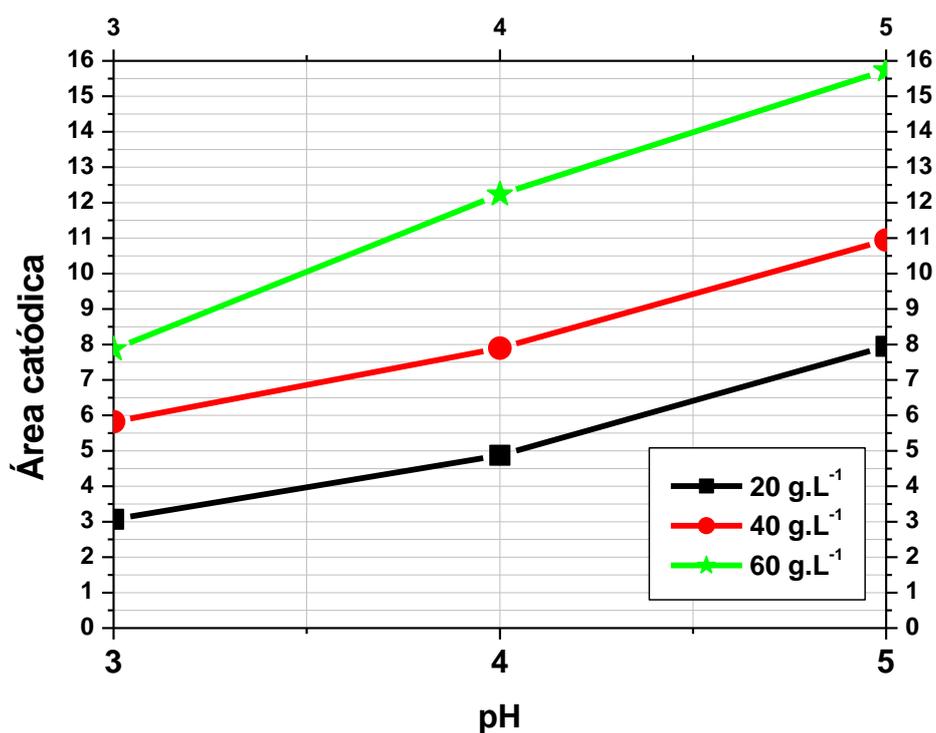


Tabela 5.1 – Áreas das curvas catódicas obtidas dos voltamogramas de influência do pH.

Concentração de Cobalto (g.L ⁻¹)	Área da curva catódica		
	pH 3	pH 4	pH 5
20	3,06943	4,87192	7,94631
40	5,82031	7,89506	10,94517
60	7,8684	12,23489	15,73416

De acordo com a Tabela 5.1, foram identificadas áreas sob as curvas catódicas maiores de acordo com o aumento do pH, já que a diminuição da concentração de H⁺ no meio aumentou a atividade dos íons Co²⁺. O gráfico na Figura 5.4 ilustra melhor essa variação de área.

Figura 5.4 – Área da curva catódica vs. pH em diferentes concentrações de cobalto.



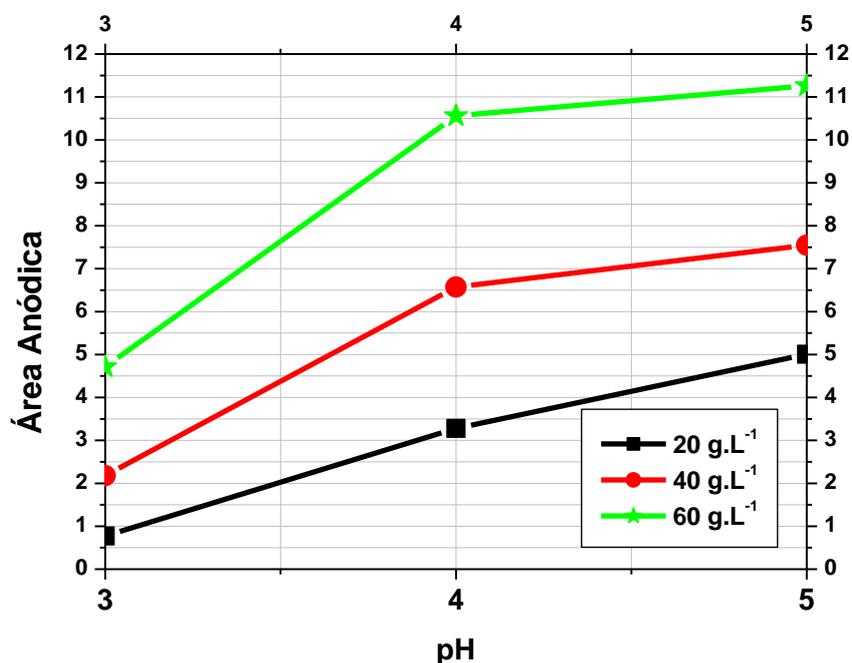
Comportamento semelhante foi evidenciado nas áreas sob as curvas anódicas, já que com a maior corrente para redução de cobalto em valores maiores de pH, maior quantidade de cobalto estará disponível na superfície do eletrodo para sofrer oxidação e retornar para a solução na forma iônica, como mostra a Tabela 5.2

Tabela 5.2 – Áreas das curvas anódicas obtidas dos voltamogramas de influência do pH.

Concentração de Cobalto (g.L ⁻¹)	Área da curva anódica		
	pH 3	pH 4	pH 5
20	0,7743	3,28044	5,00616
40	2,17878	6,57373	7,54844
60	4,71307	10,56373	11,26149

No entanto, foi possível notar que a taxa de variação de área destas curvas entre os valores de pH 4 e 5 foi menor do que a verificada nas curvas catódicas no mesmo intervalo, fato melhor visualizado comparando-se as Figuras 5.4 e 5.5. Entre os valores de pH 4 e 5, a variação da área sob a curva catódica foi de aproximadamente 3 (20 e 40 g.L⁻¹) e 3,5 (60 g.L⁻¹), enquanto sob a área anódica foi de 1,7, 1 e 0,7 para as concentrações de 20, 40 e 60 g.L⁻¹, respectivamente.

Figura 5.5 - Área da curva anódica vs. pH em diferentes concentrações de cobalto.

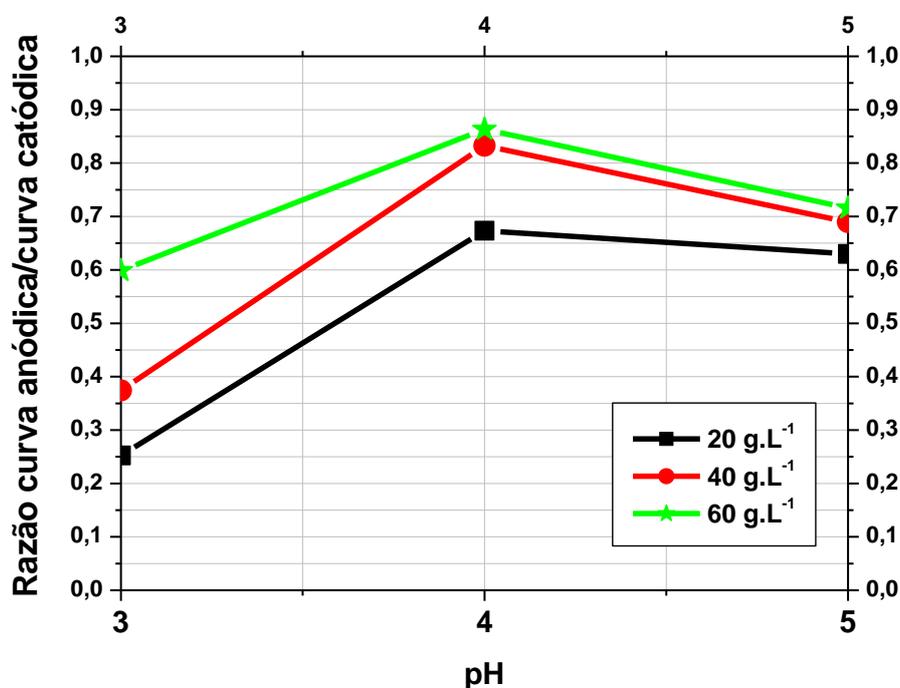


A menor taxa de variação de área na curva anódica entre os valores de pH 4 e 5 influi diretamente na comparação entre as razões das áreas catódicas e anódicas. Notou-se, a partir da Tabela 5.3, que na faixa de pH entre 3 e 4, houve aumento das razões, o que implica dizer que a eficiência de corrente foi maior para todas as concentrações, enquanto na faixa de pH entre 4 e 5, houve diminuição desta razão, caracterizando uma diminuição da eficiência de corrente. Estes fatos são melhor ilustrados no gráfico da Figura 5.6, que mostra a razão entre as áreas sob as curvas anódicas e catódicas.

Tabela 5.3 – Razão entre as áreas das curvas catódica e anódica obtidas nas voltametrias cíclicas do efeito do pH na deposição do cobalto.

Concentração de Cobalto (g.L ⁻¹)	Razão área curva anódica/curva catódica		
	pH 3	pH 4	pH 5
20	0,2523	0,6733	0,6299
40	0,3743	0,8326	0,6897
60	0,5989	0,8634	0,7157

Figura 5.6 – Razão das áreas sob as curvas anódicas e catódicas vs. pH em diferentes concentrações de cobalto (g.L⁻¹).



Este comportamento da eficiência de corrente evidencia o que foi explicado no item 3.7 sobre o mecanismo de deposição do metal em valores de pH acima de 4, com etapa lenta de transferência dos elétrons para formação do cobalto na forma metálica a partir do hidróxido de cobalto, que favorece a redução do hidrogênio, afetando a eficiência de corrente negativa, enquanto em valores menores de pH a deposição ocorre de forma direta, sem formação de intermediário adsorvido. Logo, o pH com as maiores eficiências de corrente foi o de valor 4.

5.1.2 Influência da concentração de cobalto

A concentração de um íon influencia tanto no equilíbrio químico entre este e outros componentes em uma solução aquosa quanto nos fatores de transporte de massa do processo. Quanto maior a concentração, maior a atividade do mesmo no meio e maior será o gradiente de concentração entre a região de dupla camada elétrica e a camada difusiva, provocando um fluxo maior de íons cobalto na direção do eletrodo. A Figura 5.7 ilustra como a concentração de cobalto em uma solução de sulfato de cobalto de elevada pureza afeta no fenômeno de deposição deste metal.

Figura 5.7 – Voltamogramas da influência da concentração de cobalto (g.L^{-1}) na deposição do cobalto em aço inoxidável 304, no valor de pH 3, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 20\text{ mV.s}^{-1}$.

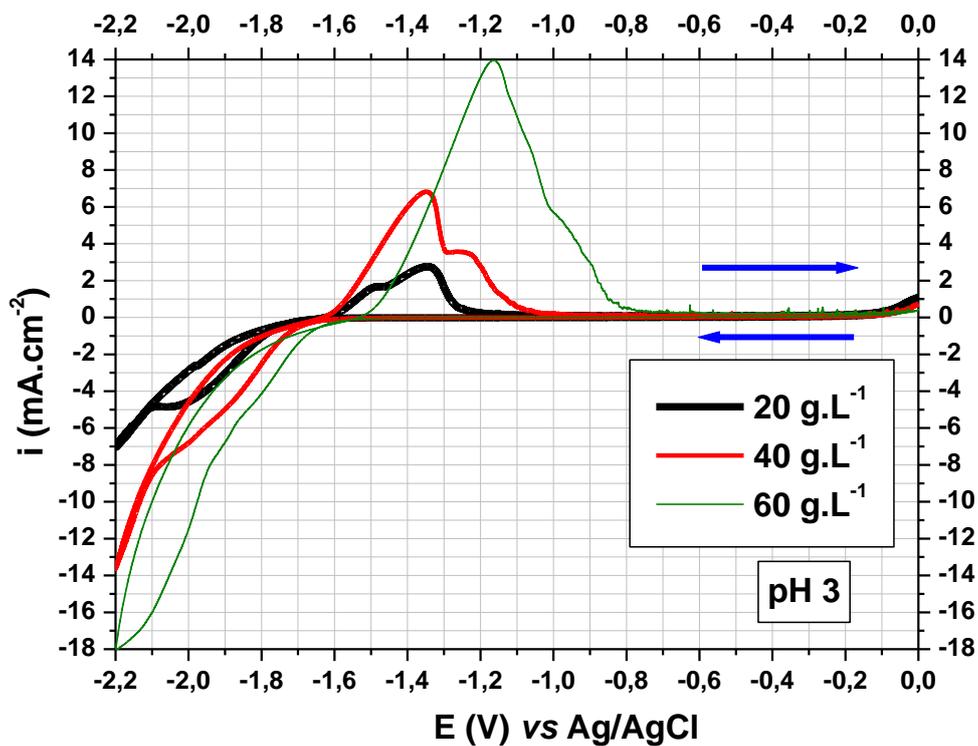


Figura 5.8 – Voltamogramas da influência da concentração de cobalto (g.L^{-1}) na deposição do cobalto em aço inoxidável 304, no valor de pH 4, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 20\text{ mV.s}^{-1}$.

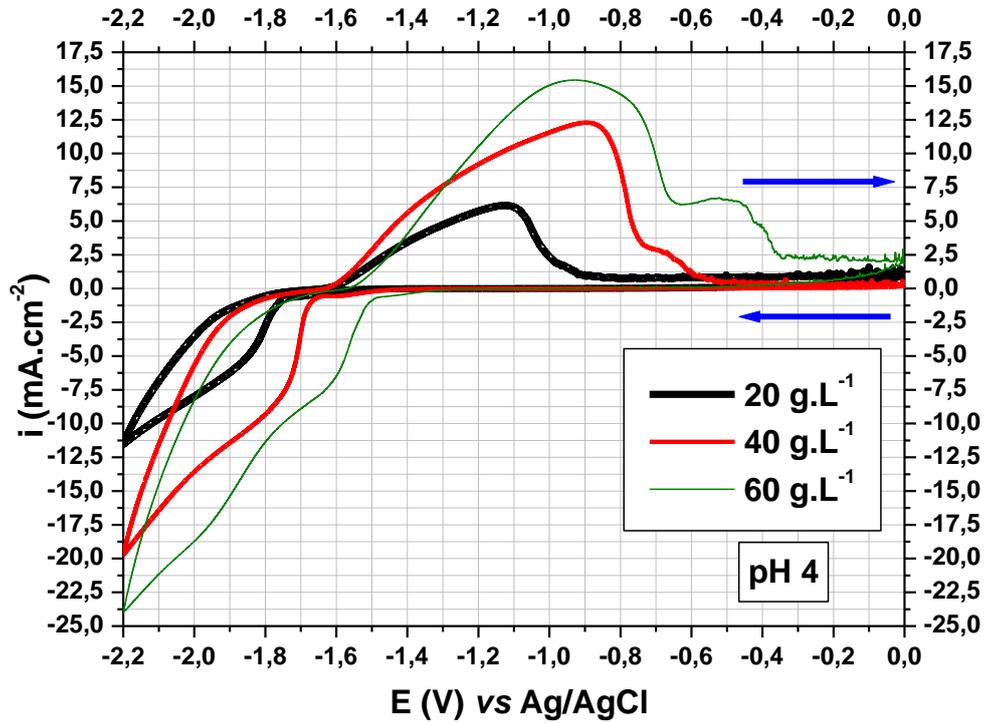
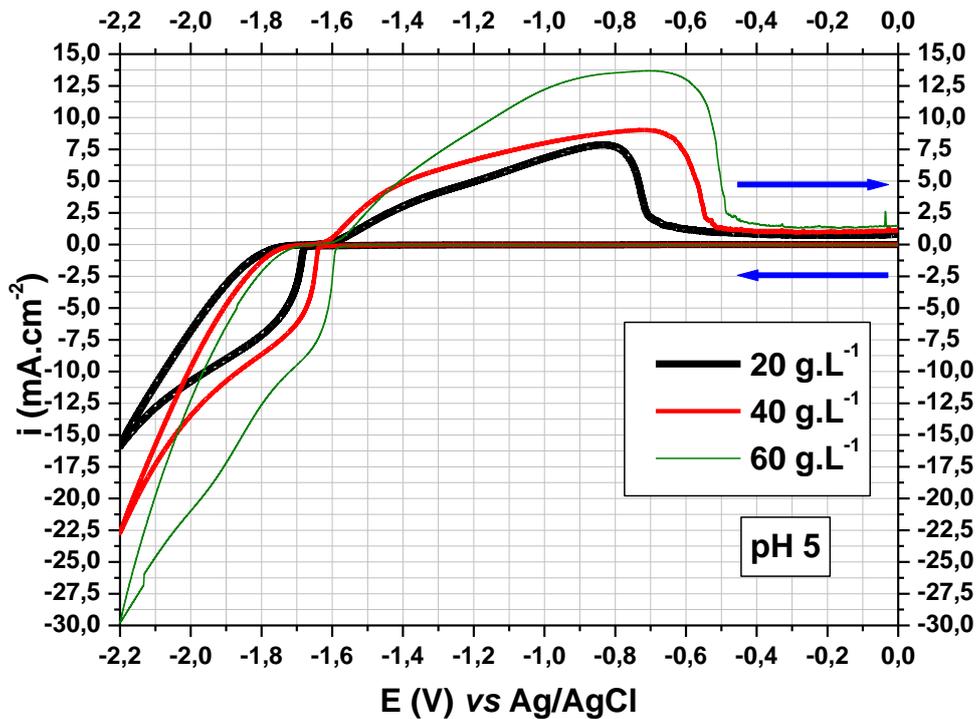
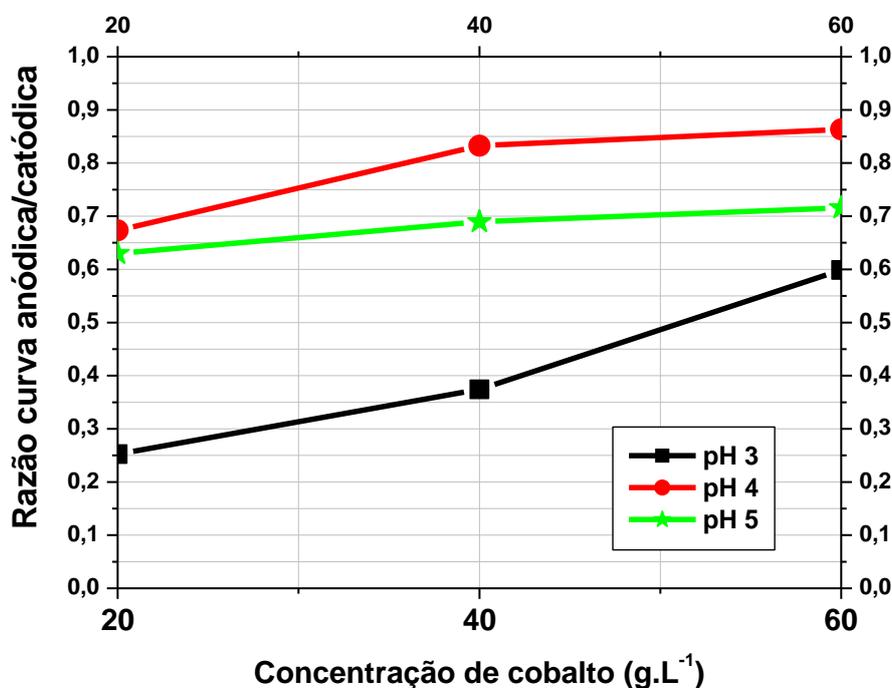


Figura 5.9 – Voltamogramas da influência da concentração de cobalto (g.L^{-1}) na deposição do cobalto em aço inoxidável 304, no valor de pH 5, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 20\text{ mV.s}^{-1}$.



Foi possível notar, com a análise das curvas de polarização expostas na figura acima, que maiores concentrações de cobalto provocam um aumento evidente tanto nas áreas das curvas catódica e anódica, principalmente nestas últimas, o que torna claro o aumento da razão de área entre estas e, conseqüentemente, no aumento da eficiência de corrente no fenômeno de deposição do cobalto. Este fato pode ser melhor analisado com auxílio das Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3, apresentadas anteriormente. A Figura 5.10 ilustra a influência da concentração na razão entre as áreas das curvas anódica e catódica demonstradas nestas tabelas.

Figura 5.10 – Razão das áreas das curvas anódicas e catódicas vs. concentração de cobalto (g.L^{-1}) em diferentes valores de pH.



Verificou-se que, de acordo com Figura 5.10, há um aumento de aproximadamente 35, 19 e 9 % na razão das áreas sob as curvas anódicas e catódicas para os valores de pH 3, 4 e 5, respectivamente, com a variação da concentração de cobalto de 20 a 60 g.L^{-1} . Isto comprova o aumento na eficiência de corrente apontado. Em concentrações baixas, a razão é maior devido à menor disponibilidade de íons Co^{2+} em solução, onde a mudança de pH afeta mais o fator de atividade deste. Em concentrações maiores, como a atividade do Co^{2+} é bem maior, a mudança de pH, na faixa analisada,

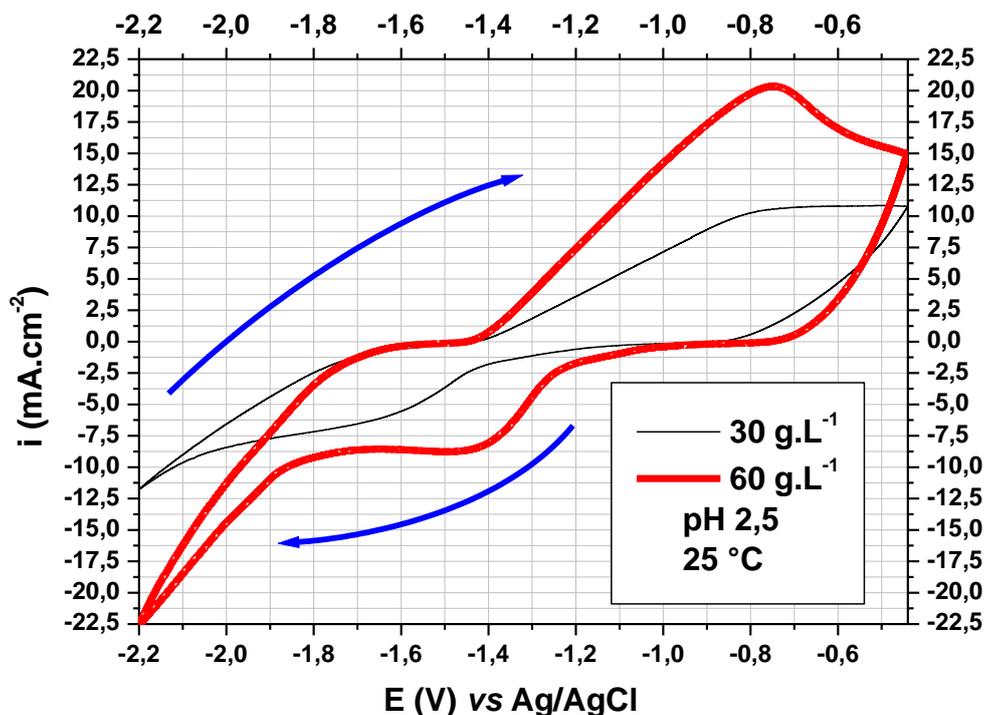
não afeta tanto este fator. Estes resultados indicam que o valor de pH 4 e a maior concentração estudada (60g.L^{-1}) devem levar a uma maior eficiência de corrente.

5.1.3 Voltametrias com eletrodo de cobalto

O tipo de eletrodo, no fenômeno da eletrodeposição, afeta a nucleação do metal na superfície do substrato. Tudo vai depender da afinidade que o íon a ser recuperado possui pelos sítios ativos do eletrodo, tendo em vista que quanto maior a afinidade, mais rápido ocorrerá a redução do íon e, conseqüentemente, a nucleação.

Nas curvas de polarização obtidas a partir de eletrodos de trabalho compostos por aço inoxidável 304, foi possível notar uma nucleação mais lenta, de forma que o início da redução do cobalto juntamente ao hidrogênio foi observado em valores entre -1,4 e -1,7 V. A Figura 5.11 ilustra as curvas de polarização em soluções de sulfato de cobalto de 30 e 60 g.L^{-1} , a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ em pH 2,5, utilizando eletrodos compostos por disco de cobalto.

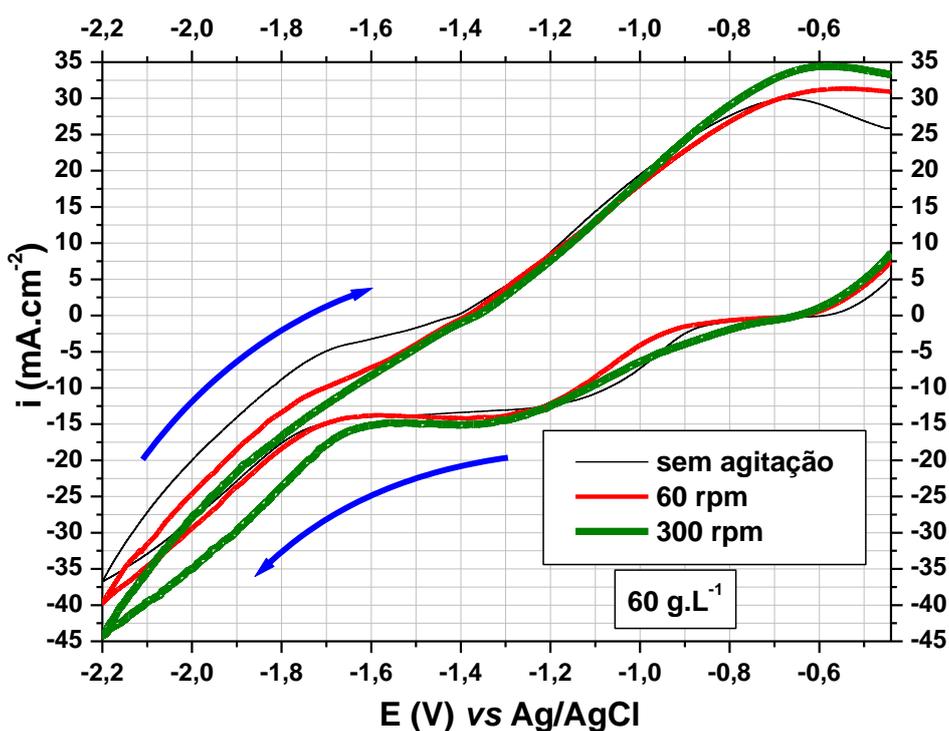
Figura 5.11 – Voltamograma do efeito da concentração de cobalto (g.L^{-1}) na deposição do cobalto sobre um disco de cobalto a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 2,5 e $v = 20\text{ mV.s}^{-1}$.



Observou-se que a redução do cobalto foi iniciada em -1,0 e -0,9 V para as concentrações de 30 e 60 g.L⁻¹, respectivamente, o que comprova uma nucleação mais rápida deste metal no substrato formado por cobalto. Notou-se também que, na maior concentração, pode ser observado um patamar de densidade de corrente limite mais definido, no valor de -8,83 mA.cm⁻² e potencial aplicado de -1,5 V. Tanto na menor concentração estudada nesta curva de polarização quanto nas anteriores com eletrodo de aço inoxidável 304, não foi possível determinar visualmente este parâmetro, devido à menor atividade dos íons Co²⁺ e à maior geração de H₂, no primeiro caso, e à nucleação tardia do metal, no segundo caso.

Outro efeito interessante de se estudar é o da velocidade de agitação da solução. Processos de eletrorrecuperação de metais em geral utilizam células com circulação do eletrólito, o que significa que a solução está em constante agitação. A agitação influencia no transporte de massa. Quanto maior a agitação, menor é a importância do controle por transporte de massa do processo. Desta forma, é importante analisar a diferença entre as curvas de polarização sem e com agitação da solução, que podem ser visualizadas na Figura 5.12.

Figura 5.12 – Voltamograma do efeito da agitação na deposição do cobalto sobre disco de cobalto em solução com 60 g.L⁻¹ do metal a 25 °C, pH 2,5 e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$.



Verificou-se que não houve efeito sobre a curva de redução do cobalto até densidade de corrente limite, ao passo que a de redução do hidrogênio foi afetada, evidenciando um favorecimento desta segunda reação. Isto ocorre devido ao maior desprendimento das bolhas de hidrogênio da superfície do substrato, liberando os sítios ativos a serem competidos por H^+ e Co^{2+} , provocando uma redução majoritária do primeiro (representada pela parte descendente da curva em valores de densidade de corrente maiores que a limite do cobalto) em potenciais menos negativos, tendo início em -1,6 e -1,7 V para os testes com 300 rpm e sem agitação, respectivamente. Além disso, em valores maiores de agitação, foram identificadas densidades de corrente maiores.

5.2 Testes preliminares de eletrólise

5.2.1 Influência da densidade de corrente

A densidade de corrente expressa a quantidade de corrente aplicada em determinada área. Quanto maior este valor, maiores as velocidades de redução do cobalto e do hidrogênio. A Tabela 5.4 mostra os valores das eficiências de corrente obtidas com as densidades de corrente aplicadas.

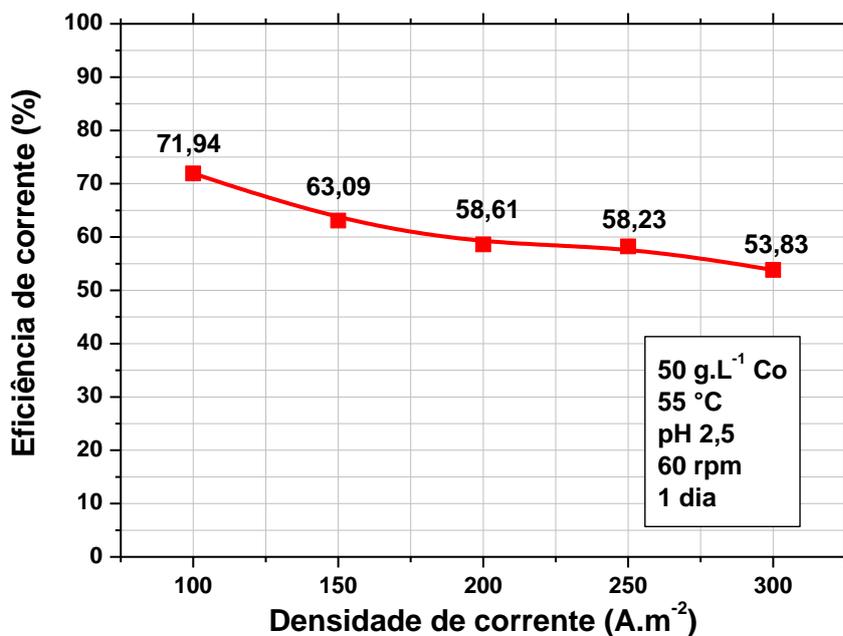
Tabela 5.4 – Valores de eficiência de corrente obtidos no teste do efeito da densidade de corrente por 1 dia, a 55 °C, pH 2,5, agitação de 60 rpm e 50 g.L⁻¹ de cobalto.

i (A.m⁻²)	Eficiência de Corrente (%)
100	71,94
150	63,09
200	58,61
250	58,23
300	53,83

Foi possível notar que o aumento da densidade de corrente leva a uma diminuição da eficiência de corrente. Além disso, verificou-se que a taxa de decréscimo da eficiência

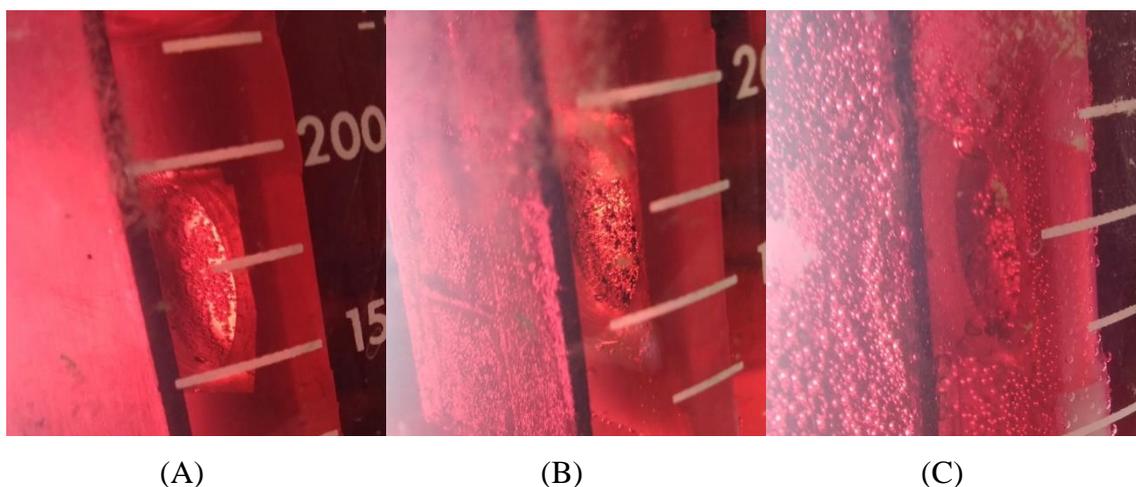
diminuiu entre 100 e 250 A.m^{-2} , voltando a crescer entre 250 e 300 A.m^{-2} . Este fato é ilustrado pela Figura 5.13.

Figura 5.13 – Influência da densidade de corrente na eficiência de corrente nos testes de eletrólise com duração de 1 dia, a 55 °C, agitação de 60 rpm e 50 g.L^{-1} de cobalto.



Durante as eletrólises, foi possível visualizar a evolução das bolhas de hidrogênio simultaneamente à eletrodeposição do cobalto no catodo, sobre a área de formato circular. A Figura 5.14 mostra, em (A), o início da formação de bolhas de hidrogênio no substrato, seguido, em (B) e (C), pela deposição do cobalto e conseqüente aumento da formação dessas bolhas na superfície do depósito, fato já explicado no item 3.7. Além disso, notou-se a formação das bolhas de O_2 no anodo.

Figura 5.14 – Formação de bolhas de hidrogênio conforme a deposição do cobalto ao decorrer do tempo de (A) para (C).



No tocante à morfologia, como explicado no item 3.6, a densidade de corrente afeta a velocidade de nucleação do metal na superfície do eletrodo. Em um primeiro momento, isso pode ser visto de forma positiva para a eletrodeposição do cobalto. Porém, maiores valores de corrente em uma determinada área podem favorecer pontos preferenciais de nucleação e crescimento, provocando a formação de estruturas indesejadas no depósito, como as chamadas estruturas dendríticas, formadas em densidades de corrente próximas ao valor da densidade de corrente limite.

Em processos eletrolíticos como este, o ideal é trabalhar com valores mais baixos que permitam a deposição do cobalto em camadas para produzir depósitos mais uniformes. A Figura 5.15 mostra os depósitos obtidos nos testes preliminares de eletrólise.

Figura 5.15 – Depósitos produzidos nas eletrólises com duração de 1 dia densidades de corrente de 100 (A), 150 (B), 200 (C), 250 (D) e 300 (E) A.m⁻².



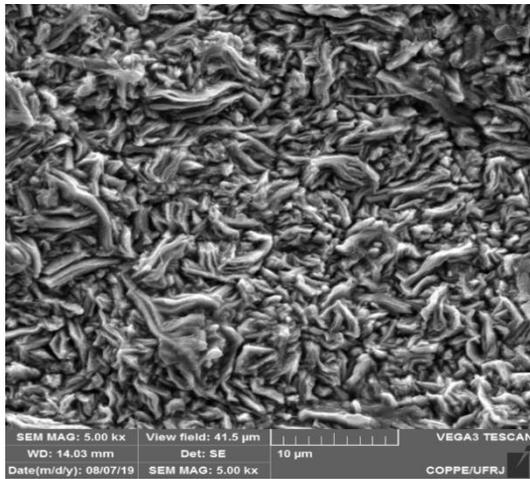
Foi verificado, após análise macroscópica dos depósitos, que os depósitos obtidos nas eletrólises com densidades de corrente a partir de 200 A.m^{-2} contém pontos de rachaduras e rompimentos, característicos da formação de bolhas de H_2 que, adsorvidas na superfície do substrato, forçam a saída por meio da estrutura do depósito formado. Nos depósitos obtidos com densidades de 100 e 150 A.m^{-2} , observou-se uma estrutura macroscopicamente uniforme.

Quanto maior a densidade de corrente, maiores os pontos de rompimento, a exemplo da densidade mais alta estudada, de 300 A.m^{-2} , onde houve um rompimento considerável no meio do depósito, que provavelmente ocorreu nas horas finais da eletrólise, não dando tempo para formação de uma camada espessa de depósito na superfície liberada pelo rompimento.

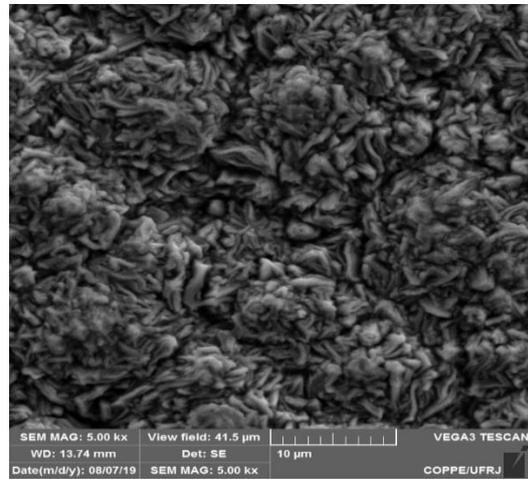
5.2.2 Análise da estrutura dos depósitos por MEV e EDS

Após análise macroscópica, as estruturas microscópicas de cada depósito foram analisadas por MEV e suas composições elementares determinadas por EDS (Anexo B). A Figura 5.16 apresenta as imagens obtidas por essas técnicas, juntamente com o espectro obtido por EDS contendo os picos de identificação dos elementos presentes no produto final.

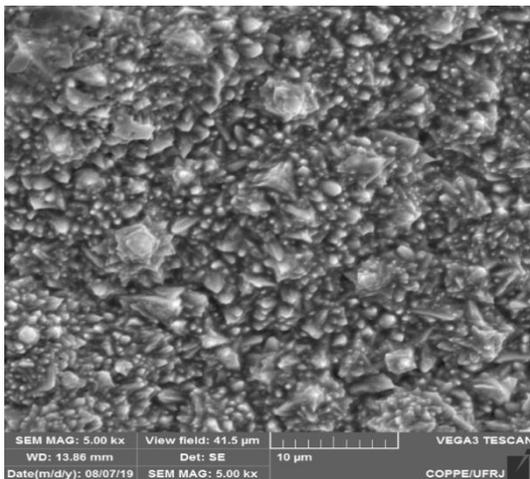
Figura 5.16 – Imagens de MEV, com aumento de 5000x, dos depósitos obtidos com densidade de corrente de 100 (A), 150 (B), 200 (C), 250 (D) e 300 (E) A.m⁻². Em (F), o EDS do teste com menor densidade de corrente.



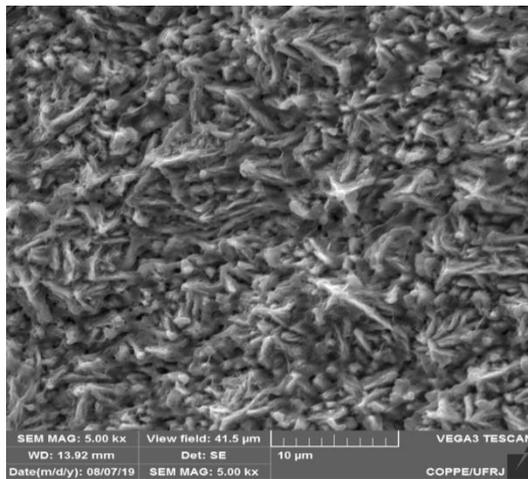
(A)



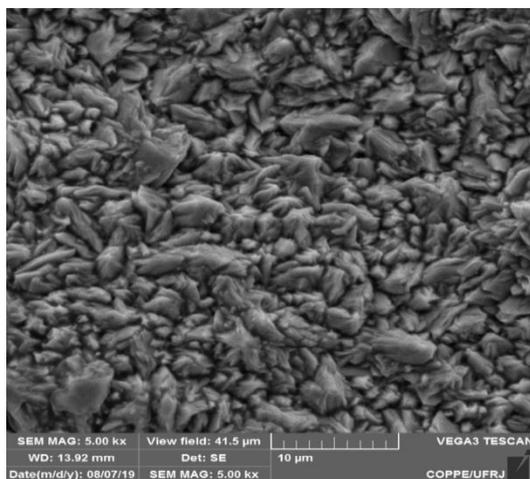
(B)



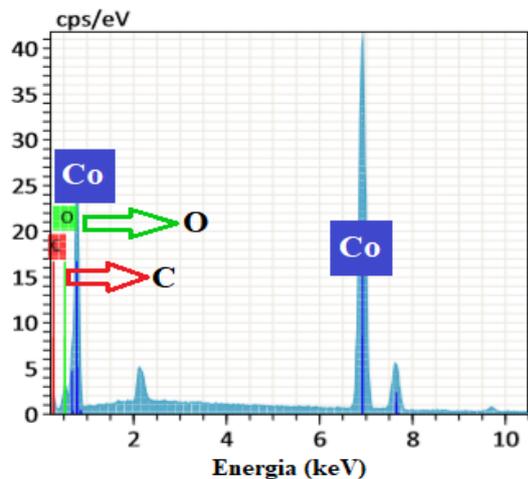
(C)



(D)



(E)



(F)

Com o aumento de 5000x no microscópio, foi possível visualizar as estruturas de crescimento do cobalto para diferentes densidades de corrente. Notou-se que à medida que a densidade de corrente foi aumentada, a rugosidade do depósito aumentou e também a quantidade de protuberâncias. Os espectros de EDS de todos os ensaios indicaram a presença dos mesmos componentes característicos do lauril sulfato de sódio, além do cobalto, como mostra a Figura 5.16 (F), obtida com 100 A.m^{-2} . Os demais podem ser visualizados no Anexo B.

5.3 Planejamento Experimental

5.3.1 Dados obtidos nos experimentos do planejamento

Os experimentos foram realizados segundo a ordem exposta na Tabela 5.5, com os parâmetros calculados segundo dados do Anexo A, onde as letras A, B, C e D representam as variáveis aleatórias de entrada do planejamento, pH, temperatura ($^{\circ}\text{C}$), densidade de corrente (A.m^{-2}) e concentração de cobalto (g.L^{-1}), respectivamente. Foram calculadas as médias, M_E e M_{CE} , das eficiências de corrente e consumo energético específico, respectivamente, a partir dos valores obtidos pelas réplicas de cada experimento, EC_1 , EC_2 , CEe_1 e CEe_2 . Além disso, foram calculados os desvios padrões absolutos, DP_E e DP_{CE} , respectivamente da eficiência e do consumo gerados em cada experimento. A Tabela 5.6 mostra os mesmos parâmetros aqui mencionados para o caso das réplicas no ponto central do planejamento.

Tabela 5.5 – Resultados do planejamento experimental 2^4 com 2 réplicas para cada experimento para os parâmetros avaliados do processo eletrolítico do cobalto.

Exp.	A	B	C	D	EC ₁	EC ₂	M _E	DP _E	CEe ₁	CEe ₂	M _{CE}	DP _{CE}
1	-	-	-	-	32,41	31,28	31,84	0,80	22,09	22,78	22,43	0,49
2	+	-	-	-	46,37	45,09	45,73	0,9	10,16	10,74	10,45	0,41
3	-	+	-	-	64,62	66,23	65,42	1,13	4,90	4,56	4,73	0,24
4	+	+	-	-	72,62	72,5	72,56	0,08	3,71	3,72	3,71	0,01
5	-	-	+	-	25,53	26,24	25,89	0,50	39,08	39,49	39,28	0,29
6	+	-	+	-	32,09	32,59	32,34	0,36	26,51	25,43	25,97	0,76
7	-	+	+	-	62,01	61,88	61,94	0,09	6,34	6,75	6,54	0,29
8	+	+	+	-	65,48	66,23	65,86	0,53	5,71	5,56	5,63	0,11
9	-	-	-	+	45,43	45,25	45,34	0,13	9,87	10,22	10,04	0,24
10	+	-	-	+	53,82	54,89	54,36	0,76	7,25	6,82	7,04	0,31
11	-	+	-	+	74,93	75,59	75,26	0,46	3,45	3,38	3,41	0,05
12	+	+	-	+	78,80	78,73	78,76	0,04	2,99	3,10	3,04	0,08
13	-	-	+	+	36,89	37,62	37,25	0,52	19,32	18,84	19,08	0,34
14	+	-	+	+	39,11	38,44	38,78	0,47	16,47	17,85	17,16	0,98
15	-	+	+	+	71,18	71,62	71,40	0,31	4,79	4,72	4,76	0,05
16	+	+	+	+	73,19	73,02	73,10	0,13	4,23	4,23	4,23	0,00

A: pH; B: temperatura (°C); C: densidade de corrente (A.m⁻²); D: concentração de cobalto (g.L⁻¹).

Tabela 5.6 – Resultados do planejamento 2^4 para o ponto central com 3 réplicas.

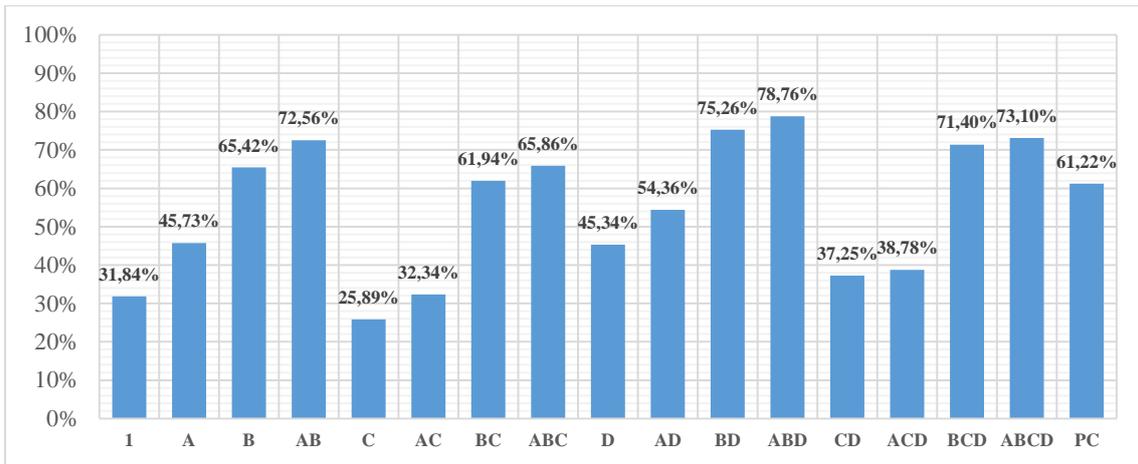
Ensaio	EC ₁	EC ₂	EC ₃	M _{EC}	DP _{EC}	CEe ₁	CEe ₂	CEe ₃	M _{CE}	DP _{CE}
Ponto Central	59,61	61,35	62,69	61,22	1,54	6,55	6,02	5,83	6,13	0,37

pH = 3; temperatura = 50 °C; densidade de corrente = 250 A.m⁻²; concentração de cobalto = 40 g.L⁻¹.

De acordo com as tabelas mencionadas, é possível atestar o baixo desvio padrão absoluto obtido entre as réplicas, que resultam em desvios padrão relativos (razão entre o desvio absoluto e a média dos pontos de um mesmo experimento) dentro da faixa aceitável analiticamente (em torno de 10%), o que leva a uma boa confiabilidade na precisão dos dados obtidos. As Figuras 5.17 e 5.18 ilustram de forma mais explícita a

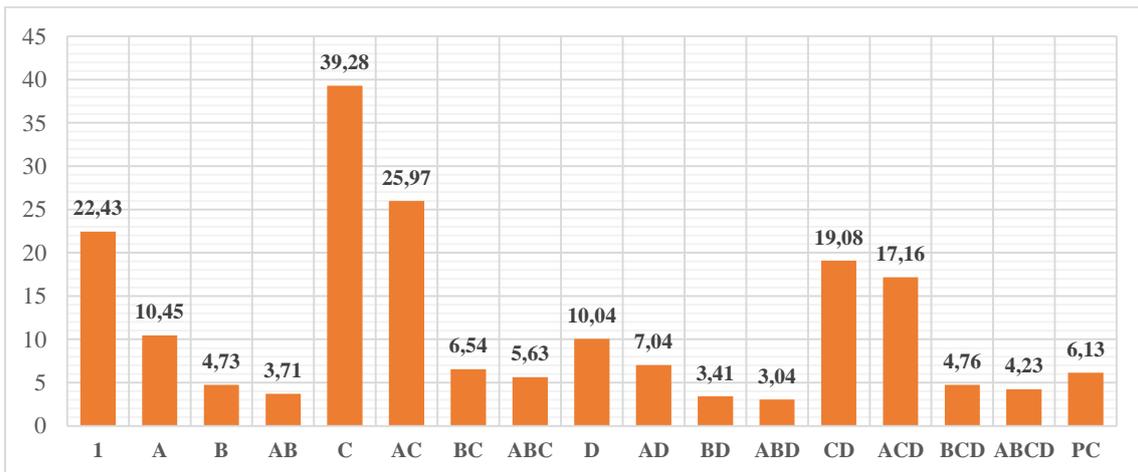
diferença entre os valores de cada experimento obtidos para a eficiência de corrente e para o consumo energético específico. As letras indicadas abaixo das barras indicam o uso do nível alto das variáveis no experimento, enquanto o primeiro experimento, com todas no nível mínimo, é representado pelo número 1, e o ponto central pelas letras PC.

Figura 5.17 – Média das eficiências de corrente, em porcentagem, para os experimentos do planejamento fatorial.



A: pH; B: temperatura ($^{\circ}\text{C}$); C: densidade de corrente ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$); D: concentração de cobalto ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Figura 5.18 - Média dos consumos energéticos específicos, em $\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$, para os experimentos do planejamento fatorial.



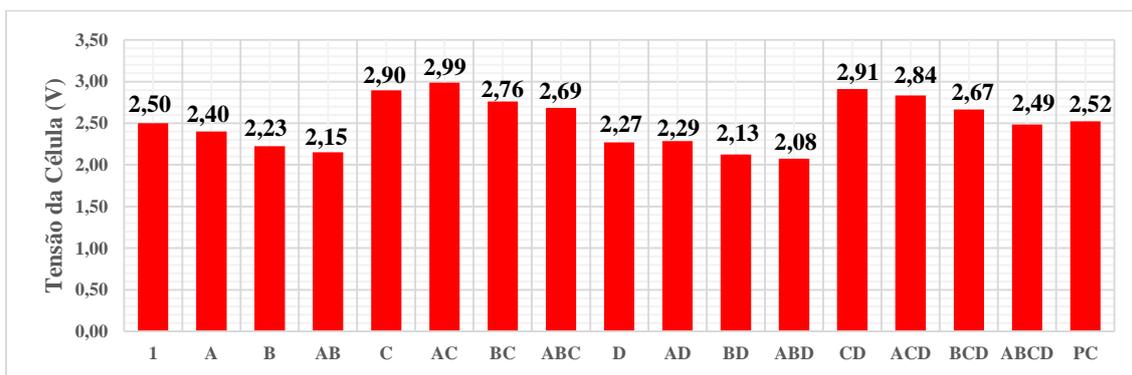
A: pH; B: temperatura ($^{\circ}\text{C}$); C: densidade de corrente ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$); D: concentração de cobalto ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Com relação aos efeitos individuais das variáveis, observou-se o aumento da eficiência de corrente nos maiores níveis do pH, da temperatura e da concentração de cobalto, pois comparando-se com o primeiro experimento, nos níveis mínimos destas, a diferença foi de 13,89, 33,58 e 13,5 %, respectivamente. Já a densidade de corrente, em seu maior nível, culminou na redução desse parâmetro, no valor de 5,95 %.

Considerando os efeitos combinados de segunda ordem (entre duas variáveis), todos os fatores que influenciam positivamente a eficiência de corrente provocaram aumento deste parâmetro quando comparados às variáveis individuais. Por exemplo, a temperatura, combinada ao pH, provocou um aumento de 26,83 e 7,14 %, respectivamente, na eficiência em relação aos efeitos individuais das duas variáveis. Já a densidade de corrente provocou o efeito contrário, reduzindo, na forma combinada, os efeitos das outras variáveis. O mesmo comportamento foi observado em relação aos efeitos combinados de terceira e quarta ordens. Sendo assim, o maior valor de eficiência de corrente foi alcançado com o experimento com níveis máximos de pH (4), temperatura (70 °C) e concentração de cobalto (60 g.L⁻¹) e o nível baixo da variável densidade de corrente (100 A.m⁻²).

Os efeitos individuais de cada variável no consumo energético específico funcionaram de forma análoga ao da eficiência de corrente, porém da forma inversa. O pH, a temperatura e a concentração de cobalto agiram de forma a reduzir este parâmetro, enquanto a densidade de corrente tendeu a aumentá-lo. Logo, os efeitos combinados de segunda, terceira e quarta ordens seguiram uma lógica inversa ao mencionado para a eficiência de corrente. Fator intrínseco ao consumo energético, a tensão da célula, é outro parâmetro importante em processos eletrolíticos, pois possui uma relação direta com o consumo energético, como mostra a Figura 5.19.

Figura 5.19 – Média das voltagens da célula medidas nos experimentos do planejamento.



A: pH; B: temperatura ($^{\circ}\text{C}$); C: densidade de corrente ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$); D: concentração de cobalto ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Por meio da análise do gráfico da Figura 5.19, notou-se nos experimentos um comportamento semelhante da tensão da célula com relação ao consumo energético específico, apesar de algumas diferenças como, por exemplo, entre os experimentos ABC e D, onde mesmo com uma média de tensão maior da célula, no primeiro se obteve consumo energético específico menor em relação ao segundo. Isto se deve às maiores eficiências de corrente e massas depositadas durante o processo, compensando a maior tensão da célula.

Outro fato observado experimentalmente foi a diminuição da tensão da célula durante as eletrólises. Sabe-se que, ao longo do tempo, íons H^{+} são formados pela reação de oxidação da água no anodo, como visto no item 3.7, e apesar do mesmo ser consumido no catodo para formação do H_2 , o saldo de geração do íon hidrogênio continua positivo, fato comprovado experimentalmente pela redução dos valores de pH, inicialmente a 2, 3 e 4 (níveis do planejamento), para valores menores que 1. De acordo com Kargl-Simard *et al.* (2003), em soluções de sulfato de cobalto, quanto maior a concentração de íons H^{+} , maior é a condutividade do meio, o que diminui a queda ôhmica e, por sua vez, a tensão da célula, explicando este fenômeno, que ocorre por não haver, na célula eletrolítica utilizada, separação por diafragma entre católito e anólito, meios onde estão imersos o catodo e o anodo, respetivamente.

5.3.2 Análise estatística dos dados

A partir das observações no item 5.3.1, fez-se necessário o estudo estatístico dos dados com auxílio do software *Minitab*[®] 15, para análise mais precisa da influência das variáveis principais, tanto individualmente quanto das combinações, de maneira a obter modelos empíricos que sejam capazes de prever o comportamento da eficiência de corrente e do consumo energético específico frente a uma faixa estabelecida de variação dos valores das variáveis. As médias de todas as interações se encontram no Anexo C.

Inicialmente, foram verificados os efeitos individuais das variáveis a partir da média dos dados gerados pelos níveis mínimo, máximo e ponto central de cada uma. As médias consideram todos os valores obtidos do parâmetro no planejamento com a variável em determinado nível. Nas Figuras 5.20 e 5.21, se encontram os gráficos destes efeitos para a eficiência de corrente, expressa em porcentagem, e o consumo energético específico, em kWh.kg⁻¹, com erro padrão das médias calculado em 0,1825 % e 0,09746 kWh.kg⁻¹, respectivamente.

Figura 5.20 – Gráfico da média dos efeitos individuais das variáveis principais do planejamento na eficiência de corrente (%), considerando os níveis mínimo e máximo de cada, além dos valores no ponto central.

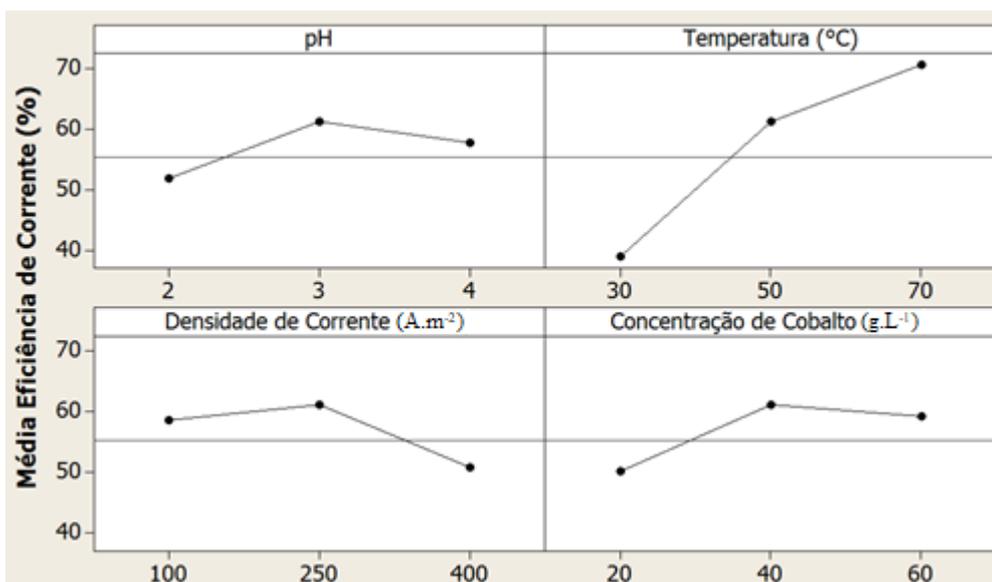
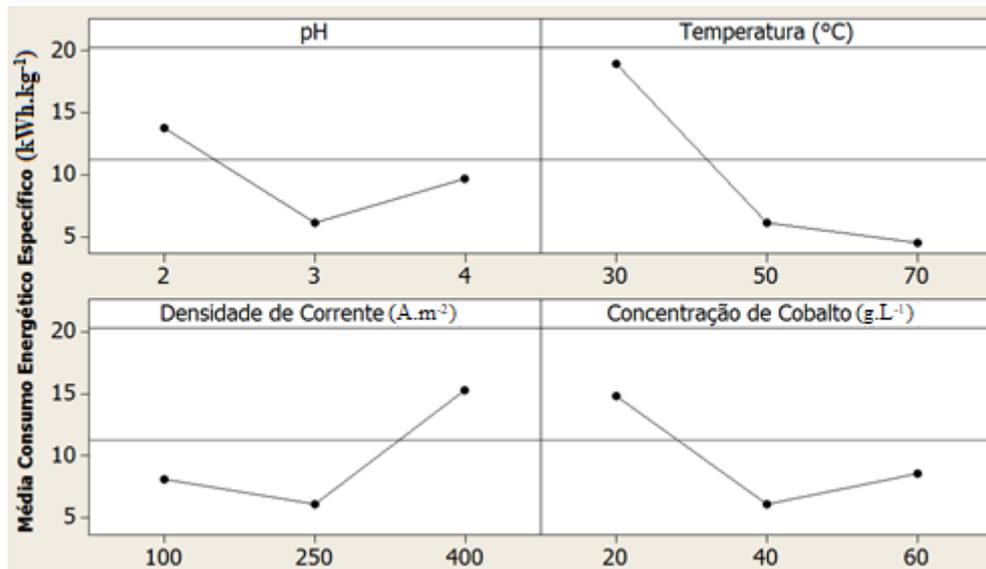


Figura 5.21 – Gráfico da média dos efeitos individuais das variáveis principais do planejamento no consumo energético específico (kWh.kg^{-1}), considerando os níveis mínimo e máximo de cada, além dos valores no ponto central.



No que se refere à eficiência de corrente, as variáveis que influenciaram positivamente, ou seja, que tendem a aumentar este parâmetro conforme o aumento de seu nível, foram o pH, a temperatura e a concentração de cobalto, enquanto a densidade de corrente se comportou de forma contrária, como já era esperado conforme os itens anteriores (3.8 e 5.1 e 5.2). Além disso, notou-se a presença de pontos de máximo no valor de 61,22 % para as variáveis pH, densidade de corrente e concentração de cobalto, em seus pontos centrais. A temperatura obteve uma média máxima de eficiência de corrente de 70,54 %, no nível alto do planejamento.

Os efeitos no consumo energético específico denotaram o comportamento inverso ao da eficiência, com pH, temperatura e concentração de cobalto influenciando de forma a minimizar o valor do consumo conforme o aumento de seus níveis, e a densidade de corrente trabalhando no aumento deste parâmetro, com pontos de mínimo identificados em $6,13 \text{ kWh.kg}^{-1}$ para as variáveis pH, densidade de corrente e concentração de cobalto em seus pontos centrais. Por fim, a temperatura alcançou uma média mínima de consumo de $4,508 \text{ kWh.kg}^{-1}$ no nível alto do planejamento.

Em seguida, foram analisadas as interações de segunda ordem entre as variáveis principais a partir de gráficos, ilustrados nas Figura 5.22 e 5.23, que comportam todas as combinações entre estas. Neste planejamento, como são 4 variáveis, serão 12 gráficos

gerados em uma só janela (AB, AC, AD, BC, BD e CD). A leitura do gráfico é realizada considerando cada gráfico o elemento de uma matriz triangular, como mostra a Equação (15), onde cada elemento A_{ij} é um gráfico que representa a variação da variável j nas curvas dos níveis da variável i . O eixo da ordenada da matriz representa os valores dos parâmetros obtidos nos dados das interações, enquanto o eixo da abscissa representa os valores da variação das variáveis. Os erros padrões para as médias dos parâmetros, considerando as interações de segunda ordem, foram de 0,2581 % e 0,13783 kWh.kg⁻¹ da eficiência de corrente e do consumo energético específico, respectivamente.

$$A = \begin{pmatrix} 1 & A_{pH*T} & A_{pH*DenCorr} & A_{pH*ConcCo} \\ A_{T*pH} & 1 & A_{T*DenCorr} & A_{T*ConcCo} \\ A_{DenCorr*pH} & A_{DenCorr*T} & 1 & A_{DenCorr*ConcCo} \\ A_{ConcCo*pH} & A_{ConcCo*T} & A_{ConcCo*DenCorr} & 1 \end{pmatrix} \quad (15)$$

Figura 5.22 – Gráfico das interações de segunda ordem das variáveis principais, considerando a média dos dados para cada combinação de nível na eficiência de corrente (%).

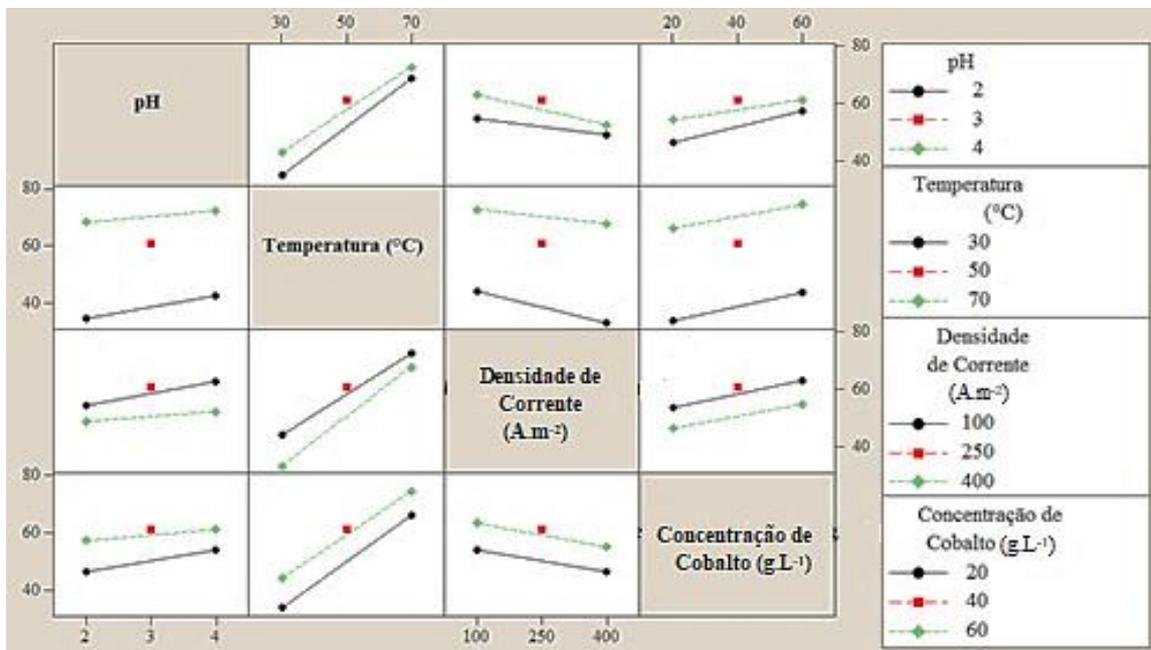
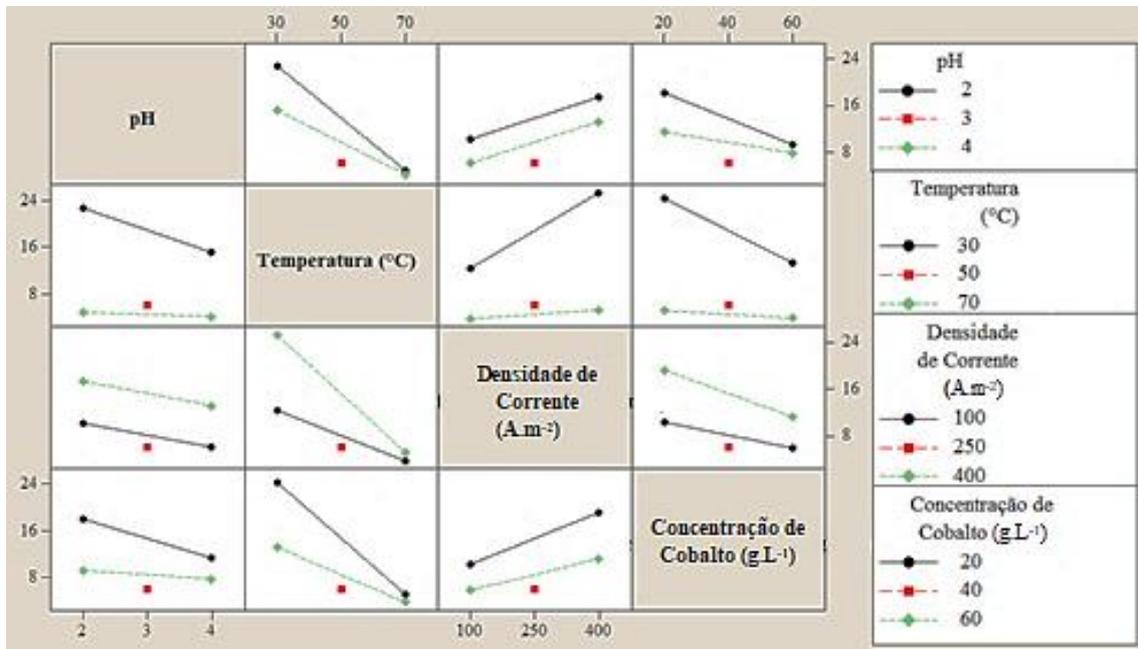


Figura 5.23 – Gráfico das interações de segunda ordem das variáveis principais, considerando a média dos dados para cada combinação de nível no consumo energético específico (kWh.kg^{-1}).



Foi possível inferir que o pH, a temperatura e a concentração de cobalto corroboraram entre si e com a densidade de corrente para o melhoramento das condições dos parâmetros analisados, ou seja, aumentando-se seus valores, maximizam a eficiência e minimizam o consumo, o que não ocorre quando se adiciona o efeito da densidade de corrente, que prejudica os efeitos destas outras variáveis principais.

A temperatura foi a variável que mais alterou os efeitos positivamente, haja vista sua influência na velocidade de nucleação do cobalto na superfície dos eletrodos, ao passo que em seu nível mais alto, foi a que menos sofreu influência de outros fatores em relação ao consumo energético, enquanto que a variação do pH não foi capaz de influenciar de forma eficaz as outras variáveis em seus níveis máximos. As interações de terceira e quarta ordens seguiram a mesma lógica expressa para as interações de segunda ordem.

A partir da análise prévia dos efeitos, foi realizado um teste t (distribuição t de Student), com $\alpha = 0,05$ (limite ou valor crítico de significância), para avaliar a significância dos efeitos nos parâmetros da eletrólise por meio do p-valor, que estatisticamente significa a probabilidade de se rejeitar uma hipótese a ser testada, determinada como hipótese nula, que no caso em questão são os efeitos das variáveis e

suas respectivas interações. Caso o p-valor ultrapasse o valor de α , a hipótese nula é rejeitada e o efeito do fator, por sua vez, é considerado não significativo.

A tabela ANOVA, além deste fator, gera também o valor F da distribuição F de Snedecor (Anexo E) para cada efeito, que mede a confiabilidade nos dados obtidos, isto é, para ser confiável o efeito deve ter o valor de F calculado maior do que o F tabelado a partir dos graus de liberdade do efeito e do erro (MONTGOMERY, 2003). A Tabela 5.7 representa a tabela ANOVA com os valores de F e p-valor encontrados para os principais efeitos e de suas respectivas interações na eficiência de corrente.

Tabela 5.7 – Tabela ANOVA gerada para efeitos das variáveis principais e de suas interações na eficiência de corrente.

Efeito	GL	SQ	MQ	F	F_{tab}(0,05;GL_{ef};GL_{erro})	p-valor
Principais	4	9417,38	2354,35	4416,56	2,93	0,000
2ª ordem	6	183,09	30,52	57,24	2,66	0,000
3ª ordem	4	17,54	4,39	8,23	2,93	0,001
4ª ordem	1	0,27	0,27	0,51	4,41	0,482
Curvatura	1	115,05	115,05	215,82	4,41	0,000
Erro Res.	18	9,60	0,53			
Erro Puro	18	9,60	0,53			
Total	34	9742,93				

GL: graus de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática.

As somas quadráticas, SQ, são medidas de variação para as variáveis do modelo, calculadas a partir da razão entre os contrastes, representados pelas combinações lineares dos efeitos de cada variável ou interação, e total de experimentos do planejamento. A média quadrática, MQ, mede o quanto essa variação explica o termo ou o modelo e é definida pela razão entre as SQ e os respectivos graus de liberdade, GL, dos termos analisados (site *support.minitab.com*).

Analisando a Tabela 5.7, foi constatado que somente o efeito da interação de quarta ordem foi considerado não significativo e estatisticamente não confiável para a eficiência de corrente, com p-valor maior que 0,05 e o F_{calc} menor que o F_{tab} . Foi identificado

também o efeito significativo da curvatura, o que significa que existem pontos entre os níveis máximos e mínimos que alcançam eficiências maiores. É importante lembrar que esta tabela considera a soma dos efeitos principais, bem como de cada ordem de interação, o que significa que dentro dos efeitos principais ou das interações, pode haver um efeito não significativo. Isto pode ser atestado pela estimação dos coeficientes do modelo empírico para a eficiência de corrente obtido pelo ajuste dos fatores, expostos na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Coeficientes estimados do modelo empírico para os efeitos na eficiência de corrente pelo ajuste das variáveis, com $R^2 = 0,9981$.

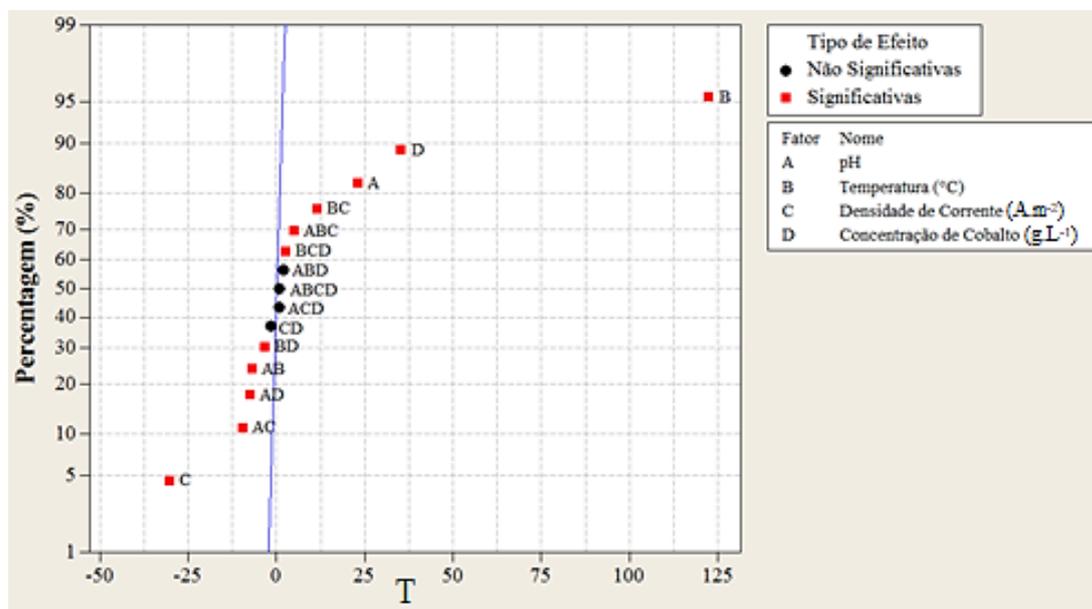
Termo	Efeito	Coeficiente codificado	Coeficiente não cod.	Erro Padrão	T	p-valor
Constante		54,74	-24,6126	0,1291	424,12	0,000
A	5,892	2,946	12,5882	0,1291	22,83	0,000
B	31,599	15,799	1,0850	0,1291	122,41	0,000
C	-7,84	-3,92	0,0130356	0,1291	-30,37	0,000
D	9,084	4,542	0,570147	0,1291	35,19	0,000
AB	-1,827	-0,914	-0,106504	0,1291	-7,08	0,000
AC	-2,494	-1,247	-0,0166645	0,1291	-9,66	0,000
AD	-1,955	-0,978	-0,0676062	0,1291	-7,58	0,000
BC	2,914	1,457	-0,000155617	0,1291	11,29	0,000
BD	-0,898	-0,449	-0,00312122	0,1291	-3,48	0,003
CD	-0,457	-0,229	-0,000190063	0,1291	-1,77	0,093
ABC	1,237	0,618	0,000144365	0,1291	4,79	0,000
ABD	0,495	0,247	0,000232603	0,1291	1,92	0,071
ACD	0,170	0,085	-0,0000487907	0,1291	0,66	0,518
BCD	0,625	0,312	0,00000057575	0,1291	2,42	0,026
ABCD	0,185	0,093	0,00000154301	0,1291	0,72	0,482
PC		6,477	6,47650	0,4409	14,69	0,000

A: pH; B: temperatura; C: densidade de corrente; D: concentração de cobalto.

De acordo com a Tabela 5.8, verificou-se que, dentre os efeitos investigados, somente CD, ABD, ACD e ABCD foram considerados não significativos estatisticamente, dado o p-valor de cada um maior que o α (0,05), comprovando a presença de efeitos não significativos de interações de segunda e terceira ordem mesmo que a soma dos efeitos dessas interações tenha dado significativa. Constatou-se também que a variável mais significativa foi a temperatura, enquanto o pH foi a menos significativa.

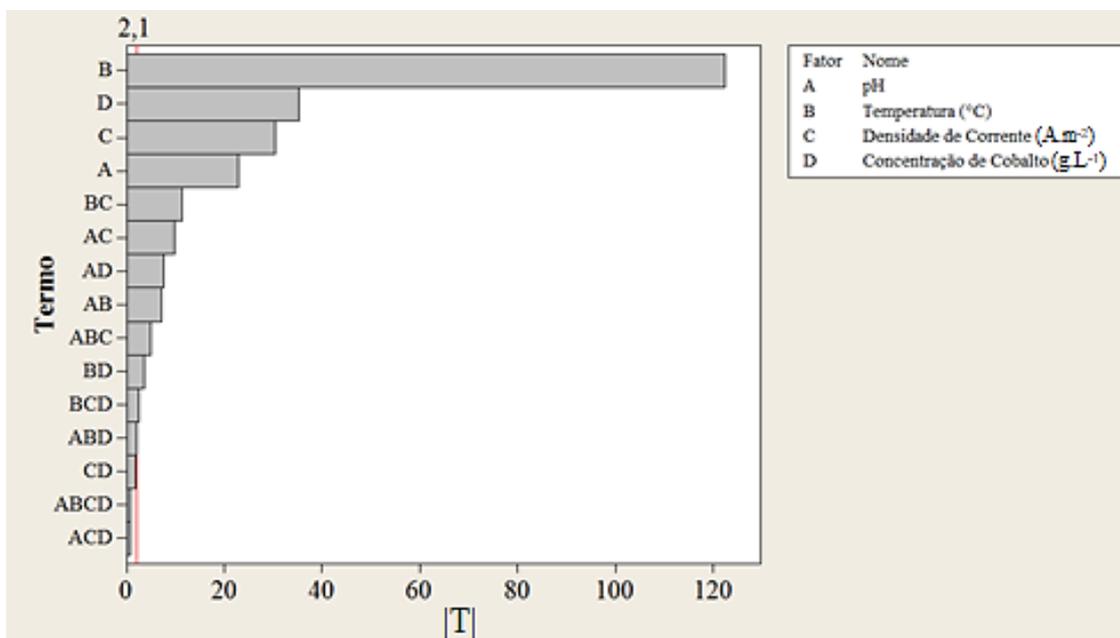
As Figuras 5.24 e 5.25 ilustram, de forma mais explícita esses fatos, a partir dos gráficos de distribuição normal e diagrama de Pareto para os efeitos, respectivamente, onde o valor de T mede a razão entre o coeficiente estimado para o modelo e seu erro padrão, tendo como ponto crítico o intervalo entre -2,1 e 2,1.

Figura 5.24 – Distribuição normal dos efeitos das variáveis principais e suas combinações na eficiência de corrente, considerando $\alpha = 0,05$ (termo significativo: $|T| > 2,1$).



A linha no gráfico de distribuição normal, como mostra a Figura 5.24, identifica o a reta crítica de T, ou seja, quanto mais próximo desta linha menos significativo é o termo, considerando valores dentro do intervalo crítico ($-2,1 < T < 2,1$) como não significativos. A linha vermelha no diagrama de Pareto, apresentado na Figura 5.25 é a reta crítica de significância, onde os termos com barras que a ultrapassam são considerados significativos.

Figura 5.25 – Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis e suas combinações na eficiência de corrente, considerando $\alpha = 0,05$ (termo significativo: $|T| > 2,1$).



Dessa forma, foi possível obter um modelo empírico para calcular a eficiência de corrente, em porcentagem, a partir dos efeitos das variáveis principais e de suas combinações, considerando unidades codificadas (-1, 0 e 1 representando valores mínimos, centrais e máximos das variáveis, respectivamente) e não codificadas (valores mínimos, centrais e máximos das variáveis), descritos pelas Equações (16) e (17), respectivamente, e não incluindo os termos dos efeitos não significativos, isto é, CD, ABD, ACD e ABCD.

$$\begin{aligned}
 \text{Efic. Corr.} = & 54,74 + 2,946A + 15,799B - 3,92C + 4,542D - 0,914AB \\
 & - 1,247AC - 0,978AD + 1,457BC - 0,449BD + 0,618ABC \\
 & + 0,312BCD + 6,477PC
 \end{aligned} \tag{16}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Efic. Corr.} = & - 24,6126 + 12,5882A + 1,085B + 0,0130356C + 0,570147D \\
 & - 0,160504AB - 0,0166645AC - 0,0676062AD \\
 & - 0,000155617BC - 0,00312122BD + 0,000144365ABC \\
 & + 0,00000057575BCD + 6,4765PC
 \end{aligned} \tag{17}$$

A Tabela 5.9 representa a tabela ANOVA gerada para os efeitos estimados no consumo energético específico. Diferente da eficiência de corrente, os dados do consumo não constataram nenhum efeito não significativo, considerando a soma dos efeitos das interações de cada ordem. Pela análise do F_{calc} , verificou-se que todos os dados apresentam confiabilidade estatística. Porém, como exposto no caso da eficiência, é preciso avaliar os coeficientes estimados para cada variável e interação entre elas, explicitados na Tabela 5.10, para que seja identificado algum efeito não significativo dentro dos grupos de interações.

Tabela 5.9 – Tabela ANOVA gerada para efeitos das variáveis principais e de suas interações no consumo energético específico.

Efeito	GL	SQ	MQ	F	$F_{tab}(0,05;GL_{ef};GL_{erro})$	p-valor
Principais	4	2530,74	632,684	4163,04	2,93	0,000
2ª ordem	6	629,64	104,939	690,50	2,66	0,000
3ª ordem	4	65,43	16,358	107,63	2,93	0,000
4ª ordem	1	0,90	0,90	5,92	4,41	0,026
Curvatura	1	85,56	85,56	562,96	4,41	0,000
Erro Res.	18	2,74	0,152			
Erro Puro	18	2,74	0,152			
Total	34	3315,00				

GL: graus de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática; Erro Res.: Erro Residual.

Tabela 5.10 – Coeficientes estimados do modelo empírico para os efeitos no consumo energético específico pelo ajuste das variáveis, com $R^2 = 0,9984$.

Termo	Efeito	Coeficiente codificado	Coeficiente não codificado	Erro Padrão	T	p-valor
Constante		11,720	60,7367	0,06891	170,06	0,000
A	-4,131	2,060	-13,1420	0,06891	-29,97	0,000
B	-14,424	-7,212	-0,780108	0,06891	-104,65	0,000
C	7,224	3,612	0,131420	0,06891	52,41	0,000
D	-6,249	-3,124	-0,749945	0,06891	-45,34	0,000
AB	3,425	1,712	0,177601	0,06891	24,85	0,000
AC	-0,036	-0,018	-0,00771184	0,06891	-0,26	0,795
AD	2,677	1,338	0,171895	0,06891	19,42	0,000
BC	-5,659	-2,829	-0,00179123	0,06891	-41,06	0,000
BD	4,953	2,477	0,0100363	0,06891	35,94	0,000
CD	-1,802	-0,901	-0,00148040	0,06891	-13,07	0,000
ABC	0,024	0,012	0,000115798	0,06891	0,18	0,863
ABD	-2,419	-1,209	-0,00232459	0,06891	-17,55	0,000
ACD	0,270	0,135	0,000184737	0,06891	1,96	0,066
BCD	1,502	0,751	0,0000208999	0,06891	10,90	0,000
ABCD	-0,335	-0,168	-0,00000279436	0,06891	-2,43	0,026
PC		-5,585	-5,58503	0,23539	23,73	0,000

A: pH; B: temperatura; C: densidade de corrente; D: concentração de cobalto.

A análise da Tabela 5.10 permitiu a identificação de três interações não significativas, AC, ABC e ACD, com p-valores maiores que 0,05. A variável temperatura continuou sendo a de maior influência no estudo, bem como o pH a de menor. Além disso, a curvatura também se mostrou significativa no que tange o consumo energético específico, constatando valores entre os níveis máximo e mínimo capazes de obter consumos menores. As Figuras 5.26 e 5.27 ilustram os fatos discutidos para o consumo energético, a partir do gráfico de distribuição normal e do diagrama de Pareto dos efeitos, com $|T_{\text{crítico}}| = 2,1$.

Figura 5.26 – Distribuição normal dos efeitos das variáveis principais e suas combinações no consumo energético específico, considerando $\alpha = 0,05$ (termo significativo: $|T| > 2,1$).

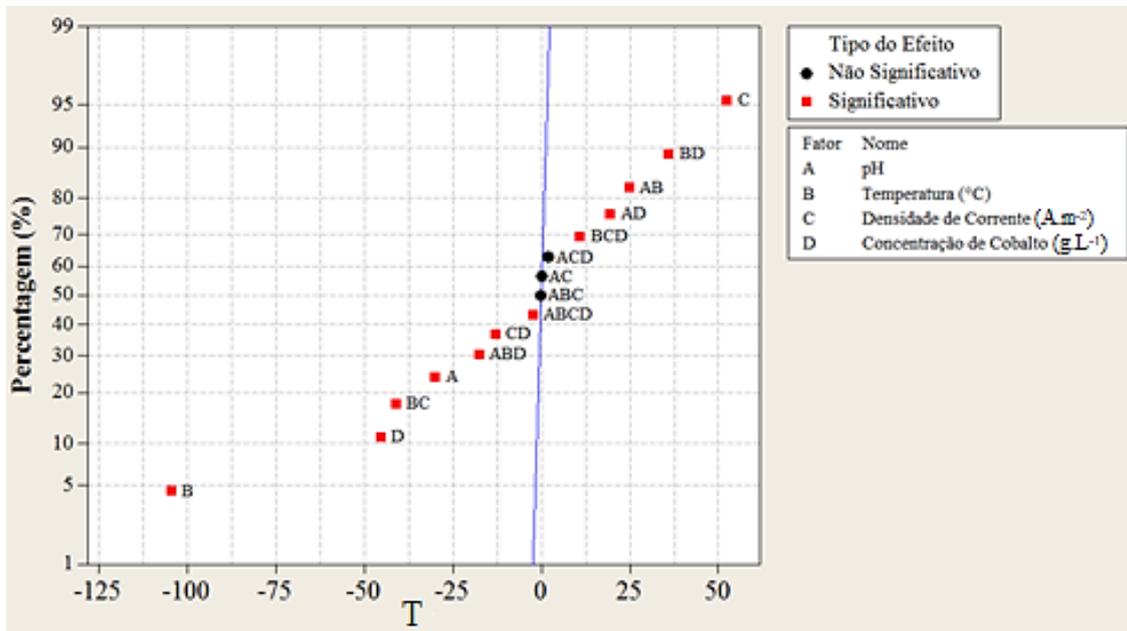
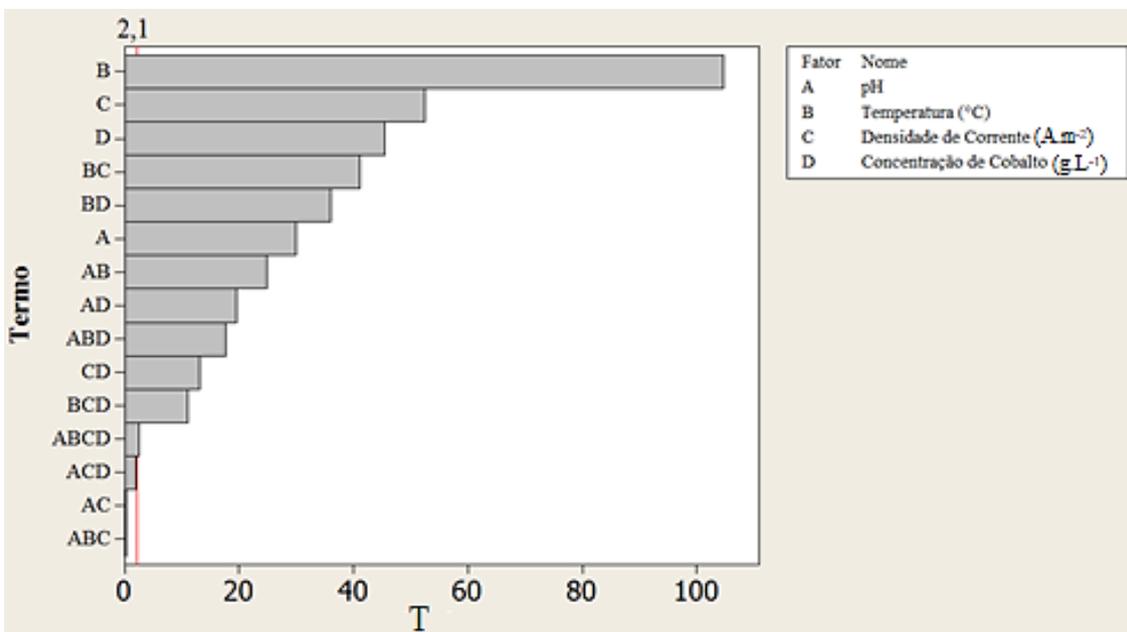


Figura 5.27 – Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis e suas combinações no consumo energético específico, considerando $\alpha = 0,05$ (termo significativo: $|T| > 2,1$).



Com os coeficientes dos efeitos estimados, foram obtidos os modelos empíricos previstos para o comportamento do consumo energético específico, em kWh.kg⁻¹, a partir

das variáveis codificadas e não codificadas, segundo as Equações (18) e (19), respectivamente, excluindo-se os termos dos efeitos não significativos, AC, ABC e ACD.

$$\begin{aligned} \text{Cons. Energ. Esp.} = & 11,72 - 2,066A - 7,212B + 3,612C - 3,124D \\ & + 1,712AB + 1,338AD - 2,829BC + 2,477BD - 0,901CD - 1,209ABD + 0,751BCD \\ & - 0,168ABCD - 5,585PC \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \text{Cons. Energ. Esp.} = & 60,7367 - 13,142A - 0,780108B + 0,1314C \\ & - 0,749945D + 0,177601AB + 0,171895AD \\ & - 1,79123 \cdot 10^{-3}BC + 0,0100363BD - 1,15798 \cdot 10^{-4}CD \\ & - 2,32459 \cdot 10^{-3}ABD + 2,08999 \cdot 10^{-5}BCD \\ & - 2,79436 \cdot 10^{-6}ABCD - 5,58503PC \end{aligned} \quad (19)$$

Após determinação dos modelos, foram verificados os gráficos dos resíduos, de maneira a verificar se são válidos ou não. Analisa-se os resíduos em relação à sua normalidade e aleatoriedade. As Figuras 5.28 e 5.29 demonstram os gráficos para análise da validade dos modelos para eficiência de corrente e consumo energético específico, respectivamente.

Figura 5.28 – Análise dos resíduos para o modelo empírico da eficiência de corrente.

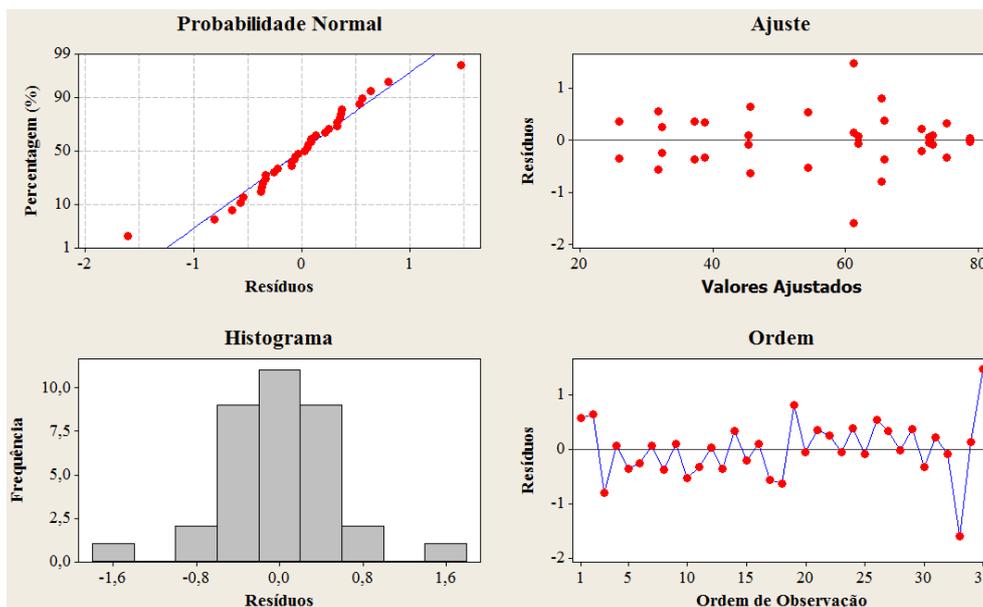
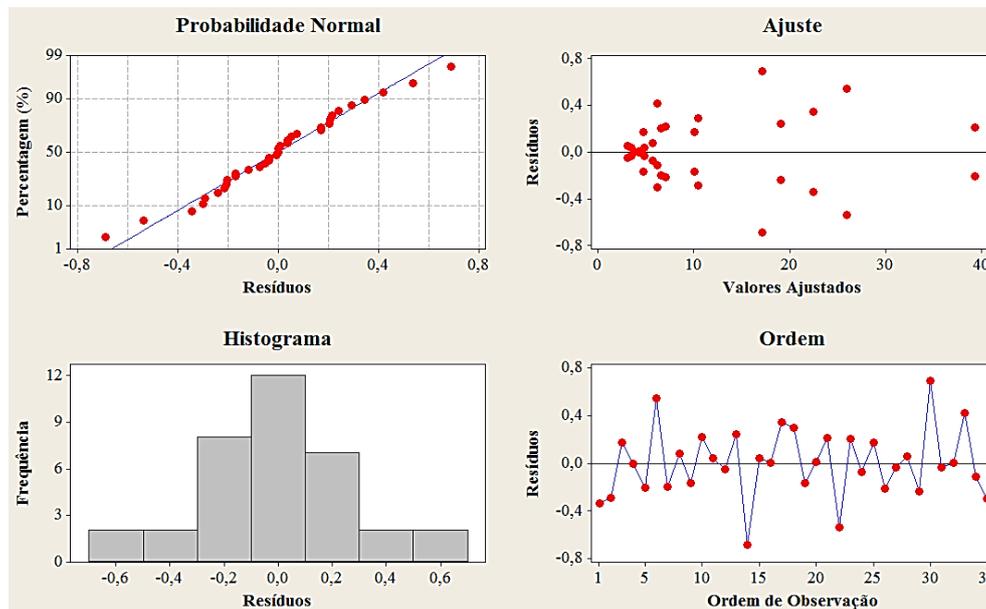


Figura 5.29 – Análise dos resíduos para o modelo empírico do consumo energético específico.



Observou-se que, para ambos os parâmetros (eficiência de corrente e consumo energético específico), os pontos dos resíduos seguiram a tendência de uma reta no gráfico de probabilidade normal, caracterizando uma distribuição normal desse fator, ilustrado no histograma abaixo deste gráfico. O ajuste dos resíduos demonstrou aleatoriedade dos pontos desse fator, o que garante a validade do modelo calculado pois as variâncias não seguem nenhuma tendência.

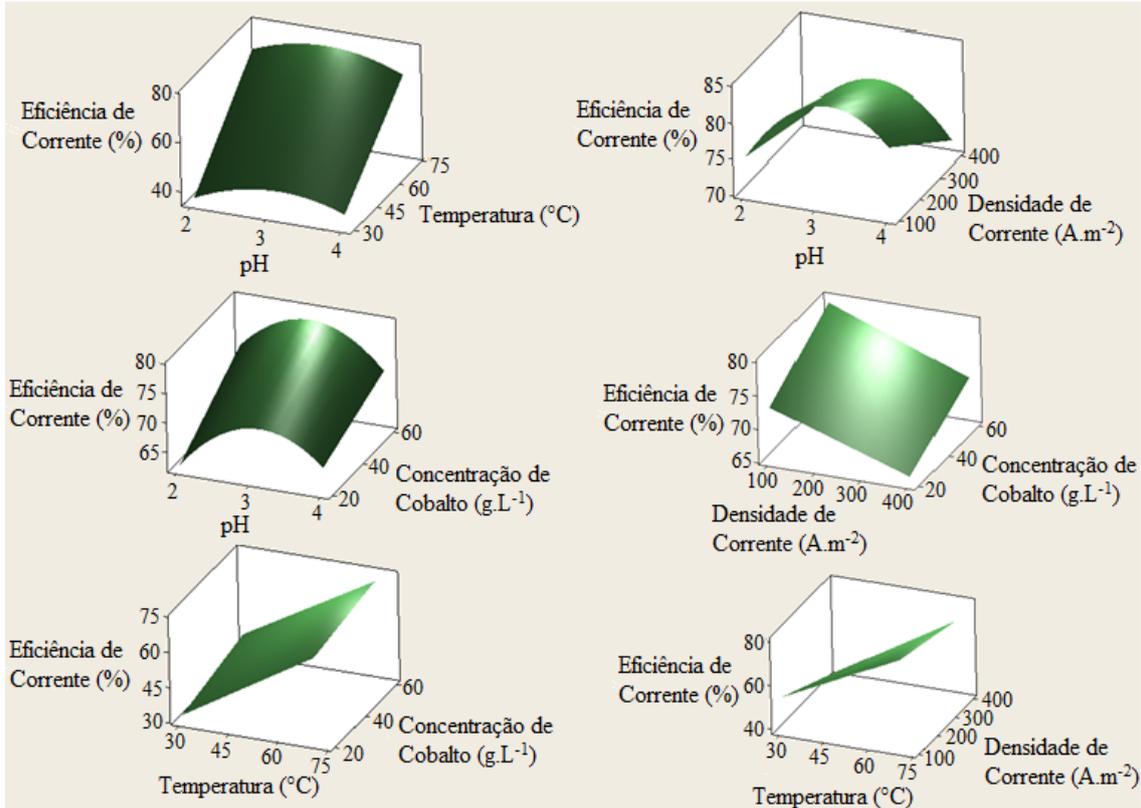
Além disso, no gráfico de resíduos vs. ordem de observação, que indica a independência entre os pontos de resíduos obtidos, foi possível verificar a ausência de tendência ou padrão da curva para fora da linha central do gráfico, o que significa dizer que os resíduos não são correlacionados entre si e, portanto, independentes, corroborando na validação dos modelos (MONTGOMERY, 2003; site *support.minitab.com*).

5.3.3 Superfície resposta e gráfico de contorno dos dados

Após estimar os modelos empíricos para a eficiência de corrente e o consumo energético específico, foram investigadas as superfícies resposta dos dados obtidos com o planejamento de experimentos, bem como os gráficos de contorno das variáveis, duas

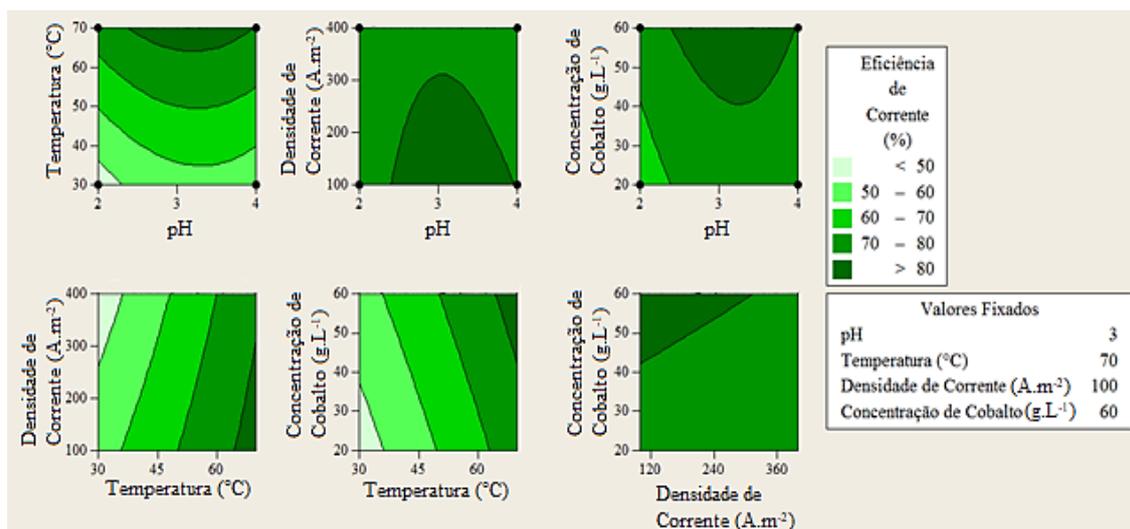
a duas. As Figuras 5.30 e 5.31 representam estes dois tipos de avaliação, respectivamente, para a eficiência de corrente.

Figura 5.30 – Gráficos das superfícies respostas a partir dos dados obtidos no planejamento para a eficiência de corrente (%).



Nos gráficos apresentados na Figura 5.30, não foi identificado nenhum ponto de máximo nos efeitos investigados, ou seja, dentro da faixa das variáveis investigadas não se encontrou um limite de eficiência de corrente. Os efeitos conjugados de todas as variáveis implicaram em planos inclinados, exceto o pH variando simultaneamente com as demais variáveis, gerando superfícies curvas.

Figura 5.31 – Gráficos de contorno das superfícies resposta a partir dos dados obtidos pelo planejamento de experimentos para a eficiência de corrente (%).



Em cada gráfico de contorno na Figura 5.31, foram investigados os efeitos de duas variáveis combinadas, mantendo as outras duas em valores constantes. Os valores ditos fixados na figura indicam os níveis onde estas variáveis são mantidas constantes. A região ótima, com eficiência prevista acima de 80 %, foi indicada em valores de pH em torno de 3, enquanto a temperatura e as demais variáveis indicaram a possibilidade de obter maiores eficiências em valores acima de 70 °C e 60 g.L⁻¹, e abaixo de 300 A.m⁻².

As superfícies obtidas para o consumo energético específico demonstraram o mesmo padrão que o da eficiência para o pH, porém com as concavidades das folhas voltadas para cima. A lógica é inversa à visualizada para a eficiência de corrente, então os mesmos valores que maximizam este parâmetro minimizam o consumo. As Figuras 5.32 e 5.33 representam os gráficos de superfície e de contorno que comprovam estes fatos.

Figura 5.32 – Gráficos das superfícies respostas a partir dos dados obtidos no planejamento para o consumo energético específico (kWh.kg^{-1}).

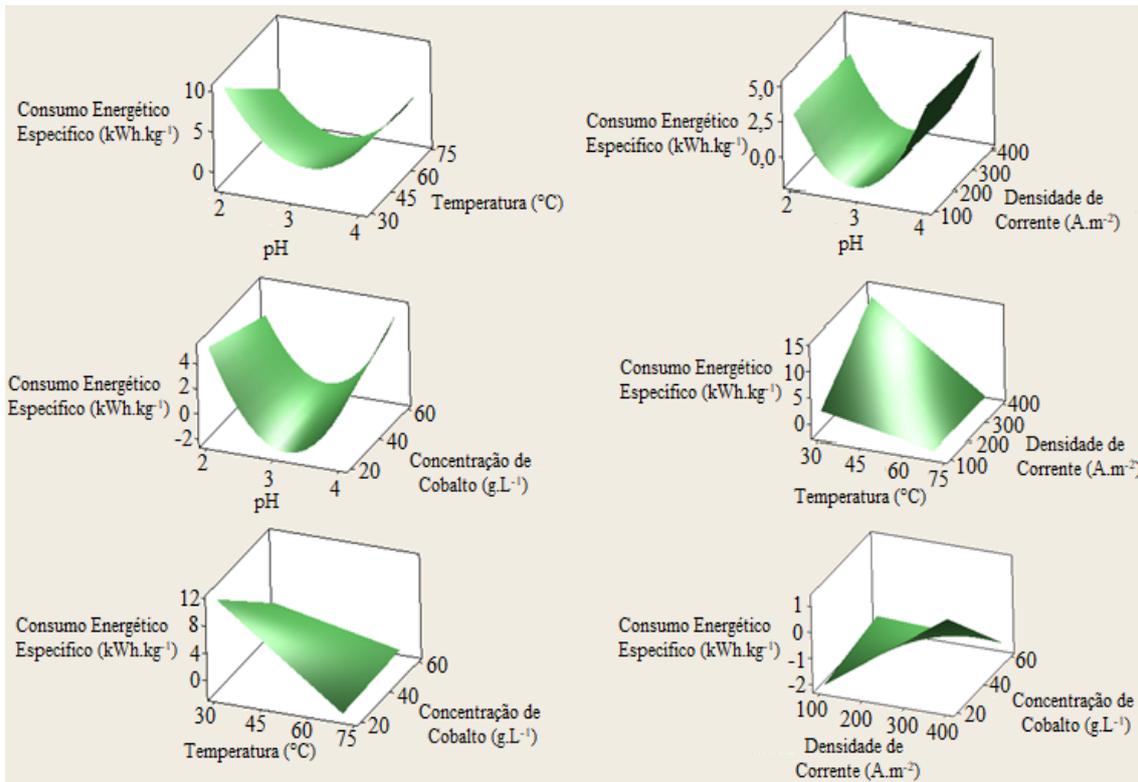
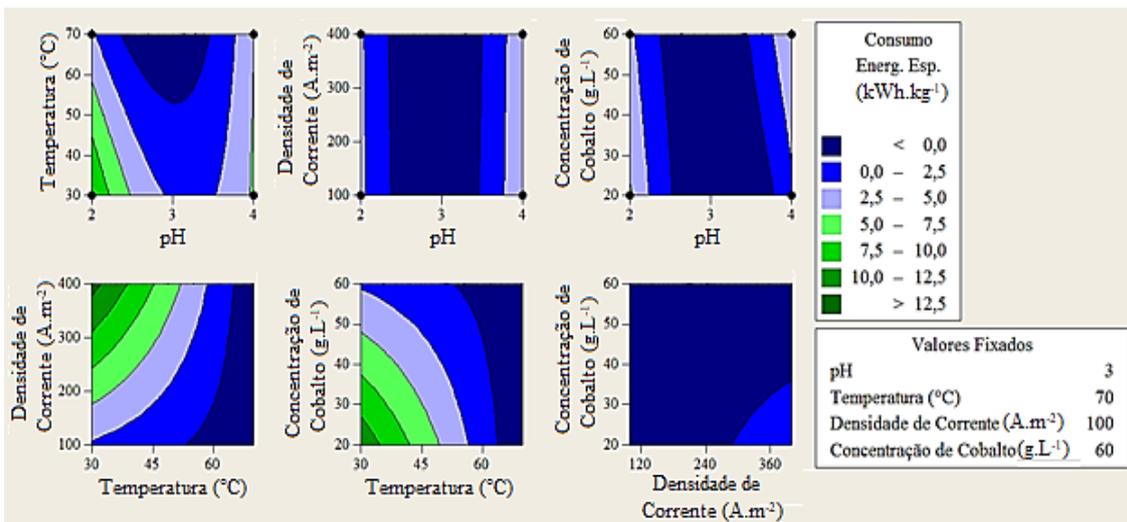


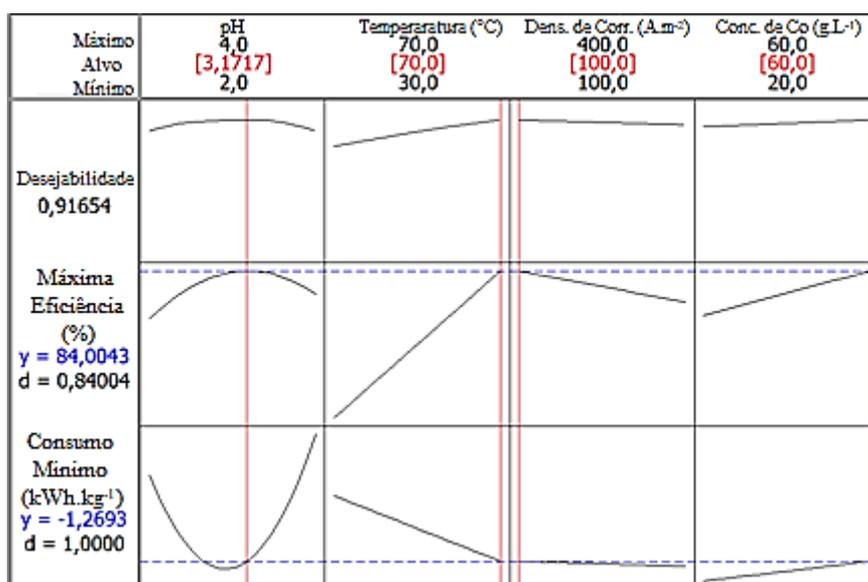
Figura 5.33 – Gráficos de contorno das superfícies resposta a partir dos dados obtidos pelo planejamento de experimentos para o consumo energético específico (kWh.kg^{-1}).



5.3.4 Otimização dos parâmetros da eletrólise

Fez-se necessária, então, a otimização dos parâmetros para obter valores mais precisos das variáveis em questão, de maneira a encontrar a maior eficiência de corrente e o menor consumo energético possível considerando as condições fixas empregadas de concentração de aditivos, processo em batelada, sem utilização de diafragma, com duração de 1 dia. No *Minitab*® 15, foram computados os valores mínimos e máximos dos parâmetros que se deseja investigar, indicando um valor alvo em que se queira atingir. A eficiência de corrente foi analisada na faixa de 0 a 100 %, com valor alvo de 100 %, ao passo que o consumo energético específico na faixa de 0 a 50 kWh.kg⁻¹, com valor alvo de 0 kWh.kg⁻¹. Ao se obter os gráficos, o otimizador indicou por meio de uma linha vermelha o ponto ótimo da eficiência e do consumo, como pode ser visto na Figura 5.34.

Figura 5.34 – Gráficos de otimização considerando a obtenção da máxima eficiência.

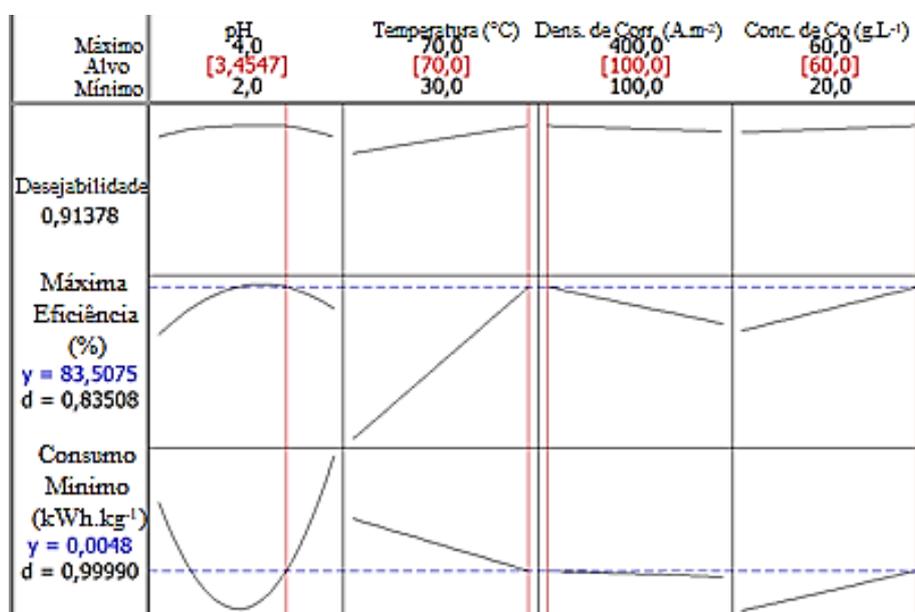


O otimizador das respostas, com desejabilidade (a proximidade dos valores alvo) de 91,65 %, forneceu os valores de 84,0043 % e -1,2693 kWh.kg⁻¹ para a eficiência de corrente e o consumo energético específico, respectivamente, com valores de pH, temperatura, densidade de corrente e concentração de cobalto de 3,17, 70 °C, 100 A.m⁻² e 60 g.L⁻¹, respectivamente. Como não há possibilidade de um consumo negativo, que indicaria ganho de energia no processo, esta condição foi descartada, optando-se por

investigar a região de maior eficiência levando em consideração um consumo próximo de zero.

A Figura 5.35 indica a melhor condição encontrada pelo otimizador, com desejabilidade de 91,378 %, nos valores de aproximadamente 83,51 % e 0,005 kWh.kg⁻¹ de eficiência de corrente e consumo energético específico, onde somente o valor do pH mudou de 3,17 para 3,45, mantendo as outras condições com o mesmo valor obtido anteriormente.

Figura 5.35 – Gráficos de otimização mostrando a melhor condição obtida, considerando como principal alvo o consumo energético específico próximo de zero.



Essa condição foi investigada experimentalmente com intuito de confirmar os valores obtidos pelo otimizador, a partir de um experimento com as mesmas condições fixas utilizadas nos experimentos (concentração de aditivos, tempo de eletrólise, velocidade de agitação), utilizando o valor de pH em 3,45, a temperatura em 70 °C, a densidade de corrente em 100 A.m⁻² e a concentração de cobalto em 60 g.L⁻¹.

Os valores alcançados com o ensaio foram de 78,52% e 2,89 kWh.kg⁻¹ de eficiência de corrente e consumo energético específico, respectivamente. Ou seja, não só a eficiência é menor que a esperada, como também é menor que a máxima obtida no planejamento, no experimento ABD, com valores de pH, temperatura e concentração de cobalto no nível

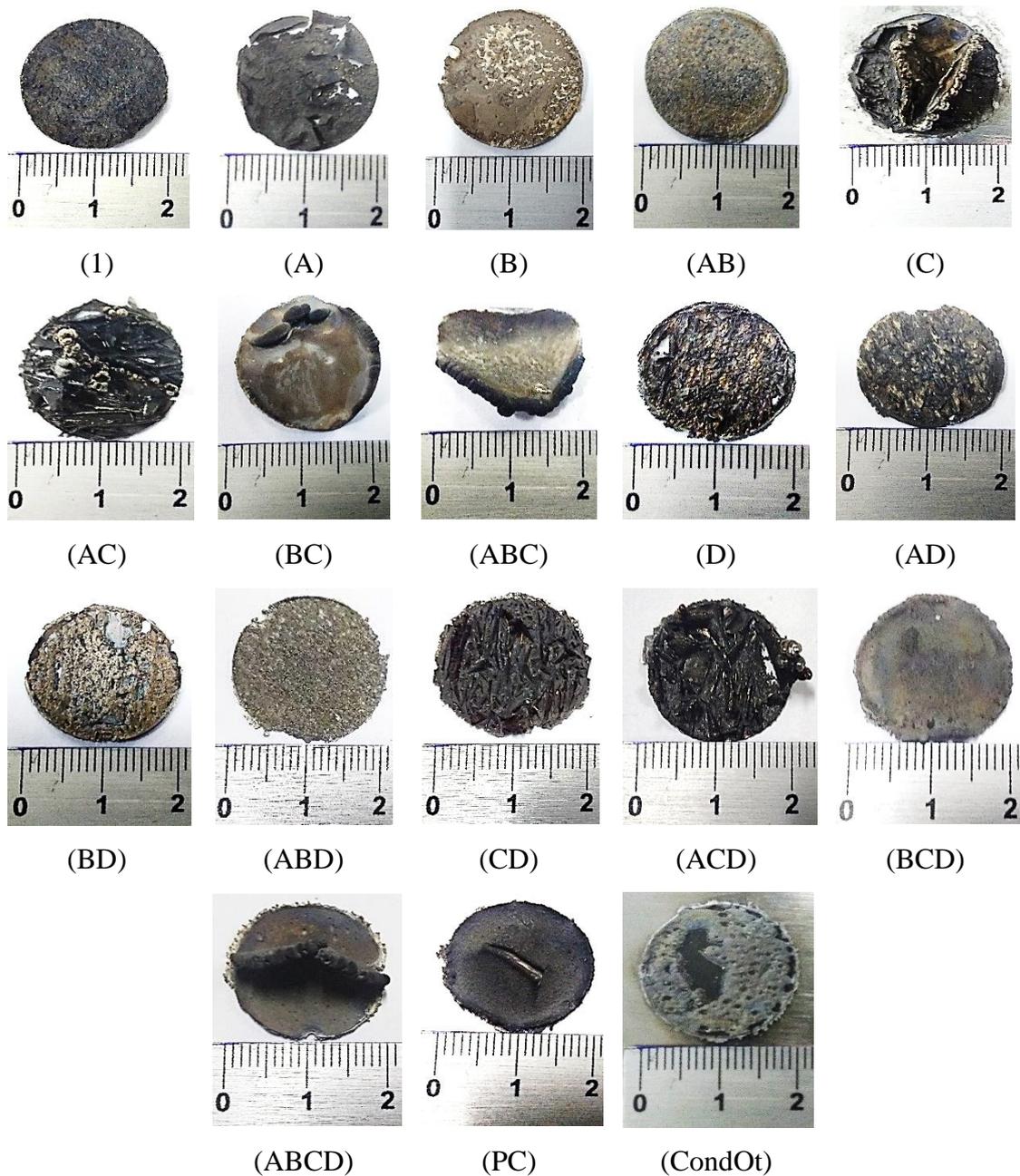
máximo de planejamento e a densidade de corrente no nível mínimo. Nota-se também que o valor obtido na condição otimizada é maior do que o do experimento BD, com as mesmas condições destes, porém com pH no mínimo, Logo, a única diferença entre os três experimentos citados é o valor do pH, onde observa-se uma relação crescente de eficiência de corrente conforme o aumento do valor desta variável (2; 3,45; e 4). Além disso, o consumo energético não se aproximou de zero como o esperado, já que para isso seria preciso não só uma eficiência de 100% como também uma tensão de célula muito baixa, abaixo de 1 V.

Durante os experimentos, foi verificada a redução do pH para valores muito baixos (menores que 1), mesmo iniciando no nível mais alto do planejamento. Este fato se explica pela geração de H^+ no anodo durante a eletrólise que, apesar de seu consumo parcial no catodo, provoca esse efeito, que explica porque essa variável foi a que menos influenciou nos parâmetros do processo. Caso isso não ocorresse, os ensaios com valor de pH 4 levariam a eficiências de corrente maiores do que as calculadas no planejamento, bem como de menores consumos energéticos específicos, o que provavelmente anularia o efeito de curvatura, pois culminariam numa maior média de respostas destes parâmetros para o pH no nível máximo.

5.3.5 Imagens de MEV/EDS dos depósitos obtidos no planejamento

Nos processos eletrolíticos, a qualidade do depósito também é determinante. Impurezas depositadas, excesso de pites provocados por bolhas de hidrogênio, coloração do material, todos são fatores que diminuem a qualidade do produto. Por isso, foram avaliadas as estruturas morfológicas dos depósitos obtidos pelos experimentos do planejamento, tanto macroscópica, a partir da Figura 5.36, como microscopicamente, como na Figura 5.37, por meio de MEV/EDS.

Figura 5.36 – Imagens macroscópicas dos depósitos obtidos no planejamento.



O índice (1) representa o experimento com as variáveis no nível mínimo, enquanto A, B, C e D, além das interações entre elas indicadas na Figura 5.36, representam as variáveis pH, temperatura, densidade de corrente e concentração de cobalto com valores nos níveis máximos, como indicado na Tabela 4.1 (página 40), utilizados nos experimentos do planejamento (ex: AB é o experimento com pH e temperatura no nível máximo e as demais no nível mínimo). CondOt é o experimento realizado com a condição estimada no otimizador (pH = 3,45, temperatura = 70 °C, densidade de corrente = 100

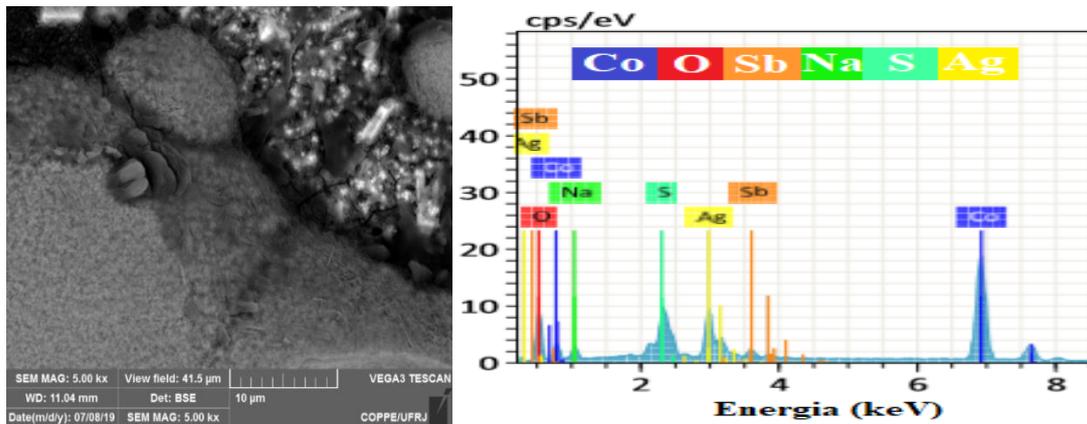
A.m^{-2} , concentração de cobalto = 60 g.L^{-1}) e PC é o ponto central do planejamento (pH= 3, temperatura = $50 \text{ }^\circ\text{C}$, densidade de corrente = 250 A.m^{-2} , concentração de cobalto = 40 g.L^{-1}).

As imagens macroscópicas permitiram inferir que o valor de pH 4 (experimentos com a letra A) influenciou de forma negativa na morfologia dos depósitos, tornando-os quebradiços, provocando descolamento e escurecendo o material. Os fatores que controlaram esses efeitos foram a concentração de cobalto e a temperatura maior, de 60 g.L^{-1} e $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (experimentos com a letra B e D).

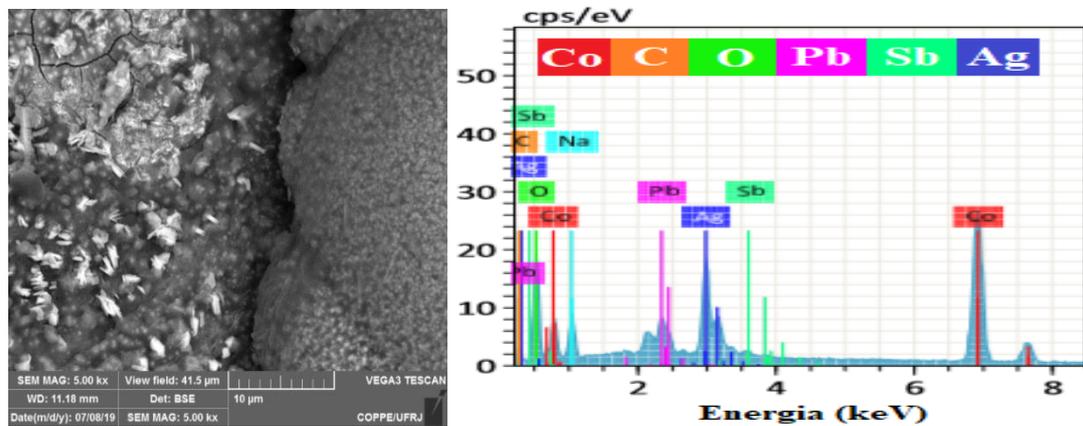
A densidade de corrente maior (400 A.m^{-2}) favoreceu a deposição preferencial em determinadas regiões, como em (C), (AC), (CD), (ACD) e (ABCD), sendo que a temperatura maior de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ pareceu ser um fator controlador deste fenômeno, vide estruturas como em (BC) e (BCD), tendo este último sido considerado o de melhor qualidade do planejamento. Em geral, as estruturas produzidas com temperatura maior se aproximaram mais da cor ideal dos depósitos de cobalto, cinza mais claro.

No ponto central (PC), apesar de terem sido gerados depósitos com morfologia aparentemente mais uniforme, não foi obtida uma cor ideal (cinza claro, aspecto brilhoso), além de conter um ponto de rompimento no meio da estrutura, provocado provavelmente por bolhas de hidrogênio acumuladas na superfície do substrato durante a eletrólise. A condição otimizada gerou um material de coloração cinza clara, porém com muitos pites de bolhas de hidrogênio. A Figura 5.37 explicita as imagens obtidas por MEV, com seus respectivos gráficos de EDS.

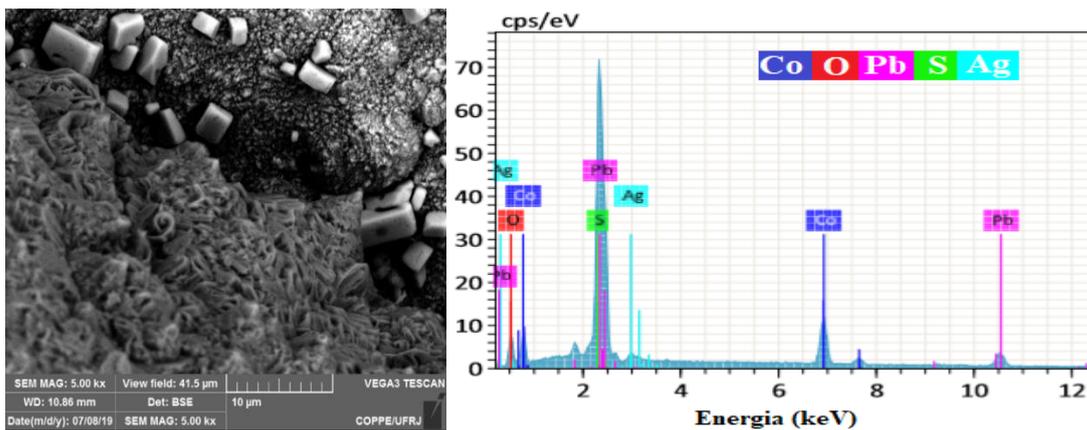
Figura 5.37 – Imagens de MEV, com aumento de 5000x, dos experimentos (1), (A), (B), (C) e (D) do planejamento e seus respectivos espectros de EDS.



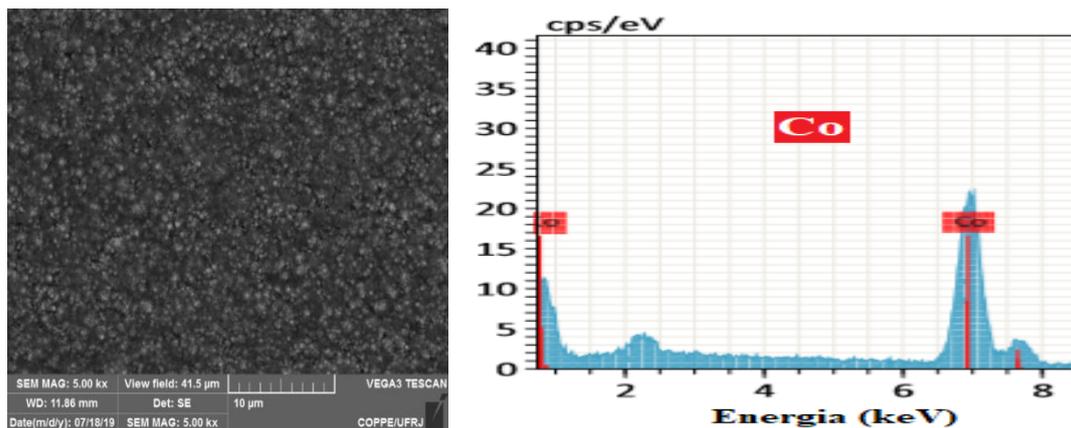
(1) pH = 2; Temperatura = 30 °C; Dens. Corr. = 100 A.m⁻²; Conc. Co = 20 g.L⁻¹



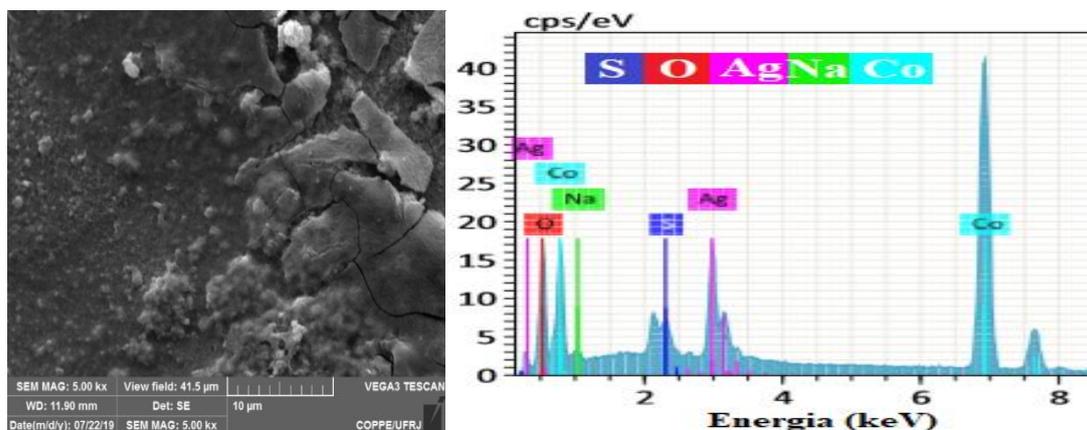
(A) pH = 4; Temperatura = 30 °C; Dens. Corr. = 100 A.m⁻²; Conc. Co = 20 g.L⁻¹



(B) pH = 2; Temperatura = 70 °C; Dens. Corr. = 100 A.m⁻²; Conc. Co = 20 g.L⁻¹



(C) pH = 2; Temperatura = 30 °C; Dens. Corr. = 400 A.m⁻²; Conc. Co = 20 g.L⁻¹



(D) pH = 2; Temperatura = 30 °C; Dens. Corr. = 100 A.m⁻²; Conc. Co = 60 g.L⁻¹

Notou-se a presença de várias impurezas nos depósitos dos experimentos no mínimo do planejamento e dos efeitos das variáveis principais. Destacam-se o carbono, oxigênio, enxofre e sódio, que são componentes do lauril sulfato de sódio (LSS), bem como de Ag, Pb e Sb, componentes do anodo. Somente no experimento (C), com densidade de corrente alta (400 A.m⁻²) não foi verificada nenhuma impureza. Isso significa que a maior densidade de corrente mascarou a deposição dessas impurezas.

As imagens de MEV com EDS para os demais experimentos se encontram no Anexo D. Em todas, ainda foi observada a presença dos componentes do LSS. Nos experimentos de interação da concentração maior com outras variáveis em seus níveis máximos, tanto de segunda e terceira quanto quarta ordem, os picos de impurezas provenientes do anodo não são mais identificados, indicando que essas interações influenciam de forma positiva para a melhoria da qualidade dos depósitos.

6 CONCLUSÕES

Os testes de voltametria demonstraram que a concentração de cobalto possui uma influência positiva sobre a eficiência de corrente. No caso do pH, houve um máximo dessa eficiência em pH 4. Nos testes de eletrólise, maiores densidades de corrente culminaram em menores eficiências de corrente e maior rugosidade dos depósitos, com presença de impurezas (LSS) em todos. As voltametrias com eletrodo de cobalto comprovaram o favorecimento da nucleação do metal nessa superfície quando comparada com a superfície de aço inoxidável 304.

A variável mais influente no processo pelo planejamento de experimentos com as condições operacionais fixas trabalhadas, foi a temperatura, seguida da concentração de cobalto e da densidade de corrente, ao passo que a de menor influência foi o pH. Entre as interações não significativas para a eficiência de corrente estão uma de segunda ordem (CD), duas de terceira (ABD e ACD) e uma de quarta (ABCD), enquanto para o consumo energético específico estão uma de segunda ordem (AC) e duas de terceira (ABC e ACD). O depósito mais próximo da idealidade de cor foi obtido com valor de pH 2, temperatura de 70 °C, 400 A.m⁻² densidade de corrente e 60 g.L⁻¹ concentração de cobalto (BCD).

O otimizador de superfície resposta estimou valores ótimos de eficiência de corrente e consumo energético específico que não foram reproduzíveis experimentalmente. Os depósitos obtidos continham diversas impurezas presentes tanto no eletrólito quanto no anodo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para evitar que o pH reduza durante o processo e investigar sua possível maior influência no processo, faz-se necessário um planejamento de experimentos em célula eletrolítica com fluxo contínuo de eletrólito com e sem diafragma. Investigar condições do processo para produção de depósitos de cobalto com cor prateada e aspecto brilhoso. Analisar a influência das impurezas características do processo de eletrorrecuperação do cobalto, desenvolvendo um planejamento de experimentos com célula eletrolítica em fluxo contínuo de eletrólito para análise das melhores condições do processo utilizando eletrólito proveniente de processos anteriores à etapa de eletrólise.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BGR. **Cobalt from the DRC – Potential, Risks and Significance for the Global Cobalt Market.** *Commodity Top News*, v. 53, Hannover, 2017.
- BHAVAN, I. **Indian Minerals Yearbook 2017: Cobalt.** Part II: Metals & Alloys. Indian Bureau of Mines, Ministry of Mines, Government of India, 56. ed. Nagpur, Março, 2018.
- BRASIL DE FATO – **Como a atual crise na República Democrática do Congo começou.** <https://www.brasildefato.com.br/2019/02/05/artigo-or-como-a-atual-crise-na-republica-democratica-do-congo-comecou/>. Acessado em 06/08/2019.
- BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, **World Mineral Production 2013-2017.** Grupo BHP, 100 p. 2019. ISBN 978-1-4113-4283-5.
- CHURCHWARD, R. E.; SHELTON, F. K.; KNICKERBOCKER, R. G. **A Study of Impurities in Cobalt Electrowinning.** *Eighty-fifth General Meeting Held.* Milwaukee, EUA. 1944, pp. 193-212.
- CRAVEIRO, A. C. S. **Análise Geoquímica da Água e das Relações entre Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Elementos Metálicos, em Lagoas, Brejos e Córregos, no Noroeste, Leste e Sudeste do Quadrilátero Ferrífero/MG.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, Ouro Preto, 2011.
- CRUNDWELL, F. K.; MOATS, M. S.; RAMACHANDRAN, V.; ROBINSON, T. G.; DAVENPORT, W. G. **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals.** *Elsevier*, 1. ed. Amsterdã, Holanda, 2011. ISBN: 978-0-08-096809-4.
- DAS, S. C.; SUBBAIAH, T. **Electrowinning of Cobalt: I. Winning from Pure Cobalt Sulphate Bath.** *Hydrometallurgy*, v. 12, pp. 317-333. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdã, Holanda, 1984.
- DAS, S. C.; SUBBAIAH, T. **Electrowinning of Cobalt from a Sulphate Bath Containing H₃BO₃ and NaF.** *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 17, pp. 675-683. Chapman and Hall Ltd., Índia, 1987.

DREISINGER, D.; GLÜCK, T.; LU, J. **The Recovery of Cobalt from the Boleo Deposit Using Leach, SX and EW**. Free et al eds., *Electrometallurgy 2012*, TMS, 2012, pp. 169-180.

DW, made for minds – **Cobalto: um metal raro, precioso e disputado na República Democrática do Congo**. <https://www.dw.com/pt-002/cobalto-um-metal-raro-precioso-e-disputado-na-rep%C3%BAblica-democr%C3%A1tica-do-congo/a-45510238>. Acessado em 06/08/2019.

ELSHERIEF, A. E. **Effects of Cobalt, Temperature and Certain Impurities upon Cobalt Electrowinning from Sulfate Solutions**. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 33, pp. 43–49. Kluwer Academic Publishers. Holanda, 2003.

FONTE-BOA, T. M. R. **Níquel e Cobalto. Recursos Minerais de Minas Gerais, Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE)**, 2018.

FREIRE, N.H.J; MAJUSTE, D; ANGORA, M.A; CIMINELLI, V.S.T. **The Effect of Organic Compounds and Additive on Nickel Electrowinning and Product Quality**. *Hydrometallurgy*, 169, 2017, pp. 112-123.

FREITAS, M. B. J. B.; GARCIA, E. M. **Electrochemical Recycling of Cobalt from Cathodes of Spent Lithium-ion Batteries**. *Journal of Power Sources*, v. 171, Elsevier, 2007, pp. 953–959.

GARCIA, E. M.; SANTOS, J.S; PEREIRA E. C.; FREITAS, M, G. J. B. **Electrodeposition of Cobalt from Spent Li-ion Battery Cathodes by the Electrochemistry Quartz Crystal Microbalance Technique**. *Journal of Power Sources*, v. 185, Elsevier, 2008, pp. 549-553.

HSC Chemistry 4.0, Outokumpu HSC Chemistry[®] for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database, Version 4.0.

HUANG, J. H.; KARGL-SIMARD, C.; ALFANTAZI, A. M. **Electrowinning of Cobalt from a Sulfate-chloride Solution**. *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 43, n. 2, pp 163-172. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Canadá, 2004.

INDEPENDENT – **“If Elon Musk can't make Tesla profitable, there's little hope that electric cars will take over any time soon”**.

<https://www.independent.co.uk/voices/elon-musk-tesla-job-losses-electric-cars-profit-takeover-a8736441.html>. Acessado em 06/08/2019.

IN THE MINE – **Mapa da Mina 2019: Os Principais Projetos de Exploração e Produção Mineral do Brasil: Perspectivas do Cobalto.** <https://www.inthemine.com.br/site/perspectivas-do-cobalto/>. Acessado em 08/08/2019.

JANDOVÁ, J.; VU, H.; DVORÁK, P. **Treatment of Sulphate Leach Liquors to Recover Cobalt from Waste Dusts Generated by the Glass Industry.** *Hydrometallurgy*, vol. 77, pp. 67-73. Elsevier B.V., 2005.

JEFFREY, M. I.; CHOO, W.L.; BREUER, P.L. **The Effect of Additives and Impurities on the Cobalt Electrowinning Process.** *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 12, Elsevier Science Ltd., Adelaide, Austrália, 2000, pp. 1231-1241.

KARGL-SIMARD, C; HUANG, J. H.; ALFANTAZI, A.M. **Electrical Conductivity and Density of CoSO₄/H₂SO₄ Solutions in the Range of Modern Cobalt Electrowinning Electrolytes.** *Minerals Engineering*, v. 16, 2003, pp. 529–535.

LU, J.; DREISINGER, D.; GLÜCK, T. **Cobalt Electrowinning – A Systematic Investigation for High Quality Electrolytic Cobalt Production.** *Hydrometallurgy*, 2018.

MATSUSHIMA, J.; TRIVINHO-STRIXINO, F.; PEREIRA, E.; **Investigation of Cobalt Deposition Using the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance,** *Electrochimica Acta*, v. 51, 2006, pp. 1960-1966.

MINITAB® 15, Minitab® Statistical Software, Project for Windows, versão 15.1.20.0. Minitab Inc., 2015.

MINITAB® 18 Support – <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/>. Acessado em 12/08/2019.

MISHRA, K. G.; SINGH, P.; MUIR, D. M. **Electrowinning of Cobalt from Sulphate Solutions Contaminated with Organic Impurities.** *Hydrometallurgy*, v. 65, pp. 97–102. Elsevier Science B.V., 2002.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers.** *John Wiley & Sons, Inc.* 3 ed., EUA, 2003. ISBN: 0-471-20454-4.

- MOREIRA, P. N. T. **Planejamento e Otimização de um Método Quimiluminescente para Determinação de Vitamina B12 Usando um Sistema Fluxo-Batelada.** Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba. UFP, João Pessoa, 2009.
- MOSKALYK, R.R.; ALFANTAZI, A.M. **Review of Present Cobalt Recovery Practice.** *Minerals & Metallurgical Processing*, 17 (4), 2000, pp. 205-216.
- MULAUDZI, N.; KOTZE, M. H. **Direct Cobalt Electrowinning as an Alternative to Intermediate Cobalt Mixed Hydroxide Product.** *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, Base Metals Conference 2013. 2013, pp. 209-222.
- NICHOLLS, D. **The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel.** Chapters 40, 41 and 42 of *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press, 1. ed. EUA, 1973.
- OEC – The Observatory of Economic Complexity – **Cobalt Ore Trade** - <https://oec.world/en/profile/hs92/2605/>. Acessado em 06/08/2019.
- PACHECO, W. F; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. **Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos.** *Revista Virtual de Química*, vol. 5, n. 4, 2013, pp. 516-537. ISSN 1984-6835.
- PARLAMENTO EUROPEU, ATUALIDADES – **"Minerais de conflito" e instabilidade política na República Democrática do Congo.** <http://www.europarl.europa.eu/news/pt/headlines/world/20101203STO05948/minerais-de-conflito-e-instabilidade-politica-na-r-d-congo>. Acessado em 06/08/2019.
- PATNAIK, P.; PADHY, S. K.; TRIPHATHY, B. C.; BHATTACHARYA, I. N.; PARAMGURU, R. K. **Electrodeposition of Cobalt from Aqueous Sulphate Solutions in the Presence of Tetra Ethyl Ammonium Bromide.** *ScienceDirect*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 25, pp. 2047-2053. Elsevier, 2015.
- PISSOLATI, N. C. **Eletrorrecuperação de níquel: efeito de variáveis operacionais e características do eletrólito na eficiência energética do processo e na qualidade do produto utilizando catodos de aço inoxidável ou titânio.** Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. UFMG, Belo Horizonte, 2017.

- PLETCHER, D. **Industrial Electrochemistry**. *Chapman and Hall*, 2. ed., Nova York, EUA, 1990. ISBN: 0-412-30410-4.
- POPOV, K. I.; DJOVIC, S. S; GRGUR, B. N. **Fundamental Aspects of Electrometallurgy**. *Kluwer Academic Publishers*, 1. ed. Nova York, EUA, 2002. ISBN: 0-306-47269-4.
- PRADHAN, N.; SUBBAIAH, T.; DAS, S. C.; DASH, U. N. **Effect of Zinc on the Electrocrystallization of Cobalt**. *Journal of Applied Electrochemistry*, Chapman & Hall, v. 27, 1997, pp. 713-719.
- PRADHAN, N.; SINGH, P.; TRIPHATHY, B. C.; DAS, S. C. **Electrowinning of Cobalt from Acidic Sulphate Solutions – Effect of Chloride Ion**. *Minerals Engineering*, Vol. 14, No. I, Elsevier Science Ltd., Pergamon, 2001. pp. 115-183.
- ROBERTS, S.; GUNN, G. **Cobalt. Capítulo 6**. *Critical Metals Handbook*. *John Wiley & Sons, Ltd*, 1.ed, 2014, pp. 122-149.
- ROGERS, T. **Professional Manual of Electroplating**. University Publishing House, 1 ed., Provo, Utah, EUA, 1959. ISSN: 1570020930.
- SHARMA, I. G.; ALEX, P.; BIDAYE, A. C.; SURI, A.K. **Electrowinning of Cobalt from Sulphate Solutions**. *Hydrometallurgy*, Elseveier, v. 80, 2005, pp. 132-138.
- SHERRIT, THE NAME IN NICKEL - **Bernstein Strategic Decisions Conference Presentation**. https://s2.q4cdn.com/343762060/files/doc_presentations/2018/09/2018-09-Sherritt-Presentation-to-Bernstein-Conference-Final.pdf. Acessado em 07/08/2019.
- TRADING ECONOMICS – **Cobalt**. <https://pt.tradingeconomics.com/commodity/cobalt>. Acessado em 06/08/2019.
- TRIPATHY, B. C.; SINGH, P.; MUIR, D. M. **Effect of Manganese (II) and Boric Acid on the Electrowinning of Cobalt from Acidic Sulfate Solutions**. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 32B, pp. 395-399. Austrália, 2001.
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY, **Mineral Commodity Summaries 2019**. 200 p., 2019. <https://doi.org/10.3133/70202434>. ISBN 978-1-4113-4283-5.

VALE CANADÁ – **Mining: Nickel and Cobalt Products.**

<http://www.vale.com/canada/EN/business/mining/nickel/Pages/products.aspx>.

Acessado em 25/08/2018.

WALSH, F. C.; HERRON, M. E. **Electrocrystallization and Electrochemical Control of Crystal Growth: Fundamental Considerations and Electrodeposition of Metals.** *J. Phys. D: Appl. Phys.*, IOP Publishing Ltd., V. 24, 1991, pp. 217-225.

WANG, S. **Cobalt—Its Recovery, Recycling, and Application.** Overview, Cobalt Cobalt: Winning, Recycling, and Applications. *JOM*, Outubro, 2006, pp. 47-50.

ZOSKI, C. G. **Handbook of Electrochemistry.** *Elsevier B. V.*, 1. ed., Oxford, UK, 2007. ISBN: 978-0-444-51958-0.

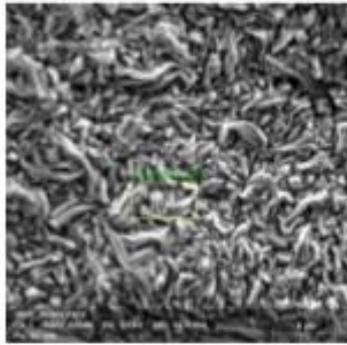
ANEXO A – Dados do planejamento fatorial para cálculo das eficiências de corrente e consumos energéticos específicos

Exp	t^a (h)	M dep (g)	M teor (g)	Tensão (V)	EC^b (%)	CE^c (Wh)	CEe^d (KWh.Kg⁻¹ Co)
1	24	0,2565	0,7915	2,55	32,41%	5,67	22,09
17*	24	0,2476	0,7915	2,45	31,28%	5,64	22,78
2	24	0,367	0,7915	2,4	46,37%	3,73	10,16
18*	24	0,3569	0,7915	2,4	45,09%	3,83	10,74
3	24	0,5115	0,7915	2,25	64,62%	2,51	4,90
19*	24	0,5242	0,7915	2,2	66,23%	2,39	4,56
4	24	0,5748	0,7915	2,15	72,62%	2,13	3,71
20*	24	0,5739	0,7915	2,15	72,50%	2,14	3,72
5	24	0,8083	3,1662	2,8	25,53%	31,59	39,08
21*	24	0,8309	3,1662	2,99	26,24%	32,81	39,49
6	24	1,0159	3,1662	3	32,09%	26,93	26,51
22*	24	1,032	3,1662	2,97	32,59%	26,24	25,43
7	24	1,9633	3,1662	2,68	62,01%	12,45	6,34
23*	24	1,9591	3,1662	2,84	61,88%	13,22	6,75
8	24	2,0732	3,1662	2,69	65,48%	11,83	5,71
24*	24	2,097	3,1662	2,68	66,23%	11,65	5,56
9	24	0,3596	0,7915	2,24	45,43%	3,55	9,87
25*	24	0,3582	0,7915	2,3	45,25%	3,66	10,22
10	24	0,426	0,7915	2,31	53,82%	3,09	7,25
26*	24	0,4345	0,7915	2,26	54,89%	2,96	6,82
11	24	0,5931	0,7915	2,13	74,93%	2,05	3,45
27*	24	0,5983	0,7915	2,12	75,59%	2,02	3,38
12	24	0,6237	0,7915	2,04	78,80%	1,86	2,99
28*	24	0,6232	0,7915	2,11	78,73%	1,93	3,10
13	24	1,1679	3,1662	2,89	36,89%	22,56	19,32
29*	24	1,191	3,1662	2,93	37,62%	22,43	18,84
14	24	1,2383	3,1662	2,77	39,11%	20,40	16,47
30*	24	1,2171	3,1662	2,9	38,44%	21,73	17,85
15	24	2,2538	3,1662	2,67	71,18%	10,80	4,79
31*	24	2,2676	3,1662	2,66	71,62%	10,70	4,72
16	24	2,3174	3,1662	2,49	73,19%	9,80	4,23
32*	24	2,3118	3,1662	2,48	73,02%	9,78	4,23
33	24	1,2582	2,1108	2,56	59,61%	8,25	6,55
34*	24	1,295	2,1108	2,49	61,35%	7,79	6,02
35*	24	1,3232	2,1108	2,52	62,69%	7,72	5,83

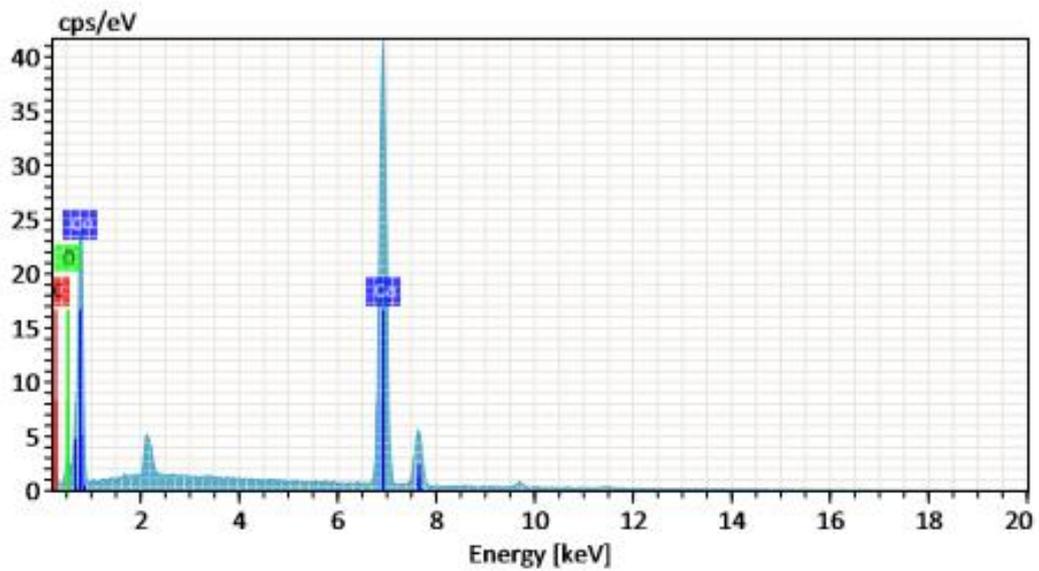
*Réplicas;

a: tempo de eletrólise; b: eficiência de corrente; c: consumo energético; d: consumo energético específico

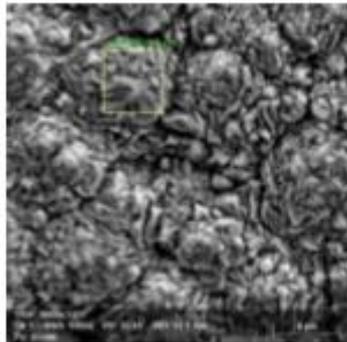
ANEXO B – Relatórios gerados do EDS dos depósitos dos testes preliminares de eletrólise.



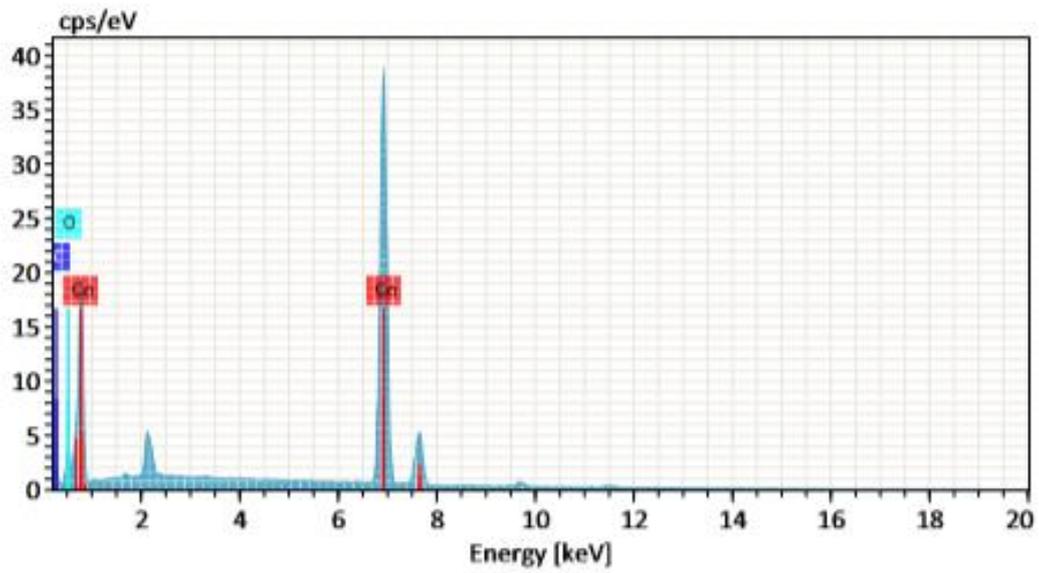
Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
100F_5000x 1215	8/7/2019	8:29:36 AM	20.0 keV	5004x	14.0 mm



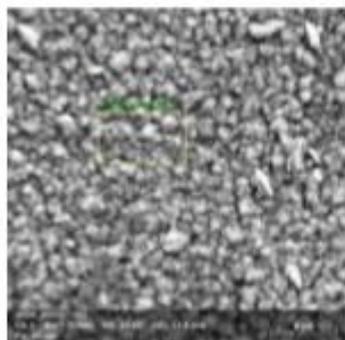
Spectrum	C	O	Co
100F_5000x 1473	6.52	2.37	91.11



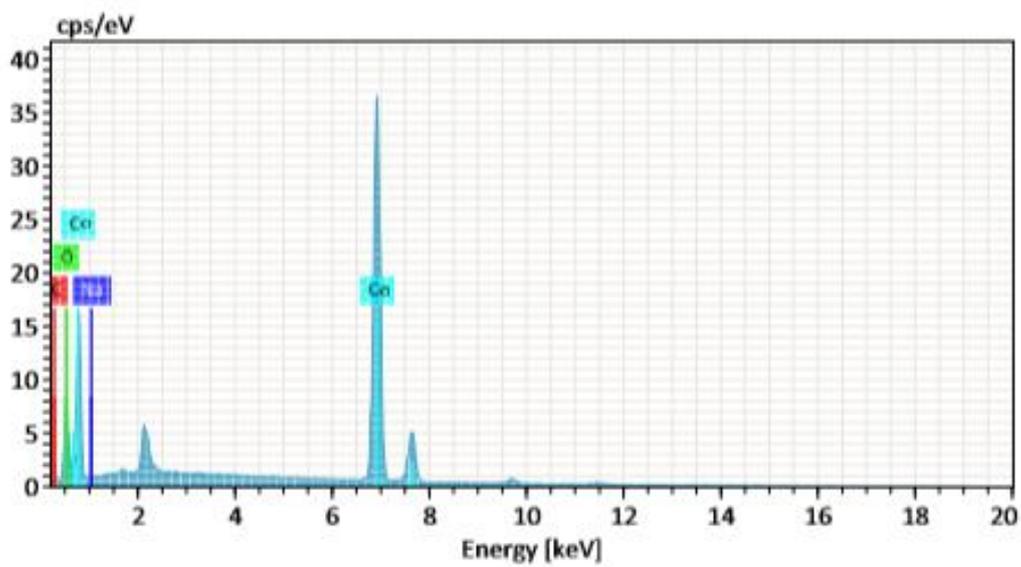
Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
150F_5000x 1217	8/7/2019	8:37:23 AM	20.0 keV	5000x	13.7 mm



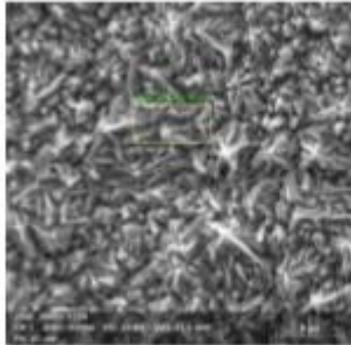
Spectrum	C	O	Co
150F_5000x 1475	7.41	4.23	88.35



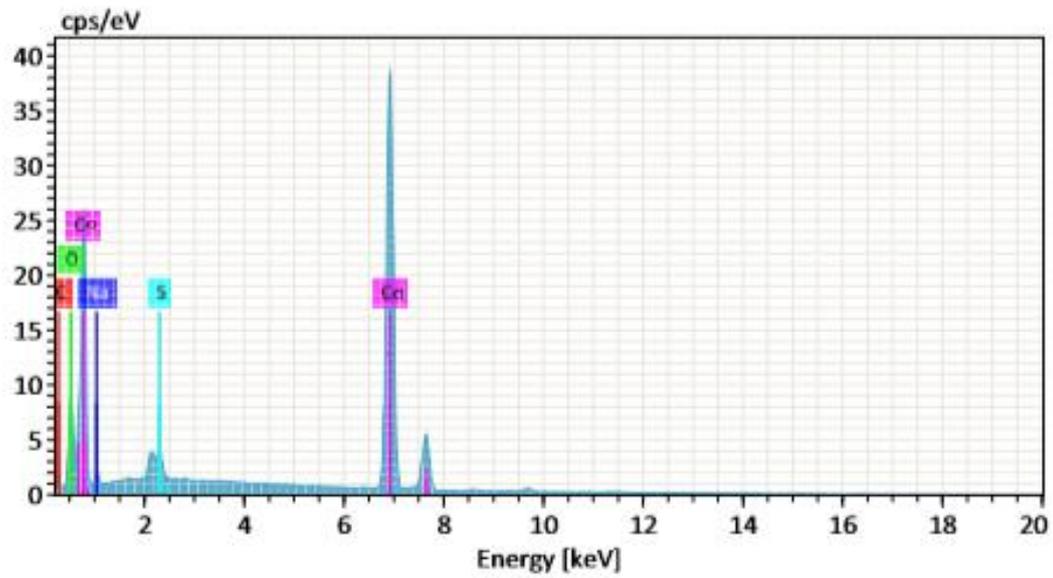
Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
200V_5000x 1222	8/7/2019	8:45:13 AM	20.0 keV	5004x	13.5 mm



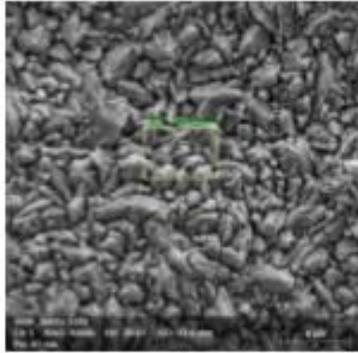
Spectrum	C	O	Na	Co
200V_5000x 1478	7.88	9.32	1.35	81.45



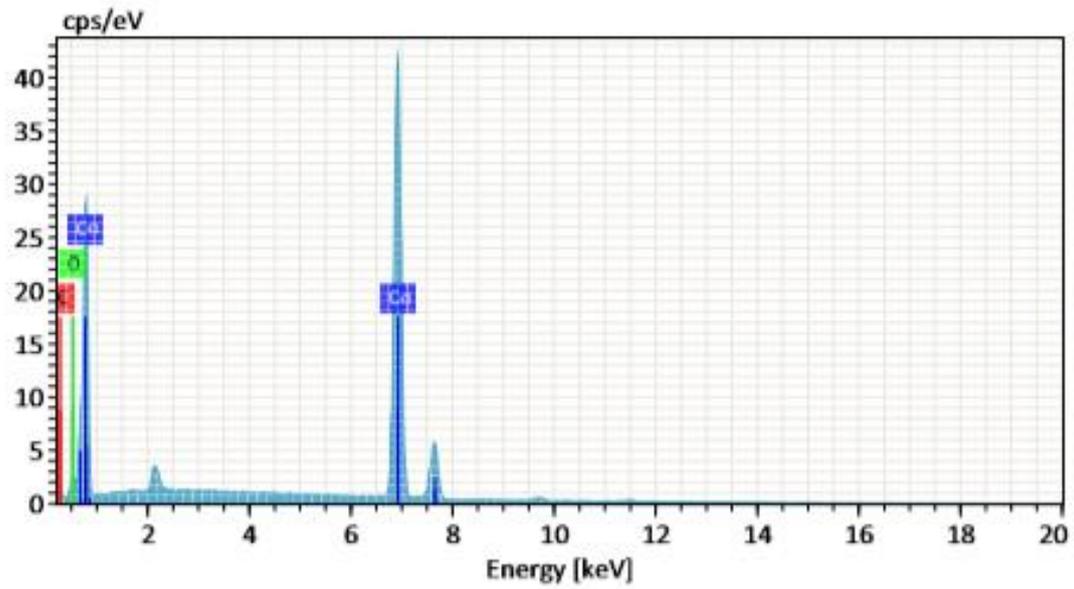
Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
250F_5000x 1224	8/7/2019	8:51:03 AM	20.0 keV	5000x	13.9 mm



Spectrum	C	O	Na	S	Co
250F_5000x 1481	5.14	9.75	2.05	1.52	81.53



Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
300F_5000x 1226	8/7/2019	8:56:52 AM	20.0 keV	5000x	13.9 mm



Spectrum	C	O	Ca
300F_5000x 1484	6.26	2.53	91.21

ANEXO C – Média de eficiência de corrente e consumo energético de todos os efeitos principais e interações de segunda, terceira e quarta ordens gerados pelo Minitab® 15.

EFICIÊNCIA DE CORRENTE (%):

pH	
2	51,79
4	57,69
Temperatura (°C)	
30	38,94
70	70,54
Densidade de Corrente (A.m-2)	
100	58,66
400	50,82
Concentração de Cobalto (g.L-1)	
20	50,20
60	59,28
pH*Temperatura (°C)	
2 30	35,08
4 30	42,80
2 70	68,51
4 70	72,57
pH*Densidade de Corrente (A.m-2)	
2 100	54,47
4 100	62,85
2 400	49,12
4 400	52,52
pH*Concentração de Cobalto (g.L-1)	
2 20	46,27
4 20	54,12
2 60	57,31
4 60	61,25
Temperatura (°C)*Densidade de Corrente (A.m-2)	
30 100	44,32
70 100	73,00
30 400	33,56
70 400	68,08
Temperatura (°C)*Concentração de Cobalto (g.L-1)	
30 20	33,95
70 20	66,45
30 60	43,93
70 60	74,63
Densidade de Corrente (A.m-2)*Concentração de Cobalto (g.L-1)	
100 20	53,89
400 20	46,51
100 60	63,43
400 60	55,13
pH*Temperatura (°C)*Densidade de Corrente (A.m-2)	

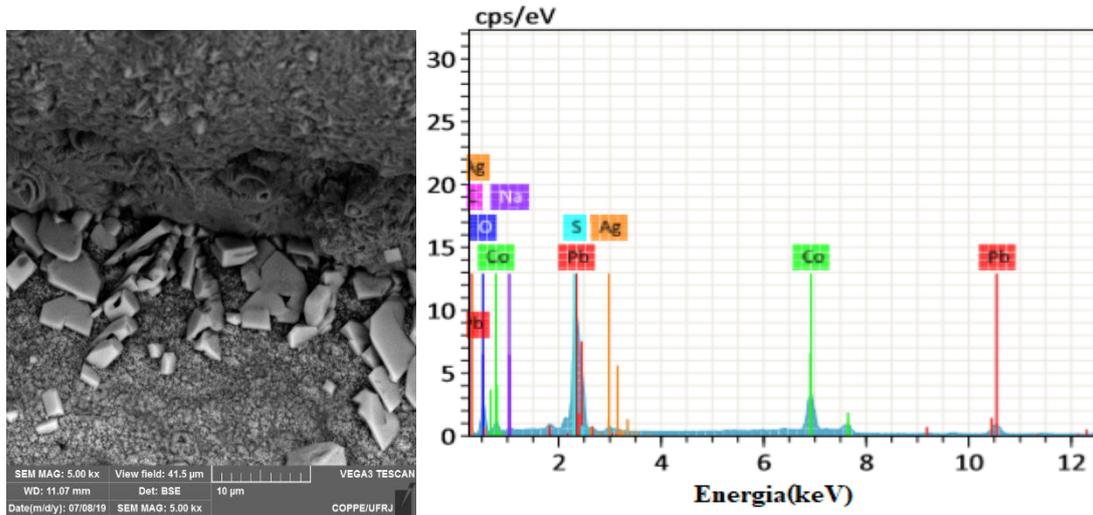
pH*Temperatura (°C)*Densidade de Corrente (A.m-2)				
2	30	100	38,59	
4	30	100	50,04	
2	70	100	70,34	
4	70	100	75,66	
2	30	400	31,57	
4	30	400	35,56	
2	70	400	66,67	
4	70	400	69,48	
pH*Temperatura (°C)*Concentração de Cobalto (g.L-1)				
2	30	20	28,86	
4	30	20	39,03	
2	70	20	63,68	
4	70	20	69,21	
2	30	60	41,30	
4	30	60	46,57	
2	70	60	73,33	
4	70	60	75,93	
pH*Densidade de Corrente (A.m-2)*Concentração de Cobalto (g.L-1)				
2	100	20	48,63	
4	100	20	59,14	
2	400	20	43,91	
4	400	20	49,10	
2	100	60	60,30	
4	100	60	66,56	
2	400	60	54,33	
4	400	60	55,94	
Temperatura (°C)*Densidade de Corrente (A.m-2)*Concentração de Cobalto (g.L-1)				
30	100	20	38,79	
70	100	20	68,99	
30	400	20	29,11	
70	400	20	63,90	
30	100	60	49,85	
70	100	60	77,01	
30	400	60	38,01	
70	400	60	72,25	
pH*Temperatura (°C)*Densidade de Corrente (A.m-2)*Concentração de Cobalto (g.L-1)				
2	30	100	20	31,84
4	30	100	20	45,73
2	70	100	20	65,42
4	70	100	20	72,56
2	30	400	20	25,89
4	30	400	20	32,34
2	70	400	20	61,94
4	70	400	20	65,86
2	30	100	60	45,34
4	30	100	60	54,36
2	70	100	60	75,26
4	70	100	60	78,76
2	30	400	60	37,25
4	30	400	60	38,78
2	70	400	60	71,40
4	70	400	60	73,10

CONSUMO ENERGÉTICO ESPECÍFICO (kWh.kg⁻¹):

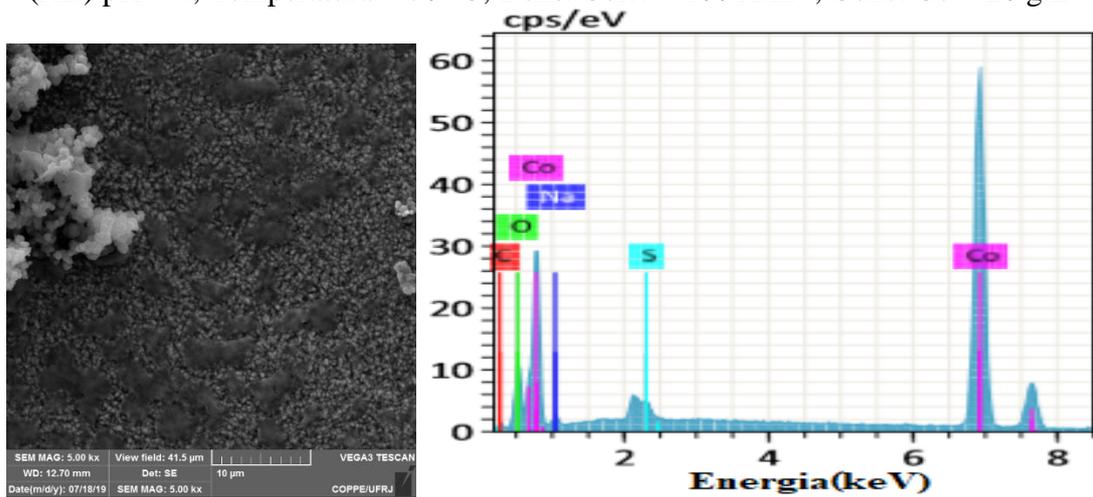
pH	
2	13,785
4	9,654
Temperatura (°C)	
30	18,932
70	4,508
Densidade de Corrente (A.m-2)	
100	8,108
400	15,331
Concentração de Cobalto (g.L-1)	
20	14,844
60	8,595
pH*Temperatura (°C)	
2 30	22,710
4 30	15,153
2 70	4,861
4 70	4,155
pH*Densidade de Corrente (A.m-2)	
2 100	10,155
4 100	6,060
2 400	17,415
4 400	13,248
pH*Concentração de Cobalto (g.L-1)	
2 20	18,248
4 20	11,440
2 60	9,322
4 60	7,868
Temperatura (°C)*Densidade de Corrente (A.m-2)	
30 100	12,490
70 100	3,725
30 400	25,373
70 400	5,290
Temperatura (°C)*Concentração de Cobalto (g.L-1)	
30 20	24,533
70 20	5,156
30 60	13,330
70 60	3,860
Densidade de Corrente (A.m-2)*Concentração de Cobalto (g.L-1)	
100 20	10,331
400 20	19,357
100 60	5,884
400 60	11,306

pH*Temperatura (°C)*Densidade de Corrente (A.m-2)			
2	30	100	16,238
4	30	100	8,742
2	70	100	4,073
4	70	100	3,378
2	30	400	29,181
4	30	400	21,565
2	70	400	5,649
4	70	400	4,931
pH*Temperatura (°C)*Concentração de Cobalto (g.L-1)			
2	30	20	30,858
4	30	20	18,207
2	70	20	5,638
4	70	20	4,673
2	30	60	14,561
4	30	60	12,100
2	70	60	4,084
4	70	60	3,636
pH*Densidade de Corrente (A.m-2)*Concentração de Cobalto (g.L-1)			
2	100	20	13,582
4	100	20	7,080
2	400	20	22,914
4	400	20	15,800
2	100	60	6,729
4	100	60	5,040
2	400	60	11,916
4	400	60	10,696
Temperatura (°C)*Densidade de Corrente (A.m-2)*Concentração de Cobalto (g.L-1)			
30	100	20	16,439
70	100	20	4,223
30	400	20	32,626
70	400	20	6,088
30	100	60	8,541
70	100	60	3,228
30	400	60	18,120
70	400	60	4,492
pH*Temperatura (°C)*Densidade de Corrente (A.m-2)*Concentração de Cobalto (g.L-1)			
2	30	100	22,432
4	30	100	10,447
2	70	100	4,732
4	70	100	3,714
2	30	400	39,285
4	30	400	25,967
2	70	400	6,544
4	70	400	5,632
2	30	100	10,044

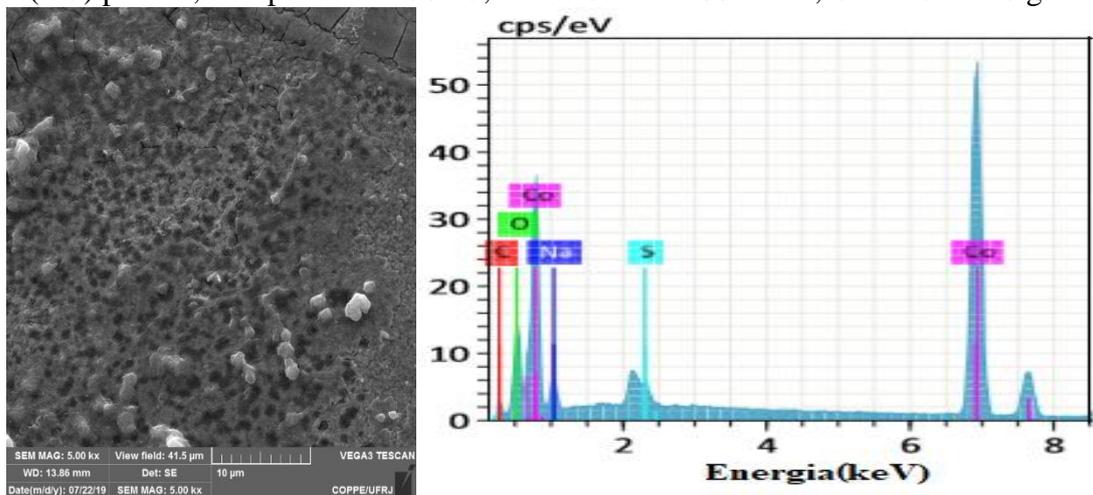
ANEXO D – Imagens de MEV/EDS dos depósitos obtidos no planejamento fatorial 2⁴.



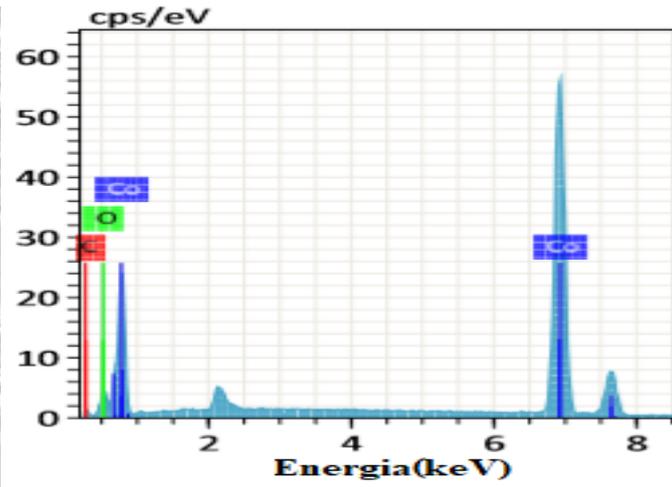
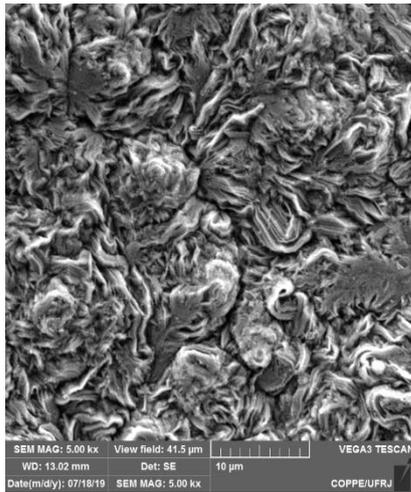
(AB) pH = 4; Temperatura = 70 °C; Dens. Corr. = 100 A.m⁻²; Conc. Co = 20 g.L⁻¹



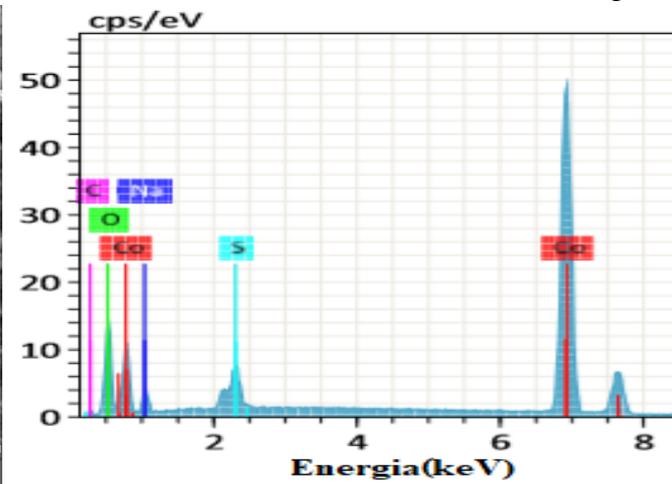
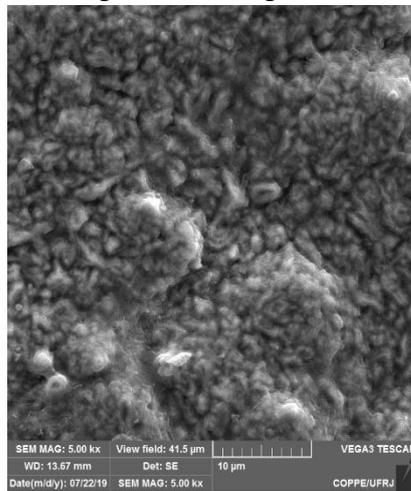
(AC) pH = 4; Temperatura = 30 °C; Dens. Corr. = 400 A.m⁻²; Conc. Co = 20 g.L⁻¹



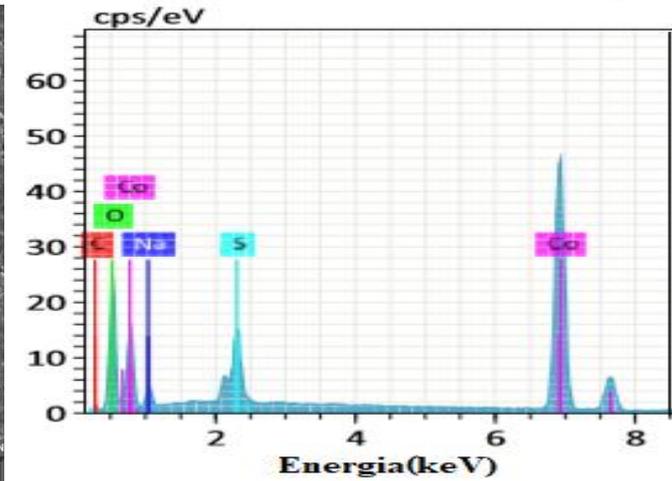
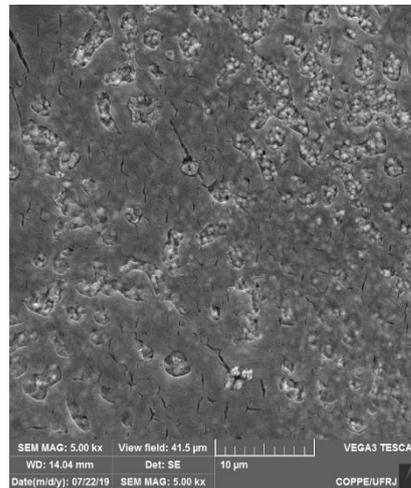
(AD) pH = 4; Temperatura = 30 °C; Dens. Corr. = 100 A.m⁻²; Conc. Co = 60 g.L⁻¹



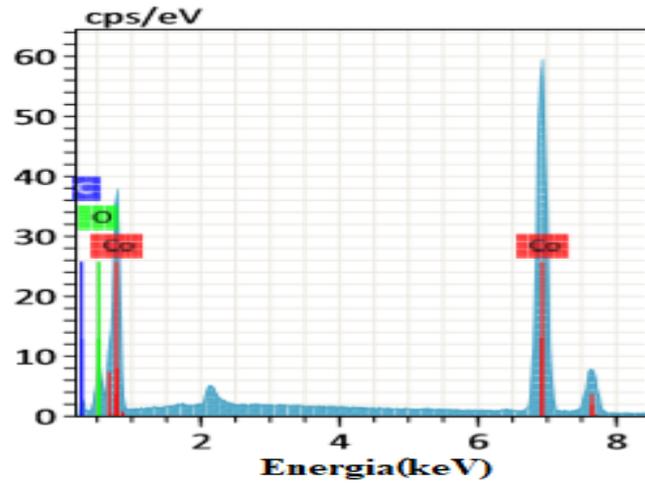
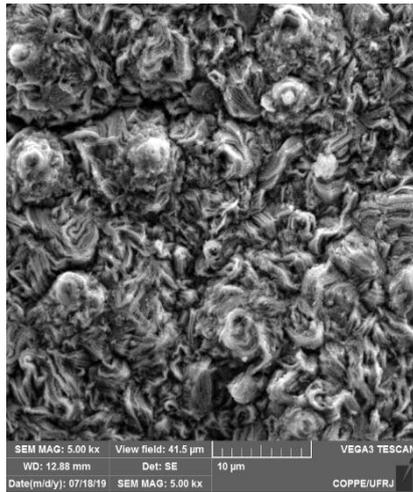
(BC) pH = 2; Temperatura = 70 °C; Dens. Corr. = 400 A.m⁻²; Conc. Co = 20 g.L⁻¹



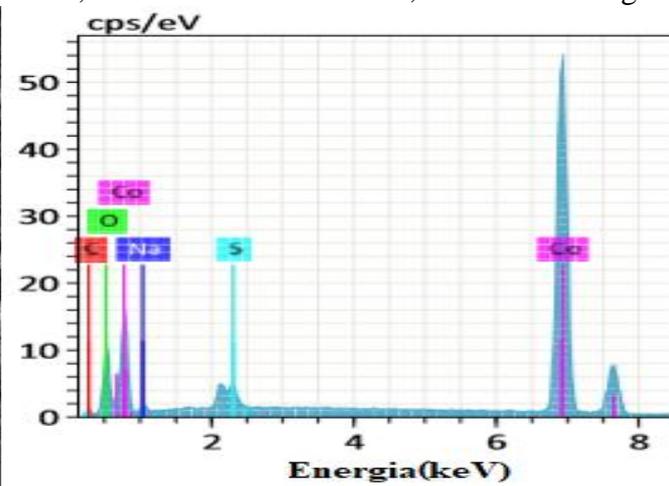
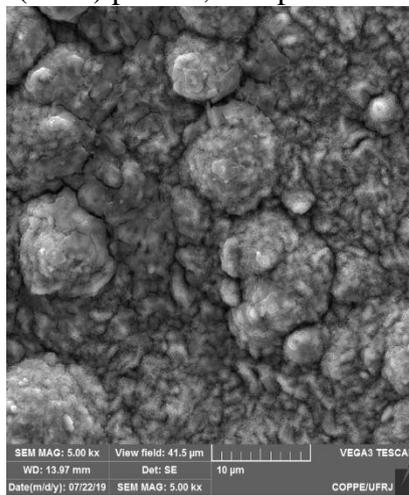
(BD) pH = 2; Temperatura = 70 °C; Dens. Corr. = 100 A.m⁻²; Conc. Co = 60 g.L⁻¹



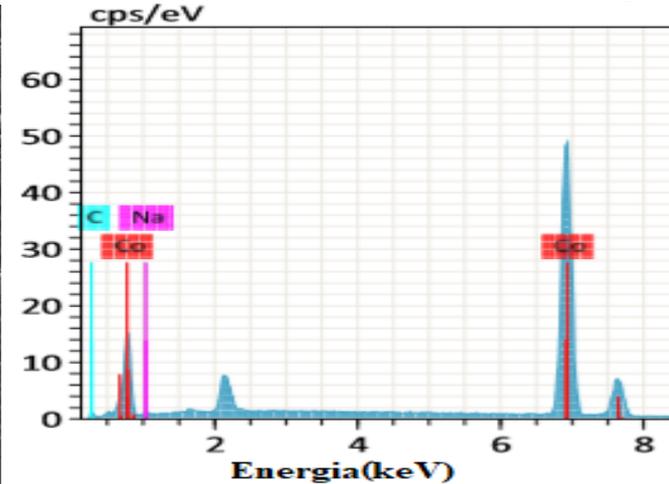
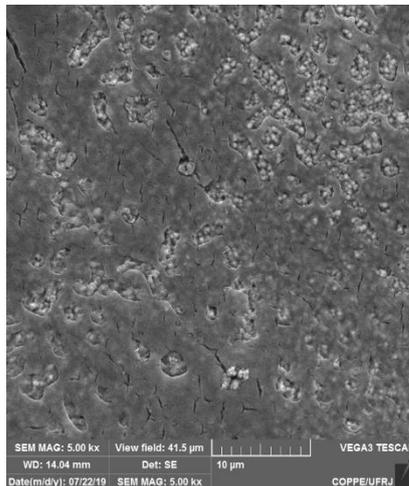
(CD) pH = 2; Temperatura = 30 °C; Dens. Corr. = 400 A.m⁻²; Conc. Co = 60 g.L⁻¹



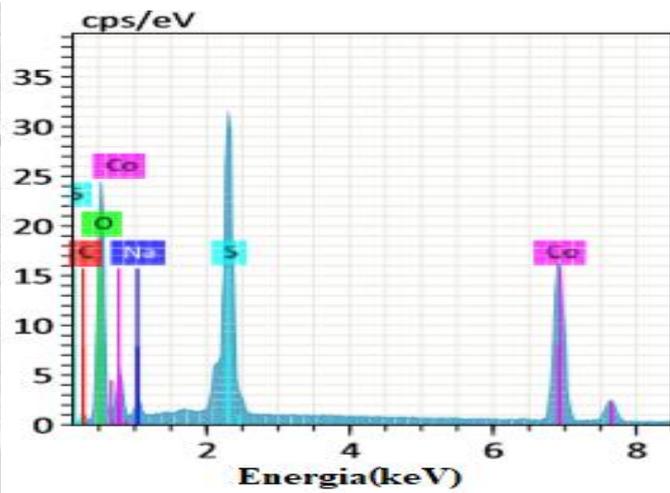
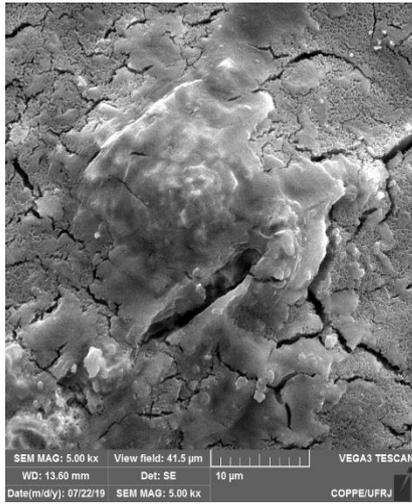
(ABC) pH = 4; Temperatura = 70 °C; Dens. Corr. = 400 A.m⁻²; Conc. Co = 20 g.L⁻¹



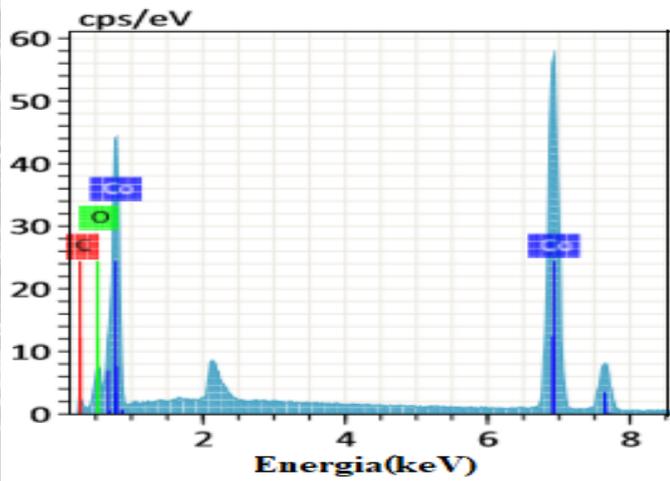
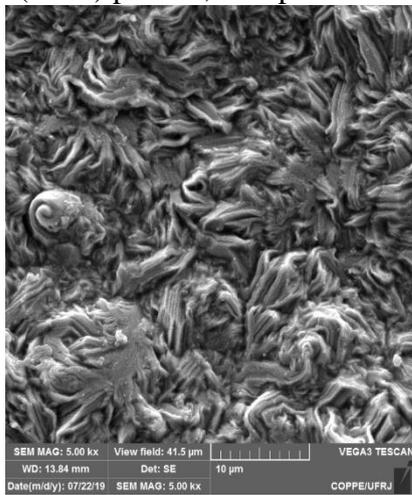
(ABD) pH = 4; Temperatura = 70 °C; Dens. Corr. = 100 A.m⁻²; Conc. Co = 60 g.L⁻¹



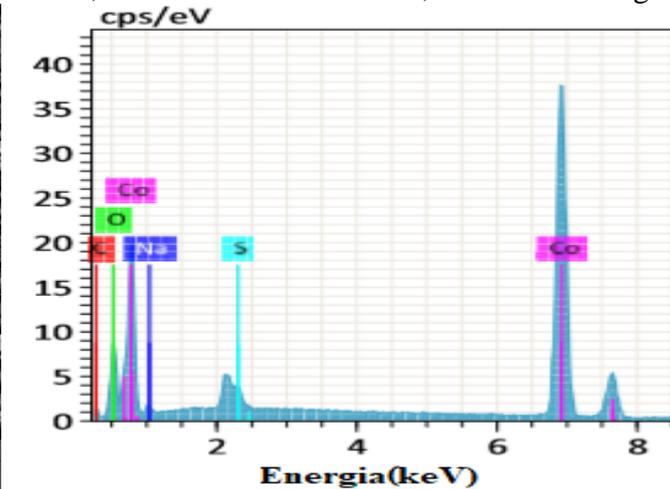
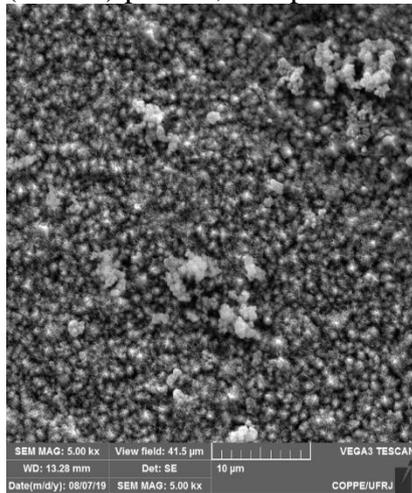
(ACD) pH = 4; Temperatura = 30 °C; Dens. Corr. = 400 A.m⁻²; Conc. Co = 60 g.L⁻¹



(BCD) pH = 2; Temperatura = 70 °C; Dens. Corr. = 400 A.m⁻²; Conc. Co = 60 g.L⁻¹



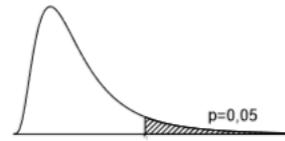
(ABCD) pH = 4; Temperatura = 70 °C; Dens. Corr. = 400 A.m⁻²; Conc. Co = 60 g.L⁻¹



(PC) pH = 3; Temperatura = 50 °C; Dens. Corr. = 250 A.m⁻²; Conc. Co = 40 g.L⁻¹

ANEXO E – Distribuição F de Fisher-Snedecor

Distribuição F de Snedecor a 5% ($p=0,05$)



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	15	16	18	20	30	40	60	120
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,42	19,43	19,43	19,44	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,71	8,70	8,69	8,67	8,66	8,62	8,59	8,57	8,55
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,87	5,86	5,84	5,82	5,80	5,75	5,72	5,69	5,66
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,64	4,62	4,60	4,58	4,56	4,50	4,46	4,43	4,40
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,96	3,94	3,92	3,90	3,87	3,81	3,77	3,74	3,70
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,53	3,51	3,49	3,47	3,44	3,38	3,34	3,30	3,27
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,24	3,22	3,20	3,17	3,15	3,08	3,04	3,01	2,97
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,03	3,01	2,99	2,96	2,94	2,86	2,83	2,79	2,75
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,86	2,85	2,83	2,80	2,77	2,70	2,66	2,62	2,58
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,74	2,72	2,70	2,67	2,65	2,57	2,53	2,49	2,45
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,64	2,62	2,60	2,57	2,54	2,47	2,43	2,38	2,34
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,55	2,53	2,51	2,48	2,46	2,38	2,34	2,30	2,25
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,48	2,46	2,44	2,41	2,39	2,31	2,27	2,22	2,18
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,42	2,40	2,38	2,35	2,33	2,25	2,20	2,16	2,11
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,37	2,35	2,33	2,30	2,28	2,19	2,15	2,11	2,06
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,33	2,31	2,29	2,26	2,23	2,15	2,10	2,06	2,01
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,29	2,27	2,25	2,22	2,19	2,11	2,06	2,02	1,97
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,26	2,23	2,21	2,18	2,16	2,07	2,03	1,98	1,93
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,22	2,20	2,18	2,15	2,12	2,04	1,99	1,95	1,90
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,20	2,18	2,16	2,12	2,10	2,01	1,96	1,92	1,87
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,17	2,15	2,13	2,10	2,07	1,98	1,94	1,89	1,84
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,15	2,13	2,11	2,08	2,05	1,96	1,91	1,86	1,81
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,13	2,11	2,09	2,05	2,03	1,94	1,89	1,84	1,79
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,11	2,09	2,07	2,04	2,01	1,92	1,87	1,82	1,77
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,09	2,07	2,05	2,02	1,99	1,90	1,85	1,80	1,75
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,08	2,06	2,04	2,00	1,97	1,88	1,84	1,79	1,73
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,06	2,04	2,02	1,99	1,96	1,87	1,82	1,77	1,71
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,05	2,03	2,01	1,97	1,94	1,85	1,81	1,75	1,70
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,04	2,01	1,99	1,96	1,93	1,84	1,79	1,74	1,68
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,95	1,92	1,90	1,87	1,84	1,74	1,69	1,64	1,58
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,86	1,84	1,82	1,78	1,75	1,65	1,59	1,53	1,47
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,78	1,75	1,73	1,69	1,66	1,55	1,50	1,43	1,35

Tabela 5: Quantis da Distribuição F para probabilidade $p = P[F \geq F_{\alpha}] = 0,05$. Graus de liberdade do numerador dado no topo e do denominador na margem esquerda.