

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**Processo sustentável para separação de cobre a partir de resíduo de bateria e
de suporte de grafeno**

Luan Sandre da Silva
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

LUAN SANDRE DA SILVA

Processo sustentável para separação de cobre a partir de resíduo de bateria e de suporte de grafeno

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

S586p
2025
Silva, Luan Sandre da, 1999-
Processo sustentável para separação de cobre a partir de
resíduo de bateria e de suporte de grafeno / Luan Sandre da
Silva. – Viçosa, MG, 2025.

1 dissertação eletrônica (67 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Maria do Carmo Hespanhol.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2025.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.298>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Baterias elétricas - Eliminação de resíduos. 2. Lítio.
3. Cobre. 4. Hidrometalurgia. I. Hespanhol, Maria do Carmo,
1966-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica.
III. Título.

CDD 22. ed. 628.42

LUAN SANDRE DA SILVA

Processo sustentável para separação de cobre a partir de resíduo de bateria e de suporte de grafeno

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 17 de fevereiro de 2025.

Assentimento:

Luan Sandre da Silva
Autor

Maria do Carmo Hespanhol
Orientadora

Essa dissertação foi assinada digitalmente pelo autor em 21/05/2025 às 20:25:40 e pela orientadora em 21/05/2025 às 20:52:15. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **WB6B.P3IO.TWYQ** e clique no botão 'Validar documento'.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica por permitirem a concretização deste trabalho.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico/Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (CNPq/INCTAA 465768/2014-8), ao CNPq (305649/2021-3; 407799/2022-2) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG APQ-01134-23, RED-00161-23, 03572-23) pelo auxílio financeiro.

À Professora Dra. Maria do Carmo Hespanhol, por ter aceitado me orientar e com muita paciência e entusiasmo caminhou ao meu lado durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores que aceitaram o convite para participar desta defesa.

Aos meus pais, Aliello e Edméa, por todo amor, incentivo e apoio incondicional, que sempre me motivaram a seguir em frente com determinação e dedicação.

Ao meu irmão Alan, por acreditar no meu potencial e estar ao meu lado em cada etapa dessa jornada.

Aos meus colegas de trabalho do GAES 2023-2025 (Ueslei, Kaique, Thaís e Vitor) que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, seja com palavras de incentivo, apoio técnico ou momentos de descontração que tornaram essa trajetória mais leve.

Por fim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho, expresso minha mais sincera gratidão.

RESUMO

SILVA, Luan Sandre da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2025. **Processo sustentável para separação de cobre a partir de resíduo de bateria e de suporte de grafeno.** Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol.

Diante do crescimento exponencial do uso de baterias de íons de lítio (LIBs), especialmente em veículos elétricos, o acúmulo de resíduos dessas baterias representa um desafio ambiental significativo. A recuperação de materiais críticos como o cobre, que corresponde a cerca de 8% da massa das LIBs, é essencial para reduzir impactos ambientais e promover uma economia circular. Neste contexto, o estudo desenvolveu um processo hidrometalúrgico para a recuperação de cobre, utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Um planejamento experimental (RSM) foi conduzido para otimizar variáveis como temperatura e concentrações de H_2SO_4 e H_2O_2 , resultando em condições ideais que alcançaram 100% de eficiência de dissolução em 120 minutos, com uma razão sólido-líquido de 1:10. O sulfato de cobre ($CuSO_4$) obtido foi caracterizado por técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS), que confirmaram sua pureza e morfologia cristalina. Esse material mostrou-se promissor como substrato para espectroscopia Raman aprimorada por superfície (SERS), com excelente desempenho na intensificação de sinais espectroscópicos. Simultaneamente, o estudo explorou métodos ambientalmente amigáveis para a separação de cobre de suportes de grafeno. O grafeno, amplamente utilizado em sensores e dispositivos tecnológicos devido às suas propriedades excepcionais, é frequentemente produzido com cobre como suporte, o que exige sua separação sem comprometer a integridade do material. Para isso, um planejamento experimental foi realizado para otimizar variáveis como concentração de ácido, razão sólido-líquido e concentração de H_2O_2 , alcançando dissolução completa do cobre em quatro horas a 40 °C. A integridade estrutural e funcional do grafeno foi confirmada por espectroscopia Raman. Este método mostrou-se eficiente para a separação do grafeno com alta qualidade, ao mesmo tempo em que reduziu significativamente os impactos ambientais associados aos métodos tradicionais.

Palavras-chave: Sustentabilidade. Bateria íon-Li. Ácido orgânico. Economia circular. Hidrometalurgia.

ABSTRACT

SILVA, Luan Sandre da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2025. **Sustainable process for copper separation from battery waste and graphene support.** Adviser: Maria do Carmo Hespanhol.

Given the exponential growth in the use of lithium-ion batteries (LIBs), especially in electric vehicles, the accumulation of waste from these batteries poses a significant environmental challenge. The recovery of critical materials such as copper, which accounts for approximately 8% of the mass of LIBs, is essential to reduce environmental impacts and promote a circular economy. In this context, the study developed a hydrometallurgical process for copper recovery using sulfuric acid (H₂SO₄) and hydrogen peroxide (H₂O₂). A response surface methodology (RSM) was conducted to optimize variables such as temperature and concentrations of H₂SO₄ and H₂O₂, resulting in optimal conditions that achieved 100% dissolution efficiency in 120 minutes, with a solid-to-liquid ratio of 1:10. The obtained copper sulfate (CuSO₄) was characterized using techniques such as scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive spectroscopy (EDS), which confirmed its purity and crystalline morphology. This material proved to be promising as a substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), demonstrating excellent performance in signal enhancement. Simultaneously, the study explored environmentally friendly methods for separating copper from graphene substrates. Graphene, widely used in sensors and technological devices due to its exceptional properties, is often produced using copper as a support, which requires its separation without compromising the integrity of the material. To achieve this, an experimental design was carried out to optimize variables such as acid concentration, solid-to-liquid ratio, and H₂O₂ concentration, achieving complete copper dissolution in four hours at 40 °C. The structural and functional integrity of the graphene was confirmed by Raman spectroscopy. This method proved efficient for the high-quality separation of graphene while significantly reducing the environmental impacts associated with traditional methods.

Keywords: Sustainability. Lithium-ion battery. Organic acid. Circular economy. Hydrometallurgy.

Sumário

CAPÍTULO 1 – PROCESSO SUSTENTÁVEL PARA RECUPERAR COBRE DE ÂNODO DE BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO DESCARTADAS: PRODUÇÃO DE SULFATO DE COBRE E SUBSTRATO PARA ESPECTROSCOPIA RAMAN	11
1.1. Introdução.....	9
1.2. Objetivos.....	14
1.2.1. Geral	14
1.2.2. Objetivos específicos	14
1.3. Parte experimental	15
1.3.1. Reagentes.....	15
1.3.3. Determinação da composição química do ânodo	16
1.3.4. Estudo da proporção sólido-líquido necessária para a completa dissolução do ânodo de cobre	16
1.3.5. Planejamento experimental.....	17
1.3.6. Caracterização do sulfato de cobre produzido	18
1.3.7. Aplicação do sulfato de cobre produzido para investigação do efeito SERS 18	
1.4. Resultados e discussões.....	20
1.4.1. Preparo da amostra.....	20
1.4.2. Determinação da composição elementar da amostra	20
1.4.3. Estudo da razão sólido-líquido para completa dissolução do ânodo de cobre em ácido sulfúrico	21
1.4.4. Planejamento experimental.....	22
1.4.5. Determinação da condição otimizada de dissolução.....	25
1.4.6. Caracterização MEV e EDS do cristal de sulfato de cobre produzido.....	25
1.4.7. Estudo cinético de dissolução do ânodo de cobre em ácido sulfúrico.....	26
1.4.8. Aplicação do sulfato de cobre produzido para investigação do efeito SERS 28	
1.5. Conclusão.....	33
1.6. Referências	34
CAPÍTULO 2 – PROCESSO AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL PARA SEPARAÇÃO DE COBRE DE RESÍDUOS E DE GRAFENO UTILIZANDO ÁCIDO ORGÂNICO ...	39
2.1. Introdução.....	40
2.2. Objetivos.....	44
2.2.1. Geral	44
2.2.2. Específicos.....	44

2.3.	Parte experimental	45
2.3.1.	Reagentes e materiais	45
2.3.2.	Preparo de amostra.....	46
2.3.3.	Determinação da composição química do ânodo	46
2.3.4.	Estudo qualitativo da dissolução de cobre dos ânodos com ácidos orgânicos 46	
2.3.5.	Planejamento experimental.....	46
2.3.6.	Dissolução de cobre dos ânodos de bateria íon-lítio obsoletas	48
2.3.7.	Dissolução de cobre do suporte de grafeno	48
2.4.	Resultados e discussões	49
2.4.1.	Preparo da amostra caracterização química de ânodo de bateria íon-lítio ..	49
2.4.2.	Estudo qualitativo da dissolução de cobre dos ânodos com ácidos orgânicos 50	
2.4.3.	Planejamento experimental.....	53
2.4.4.	Determinação da condição otimizada de dissolução.....	56
2.4.5.	Influência do tempo de dissolução e estudo cinético de dissolução do cobre metálico em ácido levulínico.....	56
2.4.6.	Dissolução da amostra real do <i>waffer</i> de cobre coberto com grafeno.....	60
2.5.	Conclusão.....	62
2.6.	Referências	63
	Conclusão geral	67

**CAPÍTULO 1 – PROCESSO SUSTENTÁVEL PARA RECUPERAR COBRE DE
ÂNODO DE BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO DESCARTADAS: PRODUÇÃO DE
SULFATO DE COBRE E SUBSTRATO PARA ESPECTROSCOPIA RAMAN**

1.1. Introdução

Nos últimos anos, o mundo tem assistido a um crescimento exponencial na utilização de baterias íon-lítio (LIBs), impulsionado principalmente pela demanda por tecnologias portáteis, como smartphones, laptops e veículos elétricos (REZAEI et al., 2025). Tomando como base os veículos elétricos, estima-se que a quantidade desse meio de transporte no mundo alcance 140 milhões em 2030, representando cerca de 10% da quantidade total de veículos no mundo, o que está diretamente ligado à produção das baterias para alimentação deste mercado (SHI; ZHANG; OU, 2025). Apesar dos benefícios revolucionários dessas baterias, como maior densidade energética e maior eficiência em relação a outras tecnologias de armazenamento de energia, surge uma preocupação crescente: o descarte inadequado desse material (LAI et al., 2022). Estudos recentes indicam que a falta de infraestrutura para reciclagem e o manejo ineficiente desse resíduo pode levar a sérias consequências ambientais e sociais, como a contaminação do solo e da água por metais e produtos químicos tóxicos (LI et al., 2023).

Estima-se que, com o aumento do consumo de baterias íon-lítio, a geração de resíduos relacionados também crescerá significativamente nas próximas décadas. A maioria dessas baterias chega ao fim de sua vida útil sem destinação apropriada, após 5 a 8 anos de uso, quando sua capacidade energética cai para cerca de 70 % da capacidade inicial, agravando os problemas associados ao acúmulo de resíduos sólidos (LAI et al., 2022). Por outro lado, muitos dos componentes das baterias, como o grafite, cobre, lítio e outros metais, são recursos finitos, classificados como materiais críticos, que demandam grande consumo de energia e impacto ambiental para sua extração e processamento (ZHANG et al., 2023).

Cerca de 8 % da massa de uma bateria é correspondente à folha de cobre (REZAEI et al., 2025), cuja função é suportar o ânodo de grafite da bateria. Ele é um elemento químico de grande importância para o setor tecnológico e energético. Sua ausência comprometeria diversas atividades cotidianas consideradas fundamentais, como a iluminação elétrica e a operação de dispositivos eletrônicos. Dessa forma, encontrar maneiras de reaproveitar esse material não é apenas desejável, mas também necessário para promover uma economia mais circular e sustentável, evitando emissões de gases de efeito estufa associadas à mineração e ao processamento primário do cobre (PINHO; FERRAZ; ALMEIDA, 2023).

A recuperação de metais de LIBs tem sido conduzida por meio de processos pirometalúrgicos (NIE et al., 2023). Contudo, esses processos apresentam limitações, como elevado consumo de energia e baixa eficiência na recuperação de metais de matrizes complexas (TONG et al., 2025). No intuito de mitigar essas limitações têm aparecido relatos do uso de processos biometalúrgicos (ERKMEN et al., 2025) e hidrometalúrgicos (CERA et al., 2025; NIE et al., 2023; REZAEI et al., 2025; SUIYI et al., 2025). Os biometalúrgicos apresentam a vantagem de não utilizar reagentes químicos, mas sim micro-organismos. Entretanto, despende-se longo tempo para dissolução dos metais e normalmente não são muito eficientes. Por outro lado, os hidrometalúrgicos são versáteis, podem ser ambientalmente mais amigáveis, apresentam menor consumo energético, além de possibilitarem a extração de metais críticos com maior grau de pureza (GOLMOHAMMADZADEH; RASHCHI; VAHIDI, 2017).

O processo hidrometalúrgico é uma alternativa interessante para recuperar cobre de LIBs, visto que a taxa de recuperação pode ser ajustada e otimizada realizando variações nas condições de temperatura, pressão, pH e tempo de exposição do agente lixiviante com o metal de interesse (MOREIRA et al., 2024).

Paralelo ao problema de descarte das baterias de íons de lítio, têm-se evidenciado também o surgimento de um problema atrelado à produção em larga escala de reagentes químicos pela indústria, tomando-se como base uma das substâncias mais produzidas em escala global: o ácido sulfúrico.

Em 2024, o Brasil registrou um aumento significativo na produção de ácido sulfúrico, impulsionado por novos empreendimentos industriais. A EuroChem inaugurou o Complexo Mineroindustrial em Serra do Salitre, Minas Gerais, com capacidade anual de 1 milhão de toneladas de ácido sulfúrico (BRASIL (MAPA), 2025). Além disso, a Refinaria Abreu e Lima (Rnest), da Petrobras, em Pernambuco, implementou a tecnologia Snox para converter poluentes em ácido sulfúrico comercializável, contribuindo para a autossuficiência e sustentabilidade ambiental (AGÊNCIA BRASIL, 2025). Esses desenvolvimentos reforçam a posição do Brasil no mercado de ácido sulfúrico, atendendo à crescente demanda interna, especialmente no setor de fertilizantes, e promovendo práticas industriais mais sustentáveis. Já a produção mundial de ácido sulfúrico tem apresentado crescimento significativo ao longo dos anos. Em 2004, a produção global foi de aproximadamente 180 milhões de

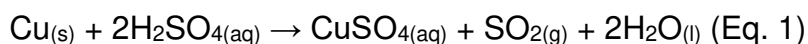
toneladas. Em 2024, o mercado de ácido sulfúrico alcançou 321,05 milhões de toneladas, com projeção de atingir 387,24 milhões de toneladas até 2029, representando uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 3,82 % durante o período de 2024 a 2029 (MORDOR INTELLIGENCE, 2024).

O ácido sulfúrico é o principal agente na formação e sulfatos, sendo amplamente utilizado devido ao fato de ser um ácido inorgânico forte e de baixo custo (SHREVE 1982). Ele desempenha um papel importante como produto intermediário em diversos setores como na indústria de fertilizantes, de produtos químicos e minerais. Cerca de 80 % do montante de ácido sulfúrico produzido é utilizado na produção de fertilizantes, o restante é empregado em tratamento de couro e folha-de-flandres, em refino de petróleo e em tingimento de tecidos. Além da produção em larga escala do ácido sulfúrico, esta matéria-prima é gerada como subproduto de diferentes plantas da indústria química, como na produção de fertilizantes e na indústria de petróleo e gás (NAZARI et al., 2025). Portanto, existe um grande desafio em relação ao manejo desse subproduto, pois o ácido sulfúrico obtido como subproduto é considerado uma matéria-prima excedente e de baixo valor.

A crescente preocupação com a sustentabilidade e o uso eficiente de recursos tem incentivado a busca por soluções que integrem os setores industrial e ambiental. Nesse sentido, a utilização de subprodutos industriais como insumos para novos processos representa uma oportunidade interessante.

Diante desse cenário, surge uma questão investigativa intrigante: seria possível unir dois materiais considerados de baixo valor – o ânodo de cobre proveniente do descarte de baterias íon-lítio e o ácido sulfúrico oriundo como subproduto de plantas industriais – para transformá-los em um produto com maior valor agregado?

Já se sabe que o cobre, quando dissolvido em ácido sulfúrico, gera sulfato de cobre (CuSO₄), como representado na equação 1.



O sulfato de cobre é um composto químico com uma gama de aplicações, desde a agricultura, como fungicida e fertilizante, até a indústria, para o tratamento de superfícies metálicas e produção de circuitos e sensores eletrônicos (JU et al., 2023).

A combinação dos resíduos de bateria íon-lítio e o ácido sulfúrico representa

uma solução inovadora para dois problemas ambientais críticos, ao mesmo tempo que agrega valor econômico e promove a sustentabilidade e a circulação da cadeia produtiva. O uso de tecnologias inovadoras para reciclagem e reaproveitamento pode estimular o desenvolvimento de cadeias produtivas mais sustentáveis, reduzindo a dependência de fontes primárias e diminuindo os custos associados à produção de materiais a base de cobre (PINHO; FERRAZ; ALMEIDA, 2023).

A transformação de resíduos em recursos com maior valor agregado não é apenas uma meta ambiental, mas também uma oportunidade econômica. O sulfato de cobre produzido pode atender às demandas de mercados diversos, como o setor agrícola, que enfrenta desafios crescentes relacionados à segurança alimentar e à produtividade sustentável, levando em consideração as propriedades biológicas antibacterianas e antifúngicas características do cobre (GÓMEZ et al., 2024).

O sulfato de cobre é também utilizado como eletrólito para aprimoramento de técnicas analíticas, como por exemplo a técnica de espectroscopia Raman de superfície aprimorada (SERS), técnica sofisticada que permite identificar substâncias biológicas ou químicas em concentrações extremamente baixas, chegando ao nível de uma única molécula, utilizando fontes digitais moleculares. A seção transversal de espalhamento Raman das moléculas pode ser amplificada em várias ordens de magnitude (cerca de 10^{12} vezes) quando essas moléculas estão próximas ao intenso campo eletromagnético gerado por nanoestruturas plasmônicas interativas, conhecidas como pontos quentes (CHEN et al., 2010; ZHANG et al., 2022). Esse campo eletromagnético intensifica o sinal da amostra no efeito SERS e é gerado pelos metais utilizados na fabricação dos filmes plasmônicos. Para a produção desses filmes, é comum o uso de eletrólitos contendo o metal desejado. Nesse contexto, o sulfato de cobre tem se destacado como uma alternativa mais acessível, devido ao seu custo relativamente menor em comparação com sais metálicos amplamente utilizados, como os de ouro e prata (NGO et al., 2022).

Este trabalho tem como objetivo investigar a viabilidade de extração de cobre a partir de ânodos descartados, com foco em sua transformação em sulfato de cobre. A pesquisa aborda três dimensões principais: química, econômica e ambiental. A metodologia de superfície de resposta (RSM, do inglês Response Surface Methodology) visa compreender com precisão a influência de cada fator sobre o resultado, desenvolvendo um modelo matemático que incorpora interações principais,

efeitos quadráticos e combinações de dois fatores (BEZERRA et al., 2008). Essa técnica é amplamente utilizada para identificar, de maneira rápida e eficiente, as condições ótimas em sistemas com múltiplos fatores. Neste estudo, utilizou-se o planejamento experimental Box-Behnken (BBD, do inglês Box-Behnken Design) para a execução dos experimentos. O BBD é uma abordagem de planejamento que permite avaliar interações não lineares entre variáveis, apresentando a vantagem de ser mais econômico, pois reduz a necessidade de replicação dos ensaios para determinar as condições ideais (QIN et al., 2023). Além disso, o estudo visa identificar e superar desafios técnicos relacionados à qualidade do sulfato de cobre produzido, assegurando sua aplicabilidade em diferentes setores industriais, principalmente no setor de fertilizantes e na instrumentação Raman.

1.2. Objetivos

1.2.1. Geral

- Investigar a dissolução completa do ânodo da bateria de íon-lítio em ácido sulfúrico para a produção de sulfato de cobre.

1.2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar o ânodo de baterias íon-Li.
- Investigar o fator de concentração do seio da solução para obtenção de uma solução saturada de sulfato de cobre.
- Realizar um planejamento fatorial para determinar a melhor condição de dissolução do ânodo cobre.
- Avaliar o comportamento cinético e o mecanismo de reação que ocorre no processo de dissolução.
- Avaliar a pureza do sulfato de cobre produzido, pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).
- Analisar a funcionalidade do sulfato de cobre produzido através de resíduos para aplicação e investigação do efeito SERS.

1.3. Parte experimental

A Figura 1 descreve os processos adotados para a realização de toda parte experimental do trabalho, desde o preparo da amostra até a obtenção do produto final.

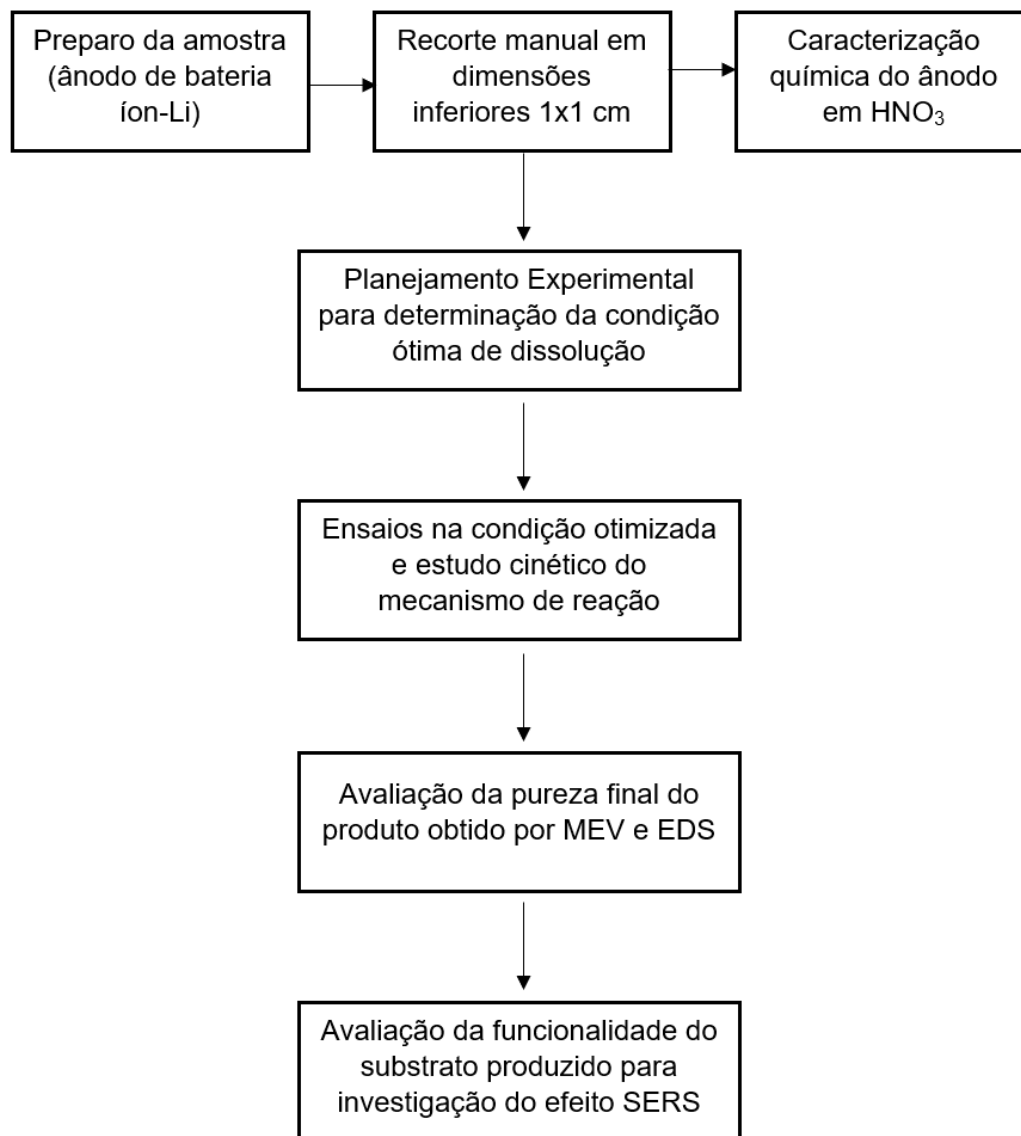


Figura 1. Esquema experimental de estudo e produção de sulfato de cobre oriundo de resíduos de ânodo de bateria utilizando ácido sulfúrico.

1.3.1. Reagentes

Resíduos de baterias de íon-Li foram obtidos pela coleta de diferentes fornecedores e locais. Ácido sulfúrico (>95%) foi obtido da empresa Vetec. Ácido

nítrico P.A (67%) foi obtido da Sigma-Aldrich. Peróxido de hidrogênio (30%) foi obtido da Alphatec. Solução de cobre(II) de referência (9,737 mg g⁻¹) foi obtida da SpecSol. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura com resistividade < 18,2 MΩcm (Milli-Q®, Millipore, EUA).

1.3.2. Preparo de amostra

Os ânodos foram separados manualmente do cátodo da bateria de íon-Li. Em seguida, foi realizado a remoção do carbono grafite, que está presente na superfície do ânodo, com o auxílio de uma espátula de plástico e também de palha de aço. Depois de remover a camada mais espessa de grafite, os ânodos foram levados para banho de ultrassom com água deionizada para remover o restante de grafite ainda adsorvido na superfície do material. Após a limpeza, os ânodos foram secos em estufa à 60°C durante 4h. Depois de secos, os ânodos foram recortados manualmente em dimensões inferiores a 1x1 cm.

1.3.3. Determinação da composição química do ânodo

A caracterização química dos ânodos foi realizada através da dissolução da amostra com ácido nítrico (HNO₃) 7,00 mol L⁻¹, razão sólido-líquido de 1:25, temperatura de 70 °C, durante 1h sob agitação magnética. A dissolução foi realizada em sistema de refluxo, utilizando um condensador de bolas, balão volumétrico de 25 ml e banho termostático. Finalizada a dissolução, a amostra foi analisada pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica por chama (FAAS).

1.3.4. Estudo da proporção sólido-líquido necessária para a completa dissolução do ânodo de cobre

Inicialmente, foram realizados três ensaios investigativos para analisar a menor razão sólido-líquido capaz de dissolver completamente os ânodos de cobre. Para isso, foi realizado a dissolução em ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1,50 mol L⁻¹, peróxido de hidrogênio na concentração final de 2,5 % (m/v) em uma temperatura de aproximadamente 70 °C, durante 4 h sob agitação magnética. Variou-se apenas a razão sólido-líquido, sendo investigadas as razões: 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 e 1:25. A

solução resultante foi diluída apropriadamente e analisada por FAAS.

1.3.5. Planejamento experimental

A metodologia de superfície de resposta (RSM) é uma ferramenta de design experimental robusta que usa métodos matemáticos e estatísticos para correlacionar e otimizar a função desconhecida. Em um planejamento fatorial 2^k , onde k representa o número de fatores (variáveis independentes) que podem contribuir para uma resposta y por meio de uma equação polinomial.

A Tabela 1 apresenta os níveis de cada parâmetro investigado, definindo assim, a realização de 17 ensaios de dissolução para se obter a condição otimizada de dissolução de cobre dos ânodos da bateria íon-Li obsoletas.

Tabela 1. Níveis codificados de variáveis independentes utilizadas na metodologia de planejamento fatorial da superfície de resposta

Variáveis independentes	Axial	Fatorial	Central	Fatorial	Axial
	-1,682	-1	0	1	1,682
X1- Temperatura	45	51	60	69	75
X2 – Conc. Ácido	0,5	0,9	1,5	2,1	2,5
X3 – H₂O₂	2,5	3,5	5,0	6,5	7,5

Os dados foram analisados estatisticamente considerando um nível de confiança de 95%. A validação do modelo foi realizada com base na avaliação da falta de ajuste, no coeficiente de determinação (R^2) e no valor F obtido por meio da análise de variância (ANOVA). Essas ferramentas analíticas permitiram investigar as interações entre as variáveis e seus efeitos na eficiência de dissolução do cobre, possibilitando a identificação das condições operacionais mais favoráveis. As condições otimizadas foram posteriormente validadas experimentalmente. Todas as análises estatísticas, bem como a geração das superfícies de resposta, foram realizadas utilizando o software Statsoft Statistica 10.0.

1.3.6. Caracterização do sulfato de cobre produzido

O sulfato de cobre produzido na condição otimizada foi então avaliado quanto a sua rede cristalina e também ao grau de pureza utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

1.3.7. Aplicação do sulfato de cobre produzido para investigação do efeito SERS

Após a obtenção da condição ótima de dissolução, o sulfato de cobre produzido através de resíduo eletrônico nos respectivos parâmetros estabelecidos pelo modelo, foi enviado ao Departamento de Física (DPF) para a investigação do efeito SERS. Para isso, é necessário preparar os filmes de cobre através da técnica de fotoeletrodeposição assistida de modo a modular a morfologia dos micros depósitos de cobre, variando-se parâmetros como potencial elétrico e potência do laser. Dessa forma, é utilizada uma célula eletroquímica a base de índio e gálio, como pode ser observado nas figuras 2A e 2B para comportar o eletrólito (sulfato de cobre).

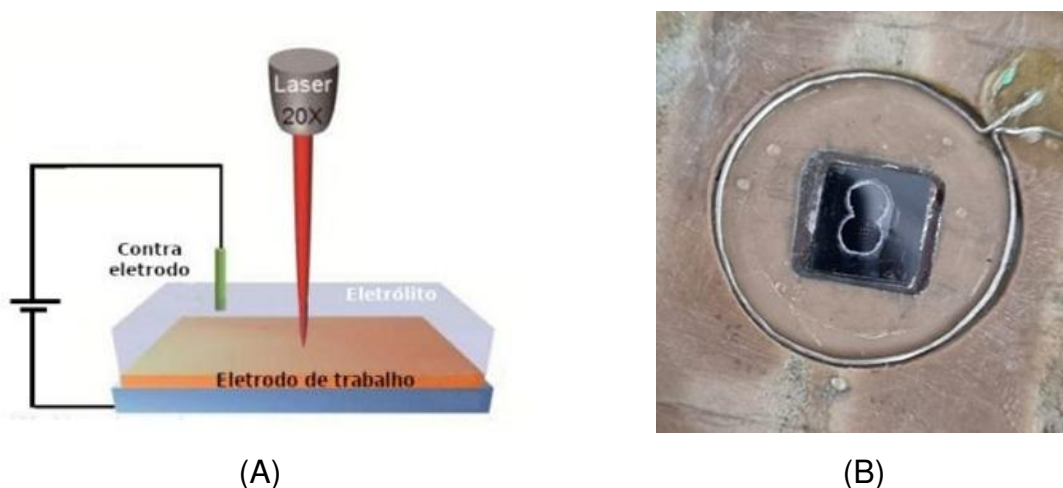


Figura 2. (A) Sistema para a formação dos micros depósitos metálicos através da técnica de fotoeletrodeposição assistida. (B) célula eletroquímica a base de índio e gálio utilizada no espectrofotômetro Raman.

Logo após a montagem da célula eletroquímica, o aparato foi levado para o equipamento de Espectrofotometria Raman. O instrumento foi então otimizado, e em seguida foi realizado a formação dos depósitos de cobre iluminando a solução do eletrólito por um laser HeNe com comprimento de onda de 633 nm, como observado

na Figura 3.



Figura 3. Espectrofotômetro Raman e a célula eletroquímica contendo a solução de sulfato de cobre produzido através de resíduos eletrônicos como eletrólito para formação dos microdepósitos de cobre.

Após o preparo da célula e configuração do instrumento, foi realizado a investigação do efeito SERS, utilizando corante Violeta de cresil, que foi gotejado sobre os micros depósitos de cobre formados pela técnica de fotoeletrodeposição assistida.

1.4. Resultados e discussões

1.4.1. Preparo da amostra

Após o processo de limpeza, foi possível observar que as folhas dos ânodos possuíam dois tipos de aspectos, que influenciaram nos resultados obtidos. Como pode ser observado na Figura 4A, o ânodo possui uma densa camada de grafite, que serve como coletor de corrente, e após o processo de remoção do carbono, o ânodo pode apresentar uma coloração mais vibrante, como é observado na Figura 4B e também uma coloração mais escura, como também pode ser observado na Figura 4C.

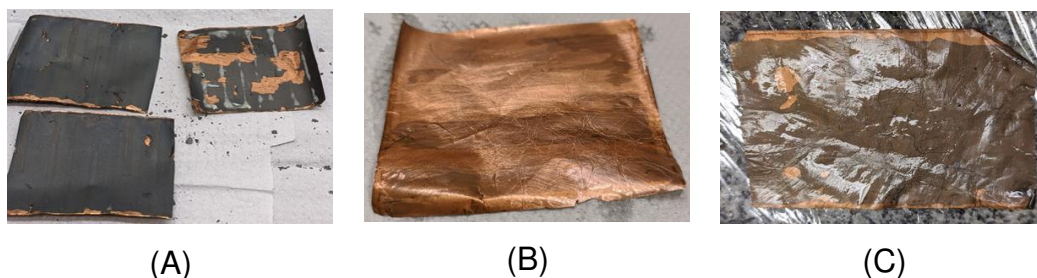


Figura 4. (A) Ânodo de cobre coberto com grafite antes do processo de remoção. (B) Ânodo de cobre após a remoção do carbono grafite com uma coloração mais vibrante. (C) Ânodo de cobre após a remoção do carbono grafite com uma coloração mais escura

A caracterização química revelou que o aspecto escuro observado corresponde apenas a uma quantidade de carbono adsorvido no ânodo, resultado do processo de transferência do coletor de grafite para a folha de cobre.

1.4.2. Determinação da composição elementar da amostra

A caracterização química da amostra foi conduzida por meio de sua dissolução em ácido nítrico concentrado, com o objetivo de determinar a concentração de cobre presente no ânodo. A utilização de ácido nítrico concentrado, ou até mesmo água régia, que é uma mistura de 1 parte de HNO_3 para 3 partes de HCl , é frequentemente utilizada como processo padrão para caracterização química de amostras metálicas.

(PINHO et al., 2023). A Figura 5 representa o esquema desde a dissolução até a quantificação de cobre presente no ânodo. Os resultados da quantificação de cobre estão apresentados na Tabela 2.



Figura 5. Processo hidrometalúrgico para caracterização química da amostra em HNO_3 7,00 mol L^{-1} ; 70 °C; 1h; 1:25.

Tabela 2. Teor de cobre obtido nos ânodos de diferentes colorações

concentração de cobre / % (m/m)	
ânodo claro	ânodo escuro
98 ± 2	81,6 ± 0,6

n = 3

Conforme observado nas Tabela 2, a média da concentração de cobre no ânodo da bateria de íon-lítio é de $90,06 \pm 9,32$ % (m/m). Além disso, nota-se que, quanto mais escuro o ânodo, menor é o teor de cobre detectado. Isso ocorre porque a massa utilizada no processo de dissolução ainda contém uma quantidade de carbono que não pode ser eliminada por métodos mecânicos e que reduz a concentração de cobre durante a etapa de quantificação.

1.4.3. Estudo da razão sólido-líquido para completa dissolução do ânodo de cobre em ácido sulfúrico

O objetivo principal da dissolução do ânodo de cobre em uma razão sólido-líquido mínima, é conseguir uma solução extremamente concentrada, almejando até mesmo uma precipitação espontânea de cristais de cobre. A precipitação espontânea serve para gerar mais uma rota do produto, como base e aplicação do composto como fertilizante. Duas fases de aplicação são propostas: cristais precipitados para a aplicação na agricultura, como fertilizante e o sobrenadante, sendo um eletrólito

também rico em íons cobre para aplicação na técnica de espectroscopia Raman de superfície aprimorada. Os estudos qualitativos de influência da razão sólido-líquido foram realizados utilizando-se os seguintes parâmetros: $C_{H_2SO_4} = 1,50 \text{ mol L}^{-1}$; $C_{H_2O_2} = 2,5 \%$ (m/v); Tempo: 4h; Temperatura: 70 °C.

A influência da razão foi avaliada apenas qualitativamente com o critério visual, observando a existência ou não de sólido após o tempo de reação. Observou-se que em razão S/L de 1:5, ainda sobrou metal não lixiviado enquanto nas demais condições a dissolução foi de 100%. Em razão sólido-líquido menor, a quantidade de solvente disponível no meio reacional ainda não era suficiente para a interação e dissolução da folha de cobre. Além disso, ocorre a saturação do solvente com os produtos da reação, dificultando o aumento na eficiência de dissolução (SUN et al., 2024). Para a etapa do planejamento experimental, a razão sólido-líquido 1:10 foi adotada.

1.4.4. Planejamento experimental

A metodologia RSM foi aplicada para otimizar o processo de dissolução de cobre presente nos ânodos. Durante os experimentos, a razão S/L foi mantida constante em 1:10, assim como o tempo de reação, fixado em 4 horas. Por outro lado, os fatores variáveis incluíram a razão temperatura (45°C à 75°C), a concentração de ácido sulfúrico (0,5 a 2,5 mol L⁻¹) e a concentração de peróxido de hidrogênio (2,5 a 7,5 % v/v). O valor de resposta obtido aos ensaios químicos foi calculado através das equações 2 e 3. Os resultados obtidos nos ensaios estão apresentados na Tabela 3.

$$M_{\text{cobre no lixiviado}} = \frac{C_{\text{cobre no lixiviado}} (\text{mg}) * M_{\text{lixiviado}} (\text{g})}{1000 (\text{g})} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\% \text{ cobre dissolvido do ânodo} = \frac{M_{\text{cobre no lixiviado}}}{M_{\text{ânodo adicionado}}} * 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

onde $m_{\text{cobre dissolvido}}$ é a massa de cobre dissolvido no processo de dissolução, $m_{\text{cobre no lixiviado}}$ é a massa de cobre no lixiviado obtido após o processo de dissolução e $m_{\text{lixiviado}}$ é a massa de lixiviado obtida após o processo de dissolução.

Tabela 3. Resultados do planejamento experimental para determinação da condição ótima de dissolução do ânodo de cobre em H₂SO₄

Ensaio	Temperatura / °C	C _{H₂SO₄} / mol L ⁻¹	C _{H₂O₂} / % (m/v)	Teor de cobre lixiviado do ânodo / % (m/m)
1	51	0,9	3,5	47,14
2	69	0,9	3,5	40,95
3	51	2,1	3,5	70,09
4	69	2,1	3,5	84,79
5	51	0,9	6,5	42,97
6	69	0,9	6,5	38,81
7	51	2,1	6,5	94,25
8	69	2,1	6,5	86,80
9	45	1,5	5,0	94,21
10	75	1,5	5,0	76,20
11	60	0,5	5,0	9,09
12	60	2,5	5,0	94,30
13	60	1,5	2,5	80,50
14	60	1,5	7,5	86,51
15	60	1,5	5,0	88,91
16	60	1,5	5,0	89,24
17	60	1,5	5,0	95,03

Os resultados experimentais foram tratados estatisticamente e a interação entre as variáveis foram analisadas. A Figura 6 apresenta as interações entre a eficiência de lixiviação que foram intuitivamente representadas pelos gráficos de superfície de resposta tridimensionais.

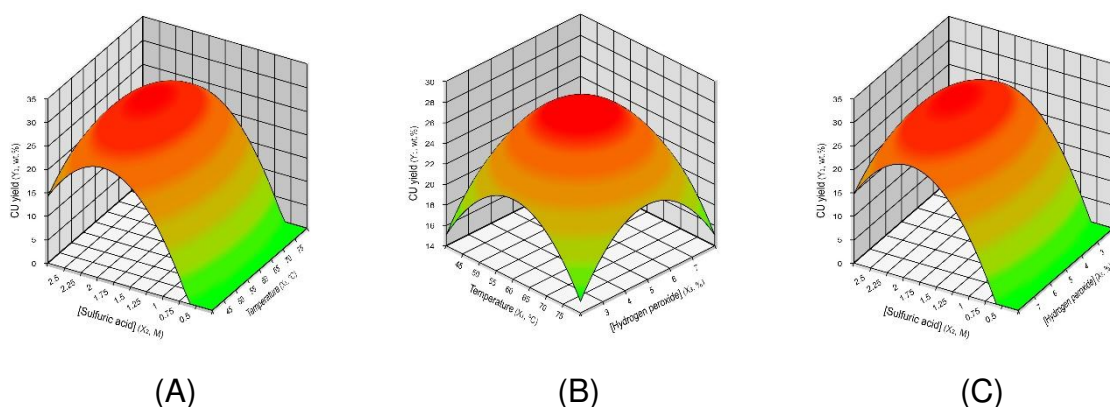


Figura 6. Gráficos de superfície da eficiência de dissolução de cobre usando ácido sulfúrico com os efeitos combinados: **(A)** Temperatura (°C) e concentração de ácido (mol L⁻¹); **(B)** Temperatura (°C) e concentração de peróxido (% (v/v)); **(C)** concentração de ácido (mol L⁻¹) e concentração de peróxido (% (v/v)).

Somente duas variáveis foram consideradas significativas e seus efeitos estatisticamente significativos seguem a seguinte ordem: $[H_2SO_4] > [H_2SO_4]^2 > [H_2O_2]^2$ a temperatura não teve influência significativa no processo de dissolução, sendo a concentração de ácido o fator limitante. Essa influência está diretamente ligada a alta capacidade de dissolução do ácido sulfúrico, muito utilizado em processos hidrometalúrgicos. O aumento da eficiência está ligado ao aumento da concentração de H⁺ no meio, que em contato com a folha de cobre, reduz, possibilitando a formação do sulfato de cobre altamente solúvel (SUN et al., 2024). O peróxido por sua vez, possui uma contribuição significativa, atuando como agente oxidante, auxiliando o ácido no processo de lixiviação (PINHO; FERRAZ; ALMEIDA, 2023). Processos hidrometalúrgicos necessitam de agentes auxiliares aos ácidos, como sais de cloreto, ozônio e muitas vezes peróxido devido ao seu alto poder oxidante (OLUBAMBI; POTGIETER, 2009).

O efeito da temperatura não é muito significativo, pois, a mobilidade iônica do ácido sulfúrico acarreta em uma maior frequência de colisões, que não sofre influência da temperatura do meio (HE et al., 2022). Além do aumento da temperatura acelerar a degradação do peróxido, diminuindo a capacidade oxidante e consequentemente diminuindo a eficiência de lixiviação (HE et al., 2020).

1.4.5. Determinação da condição otimizada de dissolução

Após investigados os parâmetros de resposta para os ensaios realizados, foi verificado se os valores experimentais se adequavam ao valor teórico proposto, de 95,00 % (m/m), após análise estatística, sendo o método validado com o melhor ajuste dos resultados. A Tabela 4 apresenta as condições experimentais e o resultado esperado, assim como o resultado obtido após realização do ensaio.

Tabela 4. Parâmetros da condição ótima de dissolução do ânodo de cobre em H₂SO₄

Temperatura / °C	C _{H₂SO₄} /mol L ⁻¹	C _{H₂O₂} / % (m/v)	Teor de cobre predito / % (m/m)	Teor de cobre obtido / % (m/m)
60	2,0	5,8	95,00	93,2 ± 0,6

n = 3

Os resultados evidenciaram que as eficiências de lixiviação calculadas apresentaram elevada concordância com os valores experimentais obtidos nas condições ótimas. As previsões do modelo permaneceram dentro de um desvio padrão em relação às médias dos dados experimentais, destacando sua satisfatória capacidade preditiva. Esses resultados confirmam a eficácia dos modelos desenvolvidos a partir do delineamento experimental na identificação dos parâmetros operacionais ideais e na previsão da eficiência de lixiviação (BEZERRA et al., 2008).

1.4.6. Caracterização MEV e EDS do cristal de sulfato de cobre produzido

A condição ótima de dissolução além de promover a completa dissolução do ânodo de cobre em H₂SO₄ de forma satisfatória, também foi capaz de promover a precipitação dos cristais de sulfato de cobre com uma morfologia simétrica e também com um alto grau de pureza. A Figura 7 apresenta as imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sólido obtido, assim como o espectro de energia dispersiva (EDS). Os teores dos componentes do sólido obtidos através do EDS são apresentados na Tabela 5.

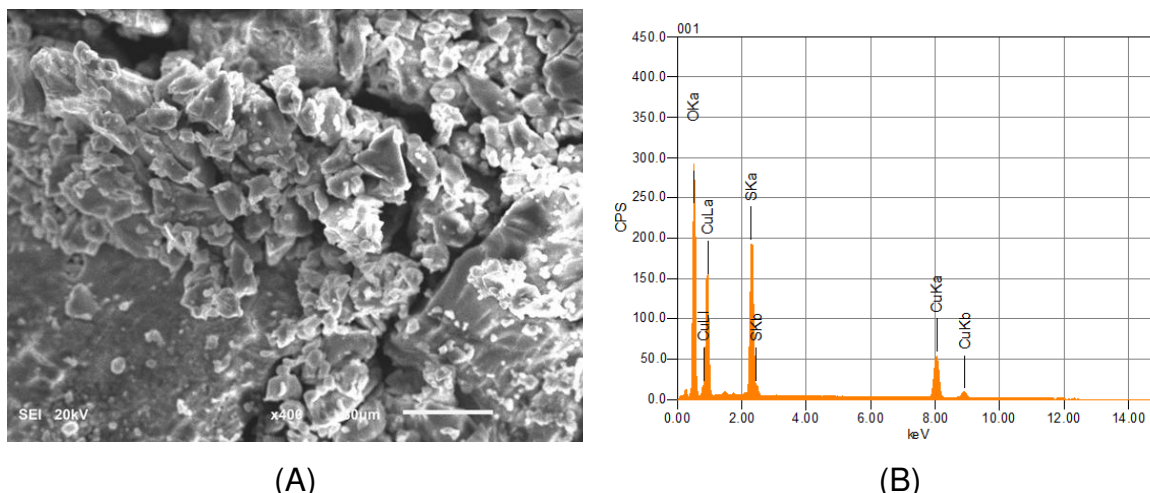


Figura 7. (A) Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura dos cristais de sulfato de cobre produzidos na condição ótima. **(B)** Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) dos cristais de sulfato de cobre produzido na condição ótima.

Tabela 5. Concentração em % massa e % atômica dos elementos encontrados no sólido obtido após precipitação na condição ótima.

Fórmula	% massa	% atômica
O	48,88	74,46
S	15,65	11,90
Cu	35,52	13,64
Total	100,00	100,00

É possível observar que os constituintes do sólido são em sua totalidade, cobre, enxofre e oxigênio, indicando que o sólido é sulfato de cobre, além disso, a microscopia fornece imagens de cristais cuja geometria se assemelha a geometria de cristais de sulfato de cobre (GÓMEZ et al., 2024).

1.4.7. Estudo cinético de dissolução do ânodo de cobre em ácido sulfúrico

Após determinar e evidenciar a condição ideal, foi realizado um estudo cinético para analisar o mecanismo que rege o processo de dissolução e identificar o tempo mais eficiente para esse processo. O objetivo foi reduzir o consumo de energia, considerando que a condição inicial estabelecida era de 4 horas de lixiviação como parâmetro fixo. A Figura 8 apresenta os resultados obtidos na avaliação da influência

do tempo na eficiência de dissolução da folha do ânodo. Nota-se que já nos primeiros minutos de reação a eficiência de lixiviação é alta em torno de 80%, alcançando o seu máximo em 120 min, indicando que a dissolução ocorre de maneira rápida, minimizando assim o consumo energético e o tempo reacional.

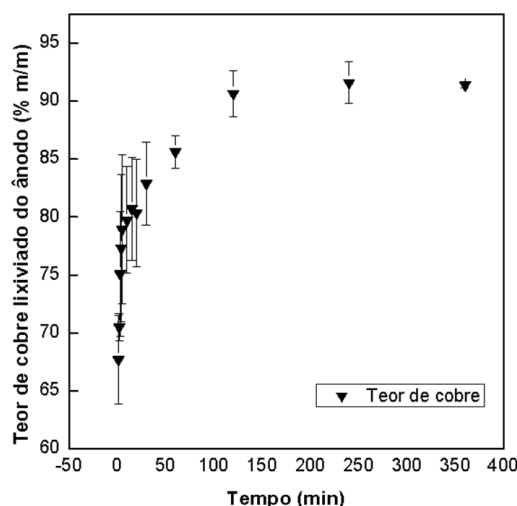


Figura 8. Curva cinética de dissolução da folha de cobre utilizando H_2SO_4 como agente de dissolução.

O tempo de 120 min indica que a velocidade da reação é rápida (HE et al., 2020; SUN et al., 2024). Para elucidar o comportamento cinético foi utilizando o modelo do núcleo não reagido que demonstra a ocorrência de diferentes fenômenos no processo de dissolução sendo eles:

difusão no filme

$$t \propto X \text{ (Eq. 4)}$$

reação química na superfície entre o sólido e o líquido

$$t \propto 1 - (1 - X)^{1/3} \text{ (Eq. 5)}$$

difusão do líquido sobre a partícula do sólido

$$t \propto 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \text{ (Eq. 6)}$$

onde, X representa a conversão e é igual à % de metal lixiviado dividido por 100 e t é o tempo de lixiviação em minutos.

As curvas obtidas empregando o modelo de núcleo não reagido são apresentados na Figura 9. O gráfico revela que os dados cinéticos se ajustam ao modelo de reação química de superfície com ajuste de 0,98 para cobre. O controle da reação química está associado à mudança no estado de oxidação (nox) do cobre (CHEN et al., 2021, 2017). No ânodo da bateria, o cobre encontra-se em seu estado reduzido, com nox = 0. Durante o processo de lixiviação, o metal é oxidado, passando para nox = +2. Essa variação no estado de oxidação explica o ajuste mais adequado ao modelo cinético avaliado.

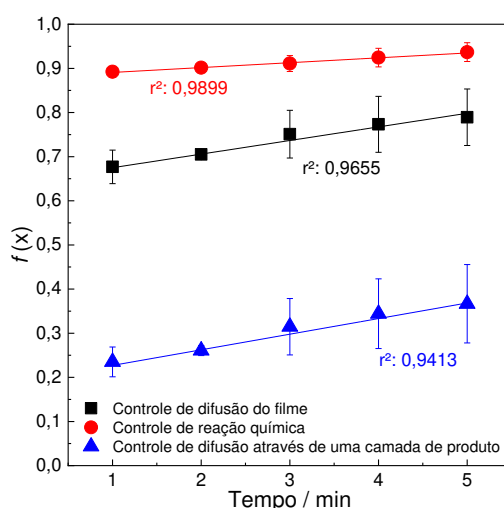


Figura 9. Modelo de núcleo não reagido para a lixiviação de Cobre em função do tempo.

1.4.8. Aplicação do sulfato de cobre produzido para investigação do efeito SERS

O efeito SERS foi observado ao gotejar violeta de cresil no depósito metálico e, posteriormente, examiná-lo com um espectrômetro Raman. Este efeito é caracterizado por um aumento expressivo no sinal, numa ordem de até 10^{12} vezes. Essa técnica aumenta a sensibilidade da espectroscopia Raman, permitindo a detecção e análise de moléculas em concentrações mais baixas (Campion & Khambampati, 1998). Na Figura 10, é possível observar como o efeito SERS se dá, ao longo da análise da amostra de interesse sobre a superfície do depósito metálico produzido de forma padrão, utilizando o reagente de grau analítico sulfato de cobre penta hidratado P.A da empresa Sigma-Aldrich.

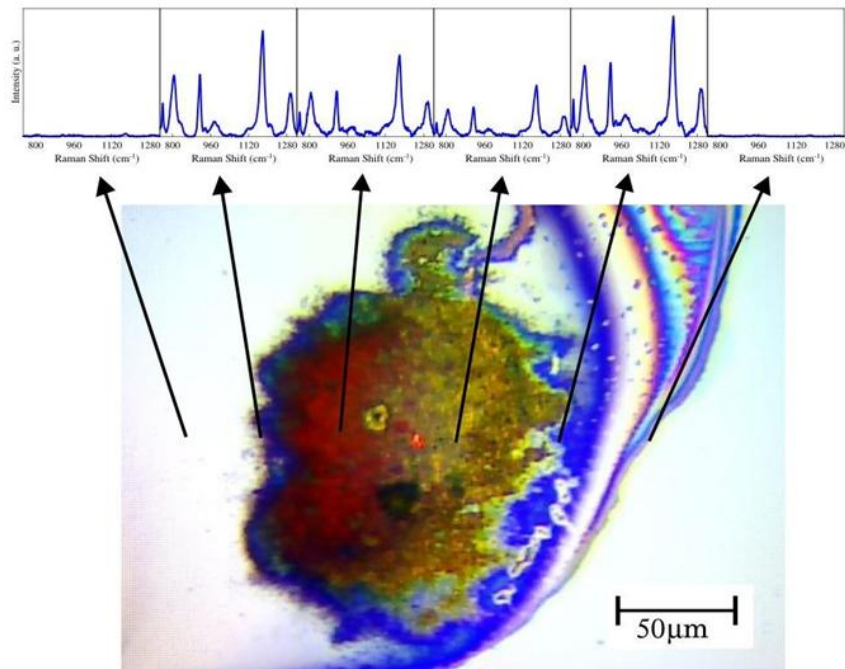


Figura 10. Imagem e espectro gerado ao longo da molécula de violeta de cresil sobre o depósito de cobre produzido por sulfato de cobre de grau analítico (P.A).

É possível observar que, a medida em que se aproxima das proximidades e do centro do depósito, o sinal Raman é intensificado, possibilitando a identificação e caracterização da molécula de interesse, de acordo com o perfil do espectro característico gerado, para cada molécula (YIN et al., 2017).

A Figura 11, representa o depósito metálico de cobre produzido nas condições otimizadas a partir de sulfato de cobre obtido dos resíduos da bateria de íon-lítio.

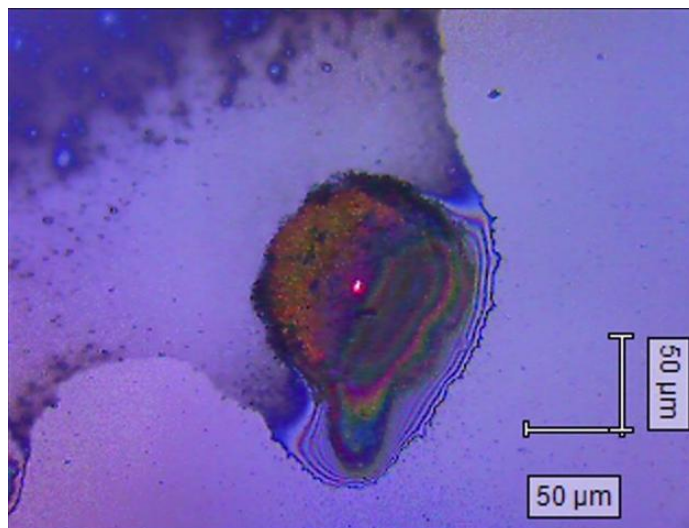


Figura 11. Foto em 20x feito com microscópio ótico do depósito metálico de cobre produzido nas condições otimizadas a partir de sulfato de cobre obtido dos resíduos da bateria de íon-

lítio.

A qualidade e eficiência do substrato metálico produzido foi analisada de forma comparativa: as propriedades físico-químicas do depósito metálico produzido a partir de sulfato de cobre obtido dos resíduos de baterias de íon-lítio (Eletrólito – Resíduo) deveriam ser semelhantes as propriedades do depósito metálico produzido através de um reagente P.A (Eletrólito – P.A). Os aspectos físicos dos substratos produzidos podem ser evidenciados na Tabela 6.

Tabela 6. Propriedades físicas dos depósitos gerados pelo eletrólito de referência e do eletrólito produzido com sulfato de cobre obtido dos resíduos de bateria de íon-lítio

Propriedade	Eletrólito - P.A	Eletrólito - Resíduo
Morfologia uniforme dos depósitos	✓	✓
Boa aderência dos depósitos à célula eletroquímica	✓	✓
Efeito SERS	✓	✓
Facilidade de remoção dos depósitos da célula eletroquímica para reuso da mesma	✓	✓

Foi possível confirmar a funcionalidade e também a qualidade física do substrato produzido através de resíduos da bateria de íon-lítio, observando os aspectos do eletrólito de referência, o qual é utilizado como forma padrão para a produção dos depósitos. A qualidade do efeito SERS foi então observada frente aos espectros gerados e mostrados nas Figuras 12 e 13a e 13b, sendo o espectro do eletrólito de referência e o espectro do eletrólito produzido, respectivamente.

Analisando os espectros, é possível observar que o depósito de cobre gerado pelo eletrólito produzido a partir de resíduos da bateria de íon-lítio foi capaz de promover o efeito SERS na molécula de violeta de cresil, gerando intensidades de sinal através do campo eletromagnético em um raio de até 45 μm do centro do depósito formado, indicando uma boa funcionalidade e qualidade no efeito SERS gerado, como investigado na literatura. (McNay et al., 2011).

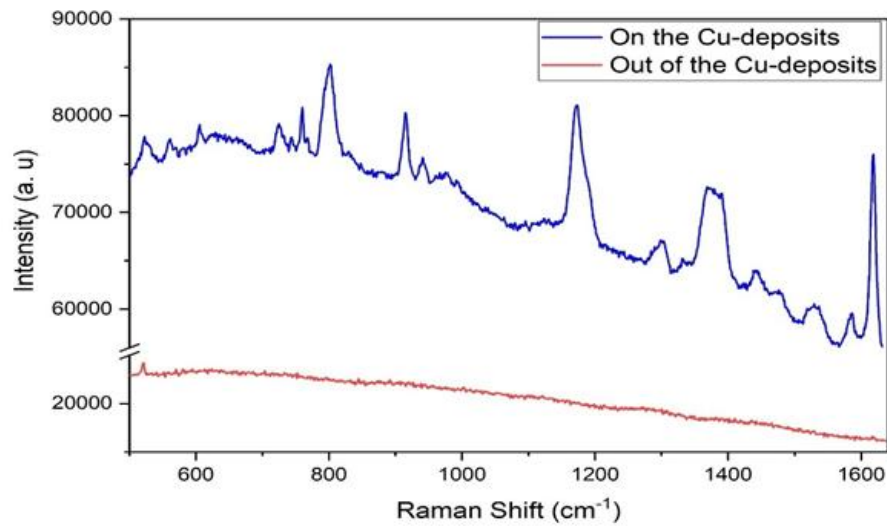
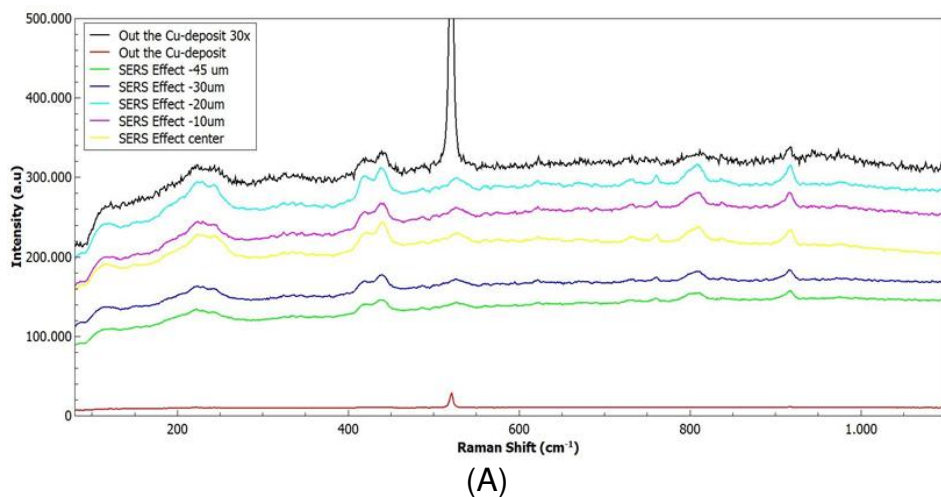
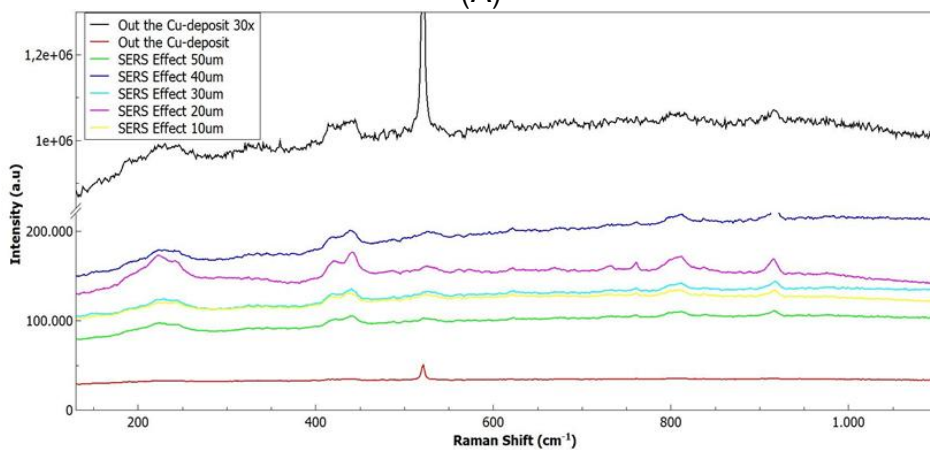


Figura 12. Espectro Raman da molécula de Violeta de cresil sobre o depósito de cobre produzido pelo sulfato de cobre de grau analítico.



(A)



(B)

Figura 13. (A) Espectro Raman da molécula de Violeta de cresil a esquerda do centro do depósito de cobre gerado pelo sulfato de cobre produzido a partir de resíduo de bateria de íon-lítio. **(B)** Espectro Raman da molécula de Violeta de cresil a direita do centro do depósito

de cobre gerado pelo sulfato de cobre produzido a partir de resíduo de bateria de íon-lítio.

1.5. Conclusão

A dissolução de cobre a partir da folha do ânodo de baterias de íon-lítio utilizando ácido sulfúrico como lixiviante apresentou resultados promissores, alcançando uma eficiência de dissolução de 100 % sob condições otimizadas. O planejamento fatorial demonstrou excelente ajuste aos dados experimentais, validando sua aplicação na determinação de parâmetros operacionais ideais. Os estudos cinéticos confirmaram que o processo de dissolução segue um modelo controlado por reação química de superfície com coeficiente de 0,99, indicando que a taxa de dissolução do cobre é governada pelas interações químicas no limite do material. Além disso, a estratégia adotada permitiu a utilização do sulfato de cobre gerado durante a lixiviação como suporte para análises Raman, evidenciando o efeito SERS e aumentando a sensibilidade e a capacidade de detecção da técnica. Esse resultado demonstra o potencial de substituição de reagentes comerciais mais caros pelo material preparado, conferindo ao processo não apenas eficiência, mas também viabilidade econômica e sustentabilidade.

1.6. Referências

AGÊNCIA BRASIL. Refinaria da Petrobras vai transformar poluente em produto rentável. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2024-11/refinaria-da-petrobras-vai-transformar-poluente-em-produto-rentavel>. Acesso em: 25 jan. 2025.

Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., Escaleira, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 15 set. 2008.

BRASIL. Brasil amplia produção de fertilizantes para a agricultura brasileira com nova fábrica. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2025. Disponível em: https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/brasil-amplia-producao-de-fertilizantes-para-a-agricultura-brasileira-com-nova-fabrica?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 23 jan. 2025.

Cera, M., De Gaudenzi, G. P., Tedeschi, S., Muntoni, A., De Gioannis, G., Serpe, A. Valorisation of hard metal wastes using organic acids in an eco-friendly process. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, p. 107062, jan. 2025.

Chen, H., Gu, S., Guo, Y., Dai, X., Zeng, L., Wang, K., Fujita, T. Leaching of cathode materials from spent lithium-ion batteries by using a mixture of ascorbic acid and HNO₃. **Hydrometallurgy**, v. 205, p. 105746, nov. 2021.

Chen, T., Wang, H., Chen, G., Wang, Y., Feng, Y., Teo, W. S., Chen, H. Hotspot-Induced Transformation of Surface-Enhanced Raman Scattering Fingerprints. **ACS Nano**, v. 4, n. 6, p. 3087–3094, 22 jun. 2010.

Chen, X., Ma, H., Luo, C., Zhou, T. Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 326, p. 77–86, mar. 2017.

Erkmen, A. N., Ulber, R., Jüstel, T., Altendorfner, M. Towards sustainable recycling of critical metals from e-waste: Bioleaching and phytomining. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 215, p. 108057, abr. 2025.

Golmohammadzadeh, R.; Rashchi, F.; Vahidi, E. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects. **Waste Management**, v. 64, p. 244–254, jun. 2017.

Gómez, J., Giraldo, H., Piaggio, G., Barros, L., Quilaqueo, M., Quintero, Y. M., Estay, H. Recovery of copper sulfate from acidic mine waters by membrane crystallization. **Journal of Membrane Science**, v. 700, p. 122707, maio 2024.

He, J., Yang, J., Tariq, S. M., Duan, C., Zhao, Y. Comparative investigation on copper leaching efficiency from waste mobile phones using various types of ionic liquids. **Journal of Cleaner Production**, v. 256, p. 120368, maio 2020.

He, J., Zhang, M., Chen, H., Guo, S., Zhu, L., Xu, J., Zhou, K. Enhancement of leaching copper by organic agents from waste printed circuit boards in a sulfuric acid solution. **Chemosphere**, v. 307, p. 135924, nov. 2022.

Ju, J., Feng, Y., Li, H., Xu, C., Xue, Z., Wang, B. Extraction of valuable metals from minerals and industrial solid wastes via the ammonium sulfate roasting process: A systematic review. **Chemical Engineering Journal**, v. 457, p. 141197, fev. 2023.

Lai, X., Chen, Q., Tang, X., Zhou, Y., Gao, F., Guo, Y., Zheng, Y. Critical review of life cycle assessment of lithium-ion batteries for electric vehicles: A lifespan perspective. **eTransportation**, v. 12, p. 100169, maio 2022.

Li, J., Li, L., Yang, R., Jiao, J. Assessment of the lifecycle carbon emission and energy consumption of lithium-ion power batteries recycling: A systematic review and meta-analysis. **Journal of Energy Storage**, v. 65, p. 107306, ago. 2023.

Mantuano, D. P., Espinosa, D. C. R., Wolff, E., Mansur, M. B., Schwabe, W. K.

Pilhas e baterias portáteis: legislação, processos de reciclagem e perspectivas. **Brazilian Journal of Environmental Sciences (RBCIAMB)**, 21, 1–13. 2011.

MORDOR INTELLIGENCE. Tamanho do mercado de ácido sulfúrico e análise de ações – Tendências e previsões de crescimento (2024 – 2029). Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/sulfuric-acid-market>. Acesso em: 26 jan. 2025.

Moreira, Y. H. B., Mantegazini, D. Z., Andrade, G. R. S., Bacelos, M. S. Reciclagem de baterias de íon-lítio: uma breve revisão sobre os processos, avanços e perspectivas. **Brazilian Journal of Production Engineering**, v. 10, n. 1, p. 36–52, 6 fev. 2024.

Nazari, A., Bartar, H., Khayati, G. R., Parizi, E. M., Abdari, A. Failure analysis of inlet gas duct and quench tower: A real case in Sarcheshmeh sulfuric acid plant. **Engineering Failure Analysis**, v. 170, p. 109287, mar. 2025.

Ngo, N. M., Omidian, M., Tran, H. V., Lee, T. R. Stable Semi-Hollow Gold-Silver Nanostars with Tunable Plasmonic Resonances Ranging from Ultraviolet–Visible to Near-Infrared Wavelengths: Implications for Photocatalysis, Biosensing, and Theranostics. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, n. 8, p. 11391–11399, 26 ago. 2022.

Nie, C. C., Li, X. G., Shi, S. X., Wang, Y. S., Lyu, X. J., Li, G. Y., Wang, Z. Eco-friendly strategy for advanced recycling waste copper from spent lithium-ion batteries: Preparation of micro-nano copper powder. **Separation and Purification Technology**, v. 322, p. 124277, out. 2023.

Olubambi, P. A.; Potgieter, J. H. Investigations on the mechanisms of sulfuric acid leaching of chalcopyrite in the presence of hydrogen peroxide. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 30, n. 4, p. 327–345, 23 set. 2009.

Pinho, S. C.; Ferraz, C. A.; Almeida, M. F. Copper Recovery from Printed Circuit Boards Using Ammonia–Ammonium Sulphate System: A Sustainable Approach.

Waste and Biomass Valorization, v. 14, n. 5, p. 1683–1691, 15 maio 2023.

Qin, J., Ning, S., Zeng, J., He, Z., Hu, F., Li, Y., Fujita, T., Wei, Y. Leaching behavior and process optimization of tin recovery from waste liquid crystal display under mechanical activation. **Journal of Cleaner Production**, 399. 2023.

Rezaei, M., Nekahi, A., MR, A. K., Nizami, A., Li, X., Deng, S., Zaghbi, K. A review of lithium-ion battery recycling for enabling a circular economy. **Journal of Power Sources**, v. 630, p. 236157, fev. 2025.

Shi, H.; Zhang, J.; Ou, L. A comprehensive review on the separation and purification of valuable metals from the leachate of spent lithium-ion batteries. *Separation and Purification Technology*, v. 360, p. 130847, jul. 2025.

Suiyi, Z., Xin, L., Minglin, Z., Yingzi, L., Siwen, L., Kaung, H. O., Yu, C. Hydrometallurgy recycling of heavy metals from electroplating sludge: Recent development and challenge. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 214, p. 269–280, fev. 2025.

Sun, J., Zhang, T., Shen, P., Liu, D., Dong, L. Kinetics analysis of copper extraction from copper smelting slag by sulfuric acid oxidation leaching. **Minerals Engineering**, v. 216, p. 108886, set. 2024.

Tong, Z., Wang, M., Bai, Z., Li, H., Wang, N. Advances in lithium-ion battery recycling: Strategies, pathways, and technologies. **ChemPhysMater**, v. 4, n. 1, p. 30–47, jan. 2025.

Yin, Y., Li, Q., Ma, S., Liu, H., Dong, B., Yang, J., Liu, D. Prussian Blue as a Highly Sensitive and Background-Free Resonant Raman Reporter. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 3, p. 1551–1557, 7 fev. 2017.

Zhang, F. L., Yi, J., Lin, W., You, E. M., Lin, J. S., Jin, H., Li, J. F. Gap-mode plasmons at 2 nm spatial-resolution under a graphene-mediated hot spot. **Nano Today**, v. 44, p.

101464, jun. 2022.

Zhang, G., Yuan, X., Tay, C. Y., He, Y., Wang, H., Duan, C. Selective recycling of lithium from spent lithium-ion batteries by carbothermal reduction combined with multistage leaching. **Separation and Purification Technology**, v. 314, p. 123555, jun. 2023.

CAPÍTULO 2 – PROCESSO AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL PARA SEPARAÇÃO DE COBRE DE RESÍDUOS E DE GRAFENO UTILIZANDO ÁCIDO ORGÂNICO

2.1. Introdução

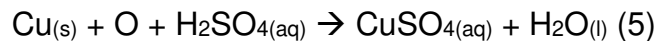
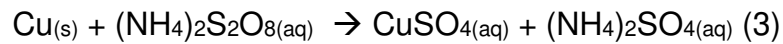
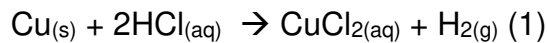
O grafeno é um dos materiais que vem sendo amplamente investigado devido às suas propriedades mecânicas, químicas e físicas excepcionais (BHUYAN et al., 2016). Destacando-se a alta capacidade de condução térmica (BALANDIN et al., 2008) e elétrica (MOSER; BARREIRO; BACHTOLD, 2007), ampla área superficial, elevada mobilidade intrínseca (BOLOTIN et al., 2008; MOROZOV et al., 2008) e habilidade de suportar altas densidades de carga (MOSER; BARREIRO; BACHTOLD, 2007). O grafeno tem sido usado com sucesso na produção de células solares, sensores eletroquímicos, eletrodos e supercapacitores de alto desempenho (KRIVENKO et al., 2023).

Ao longo dos anos, algumas técnicas foram desenvolvidas para a síntese do grafeno. Atualmente, destaca-se a deposição química a vapor, CVD, (MOSER; BARREIRO; BACHTOLD, 2007; REINA et al., 2009). A CVD consiste na síntese do material desejado a partir de partículas menores, de escala atômica ou nanométrica, que se agregam sobre a superfície metálica (GUTIÉRREZ-CRUZ et al., 2022). Na CVD, o metal atua como um suporte para receber e armazenar o grafeno, sendo posteriormente dissolvido, quando necessário liberar o grafeno para as suas diversas aplicações. Os metais utilizados como suporte de grafeno geralmente são cobre, platina, paládio, cobalto e níquel, dependendo da aplicação dos materiais, sendo o cobre, o suporte mais comumente utilizado (BHATIA; DHAKATE; SUBHEDAR, 2024; WU et al., 2025).

Para separar o grafeno de seu suporte metálico diversos processos podem ser empregados. A escolha do processo mais adequado deve considerar tanto a aplicação pretendida quanto a qualidade final desejada para garantir a integridade da estrutura do grafeno. Entre as opções disponíveis, destaca-se a dissolução do metal por meio de reações oxidativas, nas quais um agente oxidante atua como solvente, promovendo simultaneamente a oxidação do metal e sua dissolução no meio (PINHO; FERRAZ; ALMEIDA, 2023) Diferentes solventes foram avaliados quanto às suas propriedades e eficácia na dissolução do cobre, que é o metal mais utilizado como suporte na técnica de CVD para a produção do grafeno.

No processo de dissolução, o cobre metálico é transformado em íons de cobre dispersos em solução (WANG et al., 2018). Entre os solventes ou “*etchants*”, mais

comumente empregados para dissolver o cobre, destacam-se os ácidos inorgânicos, como ácido nítrico e ácido clorídrico devido à sua alta eficiência na completa dissolução do cobre (TOPÇU; KALEM; RÜŞEN, 2021). Outros solventes, como cloreto de ferro (III), FeCl_3 , e persulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, também demonstram capacidade de dissolver o cobre (WANG et al., 2018). O processo que ocorre durante a dissolução do cobre é representado nas equações 1 a 7.



Dependendo do solvente utilizado na dissolução do cobre, as propriedades do grafeno podem ser afetadas por modificações superficiais, dopagem por solução e contaminação metálica (como ferro e cobre). A natureza química desses solventes deve ser levada em conta, pois alguns liberam grandes quantidades de gases tóxicos e poluentes, representando um alto risco para o meio ambiente e para a saúde humana, especialmente em aplicações industriais em larga escala (TOPÇU; KALEM; RÜŞEN, 2021). Os impactos negativos no uso de alguns solventes têm incentivado a busca por outros solventes mais ambientalmente amigáveis e que sejam eficazes na dissolução completa dos metais de interesse sem comprometer as propriedades do grafeno (PINHO; FERRAZ; ALMEIDA, 2023).

Uma alternativa apresentada na literatura para mitigar os efeitos corrosivos e tóxicos dos solventes típicos é o uso de líquidos iônicos (IL). Os IL são formados por íons, combinando um cátion orgânico e um ânion orgânico, ou inorgânico, e são conhecidos por serem líquidos a temperatura ambiente e não voláteis, causando menor impacto ambiental em comparação aos ácidos inorgânicos (TOPÇU; KALEM; RÜŞEN, 2021). Porém, tanto os IL quanto os ácidos inorgânicos enfrentam desafios

práticos. Muitos processos hidrometalúrgicos requerem grandes volumes dessas solventes, o que pode aumentar os danos ambientais e reduzir a viabilidade econômica, especialmente devido à baixa seletividade em matrizes metálicas (MARIN RIVERA et al., 2022). Além disso, quando utilizados em larga escala, os IL podem gerar preocupações relacionadas à toxicidade e custos para aplicações industriais. Frente aos problemas citados, uma alternativa viável é o uso de ácidos orgânicos, que, em geral, apresentam menor prejuízo ambiental em relação aos ácidos inorgânicos mais comuns (TOPÇU; KALEM; RÜŞEN, 2021). Alguns ácidos orgânicos, como ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico e ácido oxálico, têm sido reportados na literatura como solvente para dissolução de metais de resíduos eletrônicos (REZAEI et al., 2025; ZHU, LI, GUAN, 2015). Em especial ácido cítrico, acético, metanossulfônico e láctico foram utilizados para dissolução de cobre de placas de circuito impresso (DAS; MUKHERJEE; CHAUDHURI, 2021; JADHAO et al., 2023; NAGARAJAN; PANCHATCHARAM, 2023) e ácido acético, fórmico, cítrico, ascórbico e tartárico foram usados na dissolução de catalisadores obsoletos (MOHANTY et al., 2023) Entretanto, para dissolução de cobre de baterias íon-lítio com ácido orgânico não tem sido reportada, existindo uma lacuna na literatura, sendo importante realizar investigações a este respeito.

Visando ampliar as aplicações de solventes alternativos em especial para dissolução de cobre metálico, primeiramente, é proposto um processo de dissolução alternativo e ambientalmente amigável para separar e recuperar cobre de resíduos de ânodos de baterias íon-lítio obsoletas. Estes resíduos possuem uma folha de cobre na qual o grafite é adsorvido (REZAEI et al., 2025). Este ânodo se assemelha ao suporte de cobre com grafeno, garantindo que a investigação de dissolução de cobre dos resíduos de ânodos de bateria levará à dissolução de cobre do suporte de grafeno. Um teste preliminar foi realizado para avaliar o melhor ácido orgânico para dissolução de cobre. Encontrando o ácido orgânico mais adequado, um planejamento experimental de superfície com três variáveis: razão sólido/líquido, concentração de ácido levulínico e concentração de peróxido de hidrogênio foi elaborado para otimização do processo de dissolução do cobre, sendo proposto um mecanismo de dissolução a partir de um estudo cinético. Finalmente, o processo de dissolução otimizado é aplicado para separar cobre do suporte de grafeno produzido pela técnica de CVD. A eficácia da separação de cobre e grafeno foi avaliada através da análise

química do lixiviado obtido e da análise da superfície do grafeno frente ao número de defeitos visando a produção de sensores elétricos.

2.2. Objetivos

2.2.1. Geral

- Promover a dissolução completa da camada metálica do *waffer* de cobre recoberto com grafeno e liberar o mesmo para aplicações futuras.

2.2.2. Específicos

- Caracterizar o ânodo de baterias íon-Li.
- Investigar a interação de ácidos orgânicos com ânodo de baterias íon-Li, que simula o *waffer* de cobre com grafeno.
- Realizar um planejamento fatorial para determinar a melhor condição de dissolução do cobre.
- Avaliar o comportamento cinético e o mecanismo de reação que ocorre no processo de dissolução.
- Aplicar o processo otimizado na amostra real de *waffer* de cobre recoberto com grafeno.
- Analisar a integridade da superfície do grafeno frente aos métodos convencionais de separação do grafeno da liga metálica.

2.3. Parte experimental

O Figura 1 apresenta a sequência de procedimentos realizada na separação do cobre desde a otimização do processo de dissolução do cobre dos resíduos de ânodos de bateria até a dissolução de cobre do suporte de grafeno.

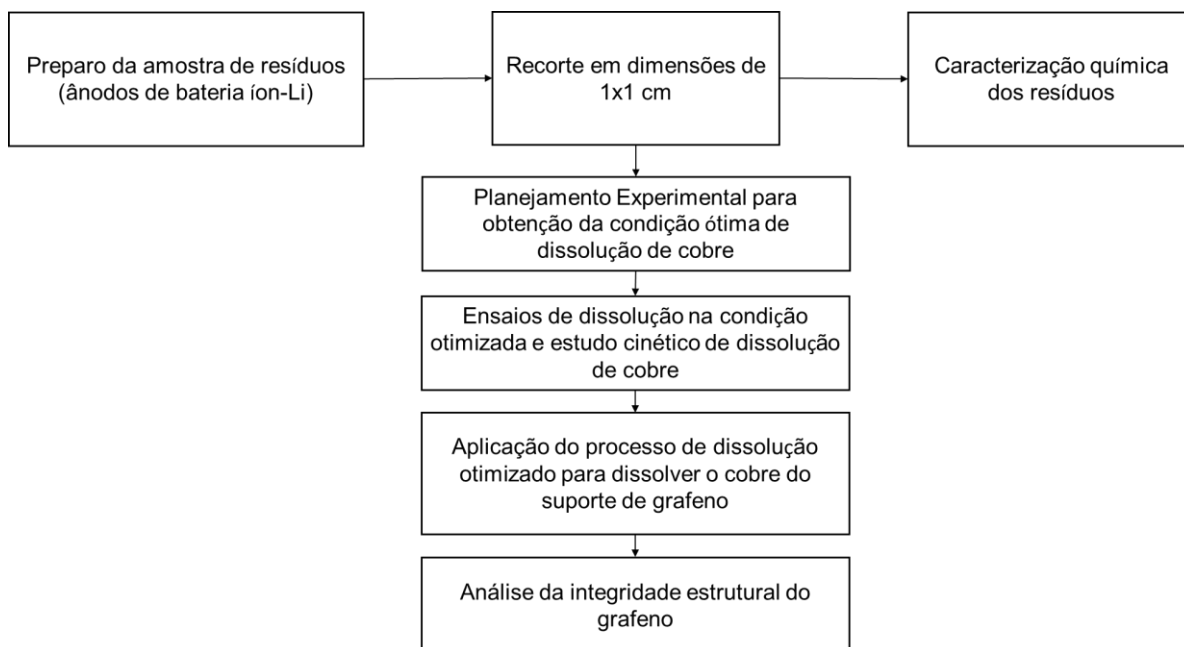


Figura 1. Fluxograma das etapas experimentais para dissolução de cobre com ácido levulínico.

2.3.1. Reagentes e materiais

Ácido acético (>99,7%), ácido ascórbico (>99%), ácido cítrico (>99,5%), ácido fórmico (>95%), ácido láctico (>85%), ácido levulínico (>97%), ácido mandélico (>99%), ácido metanossulfônico (>99,5%), ácido tartárico (>99%) e ácido nítrico, HNO_3 , (67%) foram obtidos da Sigma-Aldrich. Peróxido de hidrogênio (30%) foi obtido da Alphatec. Acetona (>99,5%) foi obtida da Vetec. Solução padrão de cobre ($9,737 \text{ mg g}^{-1}$) foi obtida da SpecSol.

2.3.2. Preparo de amostra

Os ânodos foram separados manualmente da bateria de íon-lítio. Em seguida, foi realizada a remoção do grafite presente na superfície do ânodo, com o auxílio de uma espátula de plástico e de palha de aço. Depois de remover a camada mais espessa de grafite, os ânodos foram mergulhados em água deionizada por três ciclos de 20 min totalizando 60 min em um banho de ultrassom para remover o restante do grafite adsorvido na superfície do ânodo. Em seguida, os ânodos foram secos em estufa à 60 °C durante 4h. Depois de secos, os ânodos foram recortados em dimensões de 1x1 cm.

2.3.3. Determinação da composição química do ânodo

A determinação da composição química dos ânodos foi realizada através da técnica espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). As amostras de ânodo foram dissolvidas em uma solução de HNO₃ 7,00 mol L⁻¹, na razão sólido-líquido de 1:25, temperatura de 70 °C, durante 1 h sob agitação magnética (300rpm) e refluxo. A solução resultante foi diluída apropriadamente e analisada por FAAS.

2.3.4. Estudo qualitativo da dissolução de cobre dos ânodos com ácidos orgânicos

Nove ácidos orgânicos (ácetico, ascórbico, cítrico, fórmico, láctico, levulínico, mandélico, metanossulfônico e tartárico) foram investigados para dissolução qualitativa de cobre dos ânodos de da bateria íon-Li.

Em um frasco de vidro, foi adicionado aproximadamente 0,1 g da amostra de cobre do ânodo e 2,5 mL de ácido orgânico. O meio reacional foi monitorado durante 24h, a fim de se observar algum possível indício de reação entre o ácido e o cobre. Passada as 24h, nos mesmos frascos uma quantidade de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) foi adicionada, resultando numa concentração final de 1,5 % (m/v), após adição, o sistema foi novamente monitorado.

2.3.5. Planejamento experimental

O melhor ácido selecionado da triagem foi avaliado experimentalmente e para obter a melhor eficiência de dissolução uma metodologia de superfície de resposta (RSM) foi usada alterando as condições operacionais como concentração de ácido levulínico (C_{LV}), razão sólido/líquido ($R_{S/L}$), e concentração de H_2O_2 ($C_{H_2O_2}$). A temperatura de 40 °C e o tempo de 4 h foram mantidos constantes. Enquanto a razão sólido-líquido, a concentração de ácido levulínico e a concentração de peróxido de hidrogênio variou de 1:25 a 1:100, de 0,15 a 3,80 mol L⁻¹ e de 1,00 a 4,00 % (m/v), respectivamente.

A metodologia de superfície de resposta (RSM) é uma ferramenta de design experimental robusta que usa métodos matemáticos e estatísticos para correlacionar e otimizar a função desconhecida. Em um planejamento fatorial 2^k , onde k representa o número de fatores (variáveis independentes) que podem contribuir para uma resposta y por meio de uma equação polinomial.

A Tabela 1 apresenta os níveis de cada parâmetro investigado, sendo definido a realização de 17 ensaios de dissolução para se obter a condição ótima de dissolução de cobre dos ânodos da bateria íon-Li obsoletas.

Tabela 2. Níveis codificados de variáveis independentes utilizadas na metodologia de planejamento fatorial da superfície de resposta

Variáveis independentes	Axial	Fatorial	Central	Fatorial	Axial
	-1,682	-1	0	1	1,682
X1- $R_{S/L}$	0,010	0,015	0,025	0,034	0,040
X2 – C_{LV}	0,2	0,9	2,0	3,1	3,8
X3 – $C_{H_2O_2}$	1,0	1,6	2,5	3,4	4,0

Os dados foram analisados estatisticamente considerando um nível de confiança de 95 %. A validação do modelo foi realizada com base na avaliação da falta de ajuste, no coeficiente de determinação (R^2) e no valor F obtido por meio da análise de variância (ANOVA). Essas ferramentas analíticas permitiram investigar as interações entre as variáveis e seus efeitos na eficiência de dissolução do cobre, possibilitando a identificação das condições operacionais mais favoráveis. As condições otimizadas foram posteriormente validadas experimentalmente. Todas as análises estatísticas,

bem como a geração das superfícies de resposta, foram realizadas utilizando o software Statsoft Statistica 10.0.

2.3.6. Dissolução de cobre dos ânodos de bateria íon-lítio obsoletas

Para o presente ensaio, foram utilizadas as folhas de ânodo de cobre oriundas de baterias íon-Li exauridas. As folhas foram cortadas em tamanhos de 1,0 x 1,0 cm. Inicialmente as folhas foram lavadas para remoção do grafite aderido na superfície. Posteriormente as folhas foram utilizadas *in natura* para simular a bolacha de grafeno. Em um frasco de 20 mL foi adicionado um volume de agente de dissolução respeitando a razão sólido líquido a ser estudada, juntamente com a concentração de ácido e peróxido. A temperatura e o tempo foram mantidos constantes em 40°C e 4 horas respectivamente. Após finalizado o tempo, as amostras foram filtradas e analisadas via FAAS.

2.3.7. Dissolução de cobre do suporte de grafeno

O suporte de grafeno possui uma folha de cobre com polimetilmetacrilato que é um polímero conhecido como PMMA, cuja função é manter o grafeno fixado na superfície da folha metálica, garantindo assim maior eficiência de condução do material. A dissolução do material foi feita em várias etapas. Primeiro, em um frasco de 20 mL foi adicionado um volume de agente de dissolução correspondente a 100 vezes a massa da amostra de suporte de cobre coberto com grafeno com dimensão 1x1 cm. Em seguida a amostra foi colocada cuidadosamente sobre a superfície do agente de dissolução e o sistema foi levado a 40 °C por 20 min dissolvendo completamente o cobre. Após a dissolução do cobre, o grafeno com PMMA foi coletado com um substrato de SiO/Si, sendo lavado três vezes com água deionizada. Depois disso, o substrato contendo o grafeno foi colocado em uma chapa de aquecimento durante 30 min a 180 °C para adsorção do grafeno. Então, o substrato contendo grafeno adsorvido foi colocado em banho de acetona durante 24 h para remoção do polímero que fica sobre a superfície do grafeno. O grafeno foi então analisado pela espectroscopia Raman, para verificar a integridade e funcionalidade do mesmo.

2.4. Resultados e discussões

2.4.1. Preparo da amostra caracterização química de ânodo de bateria íon-lítio

Após o processo de limpeza, foi possível observar que as folhas dos ânodos possuíam diferentes aspectos que influenciaram a eficiência de dissolução de cobre. Como pode ser observado na Figura 1A, o ânodo possui uma densa camada de grafite, que serve como coletor de corrente, e após o processo de remoção do carbono, o ânodo pode apresentar uma coloração mais vibrante, como é observado na Figura 1B e também uma coloração mais escura, como também pode ser observado na Figura 1C. Foi possível observar, na caracterização química que o aspecto escuro, é apenas uma quantidade de carbono que fica adsorvida no ânodo, devido ao processo de transferência desse coletor de grafite, para a folha de cobre.

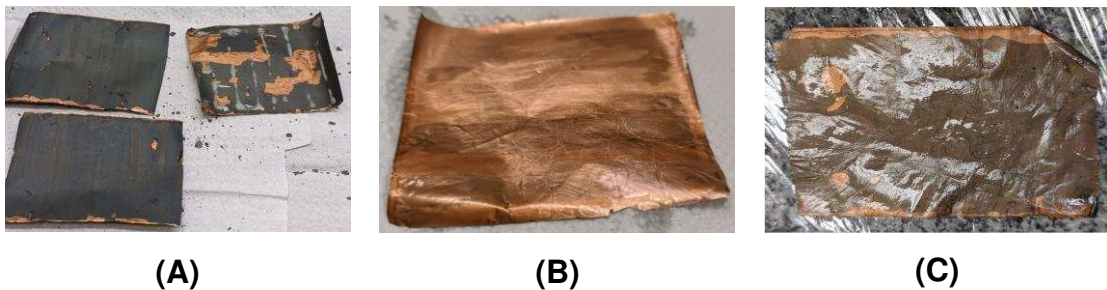


Figura 2. (A) Ânodo de cobre coberto com grafite antes do processo de remoção; (B) Ânodo de cobre após a remoção do carbono grafite com uma coloração mais vibrante (amostra de ânodo 1); (C) Ânodo de cobre após a remoção do carbono grafite com uma coloração mais escura (amostra de cobre 2).

A caracterização química da amostra foi realizada através da análise da solução resultante após dissolução da amostra com ácido nítrico $7,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados da quantificação via FAAS são mostrados na Tabela 2. A concentração média de cobre presente na amostra de ânodo 1 e 2 diferem entre si. A amostra 1 e 2 possuem 98 e 82 % (m/m) de cobre, respectivamente. Esta variação da concentração de cobre nas amostras é esperada, pois após a limpeza descrita no item 3.2 obtém-se uma mistura heterogênea. Assim, considerando a heterogeneidade da amostra de ânodos a concentração final após dissolução com HNO_3 é $(90 \pm 9) \%$ (m/m).

Tabela 2. Teor de cobre obtido nos ânodos de coloração mais vibrante (amostra de ânodo 1) e mais escura (amostra de ânodo 2)

amostra de ânodo	Concentração de cobre / % (m/m)
1	98 ± 2
2	81,6 ± 0,6

2.4.2. Estudo qualitativo da dissolução de cobre dos ânodos com ácidos orgânicos

A investigação qualitativa da interação dos diferentes ácidos orgânicos com o cobre presente na amostra de ânodo foi realizada para verificar a ocorrência de dissolução de cobre. Compostos de cobre em solução possuem coloração característica. Por isso, a cor e sua intensidade, observadas visualmente, foram os parâmetros utilizados para a escolha do ácido orgânico mais promissor para promover a dissolução de cobre do ânodo. Os ácidos investigados foram: acético, ascórbico, cítrico, fórmico, láctico, levulínico, mandélico, metanossulfônico e tartárico, pois eles apresentam baixa toxicidade, alguns são obtidos de forma natural, sendo alguns reportados na literatura como adequados para dissolução de cobalto, níquel, manganês e lítio de cátodos de baterias íon-Li (JIANG et al., 2023).

A Figura 2 apresenta as imagens dos sistemas contendo a amostra de ânodo após 24 h em contato com um dos ácidos orgânicos na ausência de peróxido de hidrogênio e na presença de H₂O₂ após 1, 3 e 24 h de contato. Utilizando o parâmetro de coloração mais intensa, pode-se concluir que os ácidos que tiveram um melhor desempenho no processo de dissolução de cobre foram os ácidos fórmico, láctico e levulínico. Então, foi realizada a dissolução do ânodo com cada um dos três últimos ácidos, a fim de avaliar quantitativamente a eficiência de dissolução. A quantificação foi realizada pela técnica de FAAS e os resultados são apresentados na Tabela 3. Para obter a massa de cobre dissolvido a equação 1 foi utilizada.

$$m_{\text{cobre dissolvido}} = \frac{C_{\text{cobre no lixiviado}} (\text{mgkg}^{-1}) \times m_{\text{lixiviado}} (\text{g})}{1000 (\text{g})} \quad (8)$$

onde $m_{\text{cobre dissolvido}}$ é a massa de cobre dissolvido no processo de dissolução, $m_{\text{cobre no lixiviado}}$ é a massa de cobre no lixiviado obtido após o processo de dissolução e $m_{\text{lixiviado}}$ é a massa de lixiviado obtida após o processo de dissolução.

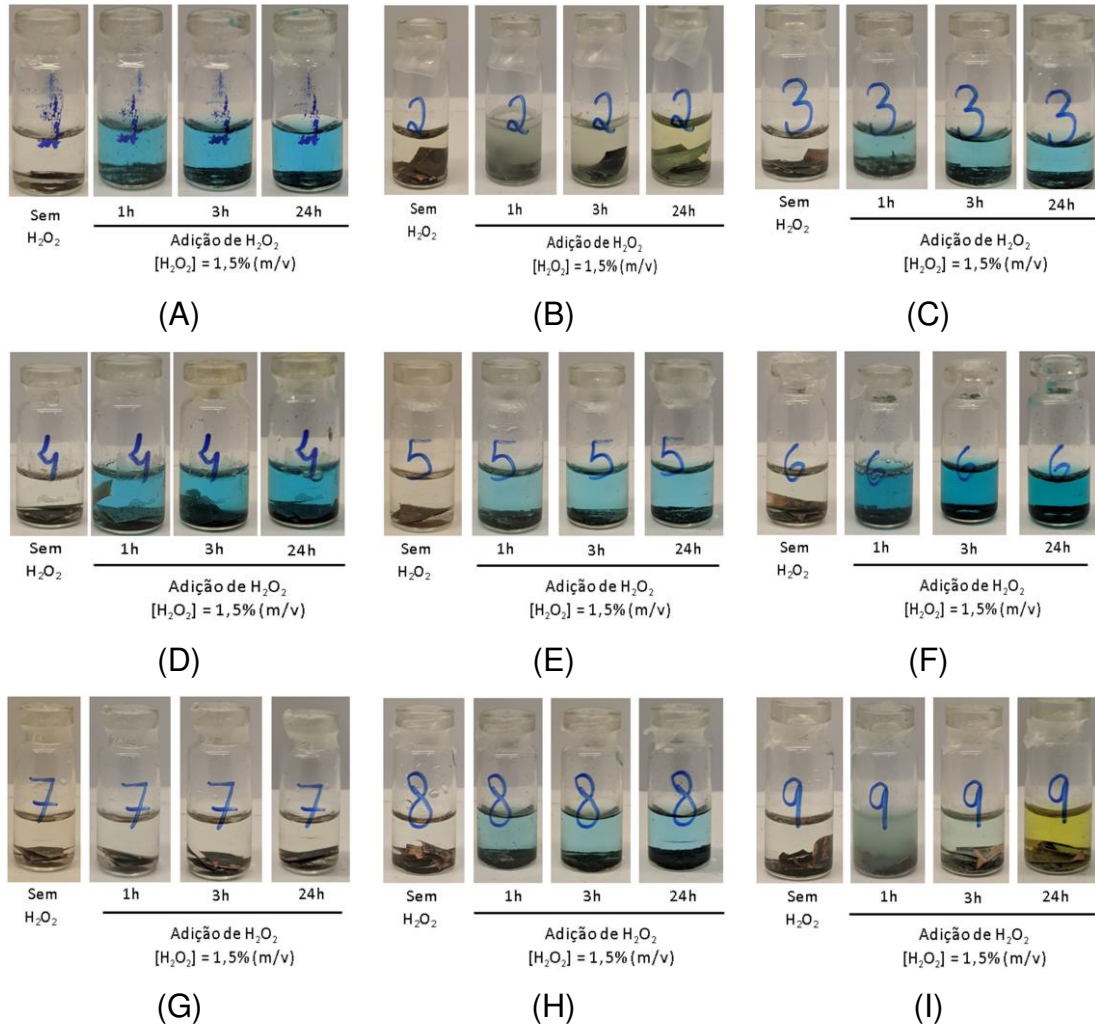


Figura 3. Imagens dos sistemas contendo a amostra do ânodo com ácido orgânico na presença e ausência de peróxido de hidrogênio. (A) ácido acético; (B) ácido ascórbico; (C) ácido cítrico; (D) ácido fórmico; (E) ácido láctico; (F) ácido levulínico; (G) ácido mandélico; (H) ácido metanossulfônico; (I) ácido tartárico. Concentração do ácido $1,00 \text{ mol L}^{-1}$; temperatura $22 \pm 3^\circ\text{C}$; razão sólido-líquido 1:25.

Tabela 3. Resultados da dissolução do ânodo de cobre utilizando diferentes ácidos orgânicos

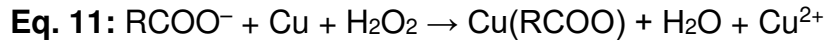
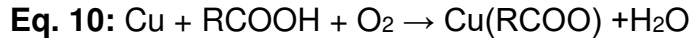
	ácido fórmico	ácido láctico	ácido levulínico
$m_{\text{ânodo}} / \text{g}$	0,4009	0,4028	0,4041
$m_{\text{cobre dissolvido}} / \text{g}$	0,0901	0,0591	0,1576
$m_{\text{lixiviado}} / \text{g}$	9,2577	8,4158	9,5892
Concentração _{cobre no lixiviado} / mg kg^{-1}	9733,63	7022,05	16435,51
%dissolução (m/m)	22,47	14,67	39,00
%eficiência	24,95	16,29	43,30

O cobre normalmente forma complexo estável com ânions orgânicos conforme constantes de formação apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Constante de formação de complexo cobre e os ânions orgânicos (LINDER, 1983; SMITH; MARTELL, 1975)

ácido	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$
acético	1,71	2,71	3,1	2,9
ascórbico	1,57			
cítrico	5,90	3,42	2,26	
fórmico	1,40	2,30	2,2	1,9
ácido láctico	2,45	4,08	4,7	
levulínico	1,70			
mandélico	2	3,5	3,9	4,2
metanossulfônico	2,8			
tartárico	2,90	8,24	4,42	

O mecanismo de dissolução do cobre pode ser atribuído a oxidação do cobre na presença de peróxido de hidrogênio com a complexação com ânion orgânico, sugerindo-se ainda que íons Cu(II) estejam no lixiviado ao fim do processo de dissolução como mostrado na equações genéricas 10 e 11 (JADHAO et al., 2023; NAGARAJAN; PANCHATCHARAM, 2023)



A eficiência de dissolução de cobre para os diferentes ácidos orgânicos foi obtida através da equação 9. A dissolução com ácido nítrico foi considerada “completa” apresentando um teor médio de cobre de $(90 \pm 9) \%$ (m/m) e as dissoluções feitas com cada ácido orgânico foi comparada à dissolução com ácido nítrico.

$$\text{eficiência de dissolução} = \frac{\text{teor de cobre}_{\text{dissolução ácido orgânico}}}{\text{teor de cobre}_{\text{dissolução ácido nítrico}}} \times 100 \quad (9)$$

onde $\text{Teor de cobre}_{\text{dissolução ácido orgânico}}$ é a massa de cobre dissolvido no processo de dissolução com ácido orgânico e $\text{Teor de cobre}_{\text{dissolução ácido nítrico}}$ é a massa de cobre encontrada na dissolução completa com ácido nítrico.

É possível observar que dos três ácidos o mais eficiente para dissolução de cobre do ânodo de baterias obsoletas foi o ácido levulínico, que evidenciou uma eficiência de dissolução de aproximadamente 43 %. Além da maior eficiência de dissolução o ácido levulínico apresenta algumas vantagens como possui um caráter verde, pois pode ser produzido em grandes quantidades a partir de fontes renováveis, como subprodutos da indústria açucareira (celulose), resíduos ricos em amido. Em 2004, o Departamento de Energia dos EUA incluiu o ácido levulínico entre os doze principais produtos químicos de bloco de construção que podem ser obtidos por conversão química ou biológica de açúcares. Muitos relatórios foram publicados para a produção de ácido levulínico a partir de fontes renováveis (PATELI et al., 2020).

2.4.3. Planejamento experimental

O planejamento RSM foi empregado para otimizar o processo de dissolução de cobre dos ânodos. A temperatura de 40 °C e o tempo de 4 h foram mantidos constantes. Enquanto a razão sólido-líquido, a concentração de ácido levulínico e a concentração de peróxido de hidrogênio variou de 1:25 a 1:100, de 0,15 a 3,80 mol L⁻¹ e de 1,00 a 4,00 % (m/v), respectivamente.

O planejamento experimental foi conduzido com uma sequência de 17 ensaios químicos no qual fixou-se a temperatura e o tempo e variou-se a concentração de

ácido levulínico, concentração de peróxido e razão sólido líquido. Os resultados dos ensaios podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados do planejamento experimental para determinação da condição ótima de dissolução

Ensaio	Razão s/L	C _{HLev} / mol L ⁻¹	C _{H₂O₂} / % (m/v)	Teor de cobre
				lixiviado do ânodo % (m/m)
1	0,02	0,9	1,6	66,68
2	0,03	0,9	1,6	43,55
3	0,02	3,1	1,6	91,86
4	0,03	3,1	1,6	56,74
5	0,02	0,9	3,4	87,57
6	0,03	0,9	3,4	84,35
7	0,02	3,1	3,4	86,90
8	0,03	3,1	3,4	88,01
9	0,01	2,0	2,5	96,50
10	0,04	2,0	2,5	72,61
11	0,03	0,2	2,5	27,83
12	0,03	3,8	2,5	91,20
13	0,03	2,0	1,0	43,50
14	0,03	2,0	4,0	94,60
15	0,03	2,0	2,5	87,77
16	0,03	2,0	2,5	83,08
17	0,03	2,0	2,5	88,43

Dessa forma, os resultados obtidos foram tratados estatisticamente e a interação entre as variáveis foram analisadas. A Figura 4 apresenta as interações entre a eficiência de dissolução que foram intuitivamente representadas pelos gráficos de superfície de resposta tridimensionais.

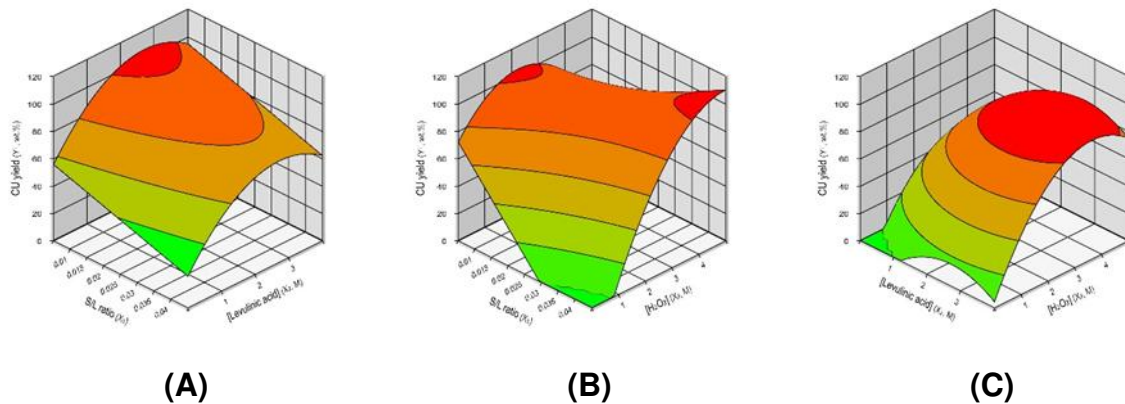


Figura 4. Gráficos de superfície da eficiência de dissolução de cobre usando ácido levulínico com os efeitos combinados: **(A)** razão S/L (g g^{-1}) e concentração de ácido (mol L^{-1}); **(B)** razão S/L (g g^{-1}) e concentração de peróxido ($\% \text{ (v/v)}$); **(C)** concentração de ácido (mol L^{-1}) e concentração de peróxido ($\% \text{ (v/v)}$).

Todas as três variáveis foram consideradas significativas. E seus efeitos estatisticamente significativos seguem a seguinte ordem: $[\text{H}_2\text{O}_2] > [\text{HLev}] > [\text{HLev}]^2 > \text{razão S/L} > \text{razão S/L} \times [\text{H}_2\text{O}_2] > [\text{H}_2\text{O}_2]^2$

Em relação a concentração de peróxido, os resultados de ANOVA mostram que ele tem influência significativa na resposta. Seu papel crucial está ligado a sua capacidade oxidante, onde a folha de cobre necessita de um agente oxidante para que possa ser dissolvida completamente. A utilização de reagentes auxiliares no processo de dissolução é muito estudada com o intuito de melhorar a eficiência de dissolução de um metal com um ácido qualquer. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um poderoso agente oxidante, com um potencial de redução de +1,78 V à temperatura ambiente em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão (OLUBAMBI; POTGIETER, 2009). Seus produtos de reação são apenas oxigênio molecular (O_2) e água (H_2O), o que o caracteriza como um oxidante eficiente, sustentável e ambientalmente amigável (HONG et al., 2012; WANG et al., 2014). Dong et al., estudaram a eficiência de recuperação de cobre de lodo de ânodo de cobre de placas solares, os autores obtiveram um aumento na eficiência de recuperação de cobre quando utilizou o peróxido como agente oxidante (DONG et al., 2020).

Em relação com a concentração de ácido, por mais significativa que a variável seja, não ocorreram mudanças na eficiência de dissolução quando se utilizou o ácido puro. Ao adicionar o agente oxidante, com o aumento da concentração de ácido

ocorreu o aumento da eficiência. Isso pode ser explicado devido as propriedades redutoras do ácido levulínico, que, em um meio onde cobre já está no seu estado reduzido, não consegue dissolver o metal sendo necessário a adição dos agentes complementares (JIANG et al., 2023).

2.4.4. Determinação da condição otimizada de dissolução

O modelo desenvolvido para dissolução de cobre foi validado comparando os resultados de eficiência de dissolução experimentais com os valores previstos após ajustes do modelo sob condições ótimas. Os resultados da condição ótima são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros da condição ótima de dissolução do ânodo de cobre em ácido levulínico

Razão s/l	C_{HLev} / mol L⁻¹	C_{H2O2} / % (m/v)	Teor de cobre esperado / teórico
1:100	3,0	3,0	100 % (m/m)

Os resultados indicaram que as eficiências de dissolução calculadas, apresentaram boa concordância com os valores experimentais obtidos em condições ótimas. As eficiências previstas pelo modelo permaneceram dentro de um desvio padrão em relação às médias dos valores experimentais, demonstrando excelente capacidade preditiva. Esses achados confirmaram que os modelos desenvolvidos a partir do delineamento experimental foram eficazes para identificar parâmetros operacionais ideais e prever a eficiência de dissolução.

2.4.5. Influência do tempo de dissolução e estudo cinético de dissolução do cobre metálico em ácido levulínico

Após o estudo e determinação da condição otimizada, foi realizado um estudo cinético com o intuito de analisar qual o mecanismo de reação é regido pelo processo de dissolução e também, para demonstrar a influência do tempo na dissolução, visando a diminuição do consumo energético. A Figura 5 apresenta a influência do tempo na eficiência de dissolução da folha de cobre com ácido levulínico. Nota-se um aumento acentuado nos primeiros 10 min de reação que alcança seu equilíbrio em torno de 15min, a análise estatística do aumento percentual apresentado na tabela 6,

apresenta os três pontos principais que ocorrem na dissolução, que são: dissolução inicial rápida, ponto crítico e estabilização. Dessa forma três diferentes regiões são obtidas no processo e o tratamento estatístico utilizado para explicar o mecanismo de dissolução foi a dissolução inicial rápida de 1 à 10 min.

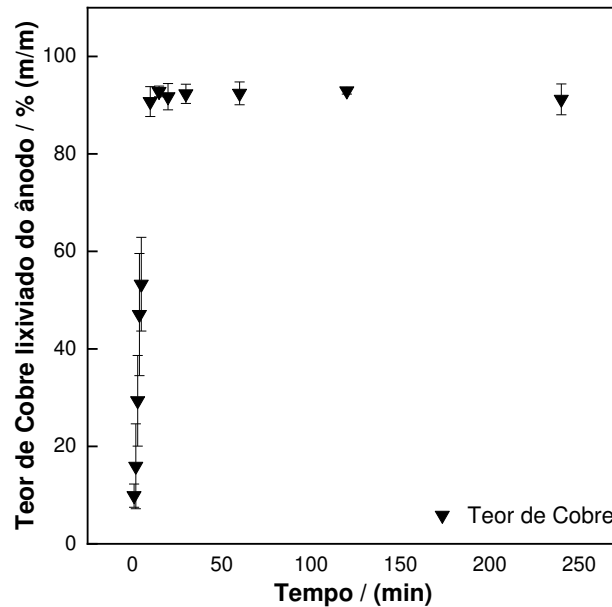


Figura 5. Influência do tempo de dissolução na eficiência de dissolução de ânodo de cobre em Ácido Levulínico.

Tabela 7. Extração Média de Cobre e Taxa de Variação

Tempo / (min)	Dissolução média / (%)	Aumento percentual / (%)
1	9,89	-
2	15,92	61,07
3	29,35	84,36
4	47,05	60,31
5	53,28	13,24
10	90,75	70,33
15	92,83	2,29
20	91,74	-1,17
30	92,34	0,65
60	92,43	0,10
120	92,94	0,55

Três pontos importantes do processo de dissolução do ânodo de cobre em ácido Levulínico, são apresentados:

Dissolução Inicial Rápida: O aumento percentual foi mais alto nos primeiros 10 minutos, indicando dissolução rápida de cobre.

Ponto Crítico: Em 15 minutos, o aumento percentual caiu para 2,29%, sugerindo uma desaceleração significativa na taxa de dissolução.

Estabilização: Após 15 minutos, o aumento percentual permaneceu abaixo de 2%.

Como mencionado anteriormente, a etapa de dissolução foi utilizada para o tratamento do ajuste cinético utilizando o modelo do núcleo não reagido que demonstra a ocorrência de diferentes fenômenos no processo de dissolução sendo eles:

difusão no filme

$$t \propto X \quad (1)$$

reação química na superfície entre o sólido e o líquido

$$t \propto 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (2)$$

difusão do líquido sobre a partícula do sólido

$$t \propto 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (3)$$

onde, X representa a conversão e é igual à % de metal lixiviado a dividir por 100 e t é o tempo de dissolução em minutos.

As curvas obtidas empregando o modelo de núcleo não reagido (Figura 6) revelam que os dados cinéticos se ajustam ao modelo de difusão do líquido sobre a partícula do sólido com ajuste de 0,99 para cobre. O controle de reação química está relacionado com a mudança do Nox do cobre (CHEN et al., 2017). Na folha do ânodo de bateria o metal está em seu estado reduzido com nox = 0, dessa forma, quando é lixiviado o metal é oxidado passando para o nox = +2. Essa mudança de estado de oxidação explica o melhor ajuste no modelo cinético estudado.

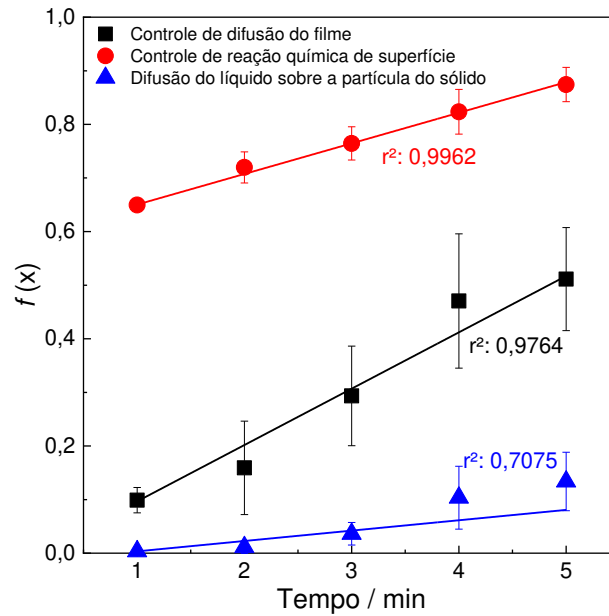
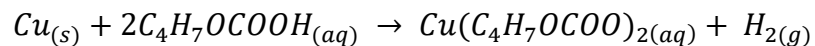


Figura 6. Modelo de núcleo não reagido para a dissolução de Cobre em função do tempo.

Dessa forma, uma reação global pode ser apresentada como ocorrendo na dissolução do ânodo com ácido levulínico:



Com isso, o produto obtido no processo de dissolução pode ser recuperado por duas vias principais, sendo elas a eletrodeposição e a produção de nanopartículas, permitindo sua reutilização em diversas aplicações futuras. A eletrodeposição, que consiste na formação de substratos densos e aderentes, geralmente compostos por metais ou ligas metálicas, utilizando uma corrente elétrica como elemento central do processo (RAGHAVENDRA; BASAVARAJAPPA; SOGALAD, 2018). (NIE et al., 2023) investigaram a produção de nanopartículas de cobre a partir de ânodos de baterias de íon-lítio, que possuem folhas de cobre revestidas em ambos os lados por uma camada de grafite. No estudo, nanopartículas de cobre foram sintetizadas com sucesso por meio da redução de íons de cobre presentes no lixiviado, utilizando dois sistemas de redução distintos: ácido ascórbico e hidrazina.

2.4.6. Dissolução da amostra real do *waffer* de cobre coberto com grafeno

Um dos métodos mais promissores para o crescimento de grafeno em larga escala é a deposição química em fase vapor usando hidrocarbonetos gasosos como fonte. O cobre é um dos substratos mais usados para a deposição do grafeno, pois apresenta uma baixa solubilidade. O substrato atua como catalisador para a decomposição do hidrocarboneto em altas temperaturas, enquanto os átomos de carbono são adsorvidos para formação do grafeno. Uma vez que o cobre é um substrato metálico, o grafeno precisa ser transferido para um substrato isolante para a produção de dispositivos eletrônicos de interesse para a indústria. Para isso, um dos processos mais comuns consistem em recobrir a superfície do grafeno/cobre usando um polímero. Normalmente, usa-se o polimetilmetacrilato (PMMA), comumente aplicado em processos de litografia por feixe de elétrons. Em seguida, o cobre é dissolvido usando um solventes como, por exemplo, persulfato de amônio, percloroato de ferro ou ácido nítrico (CARBON, 123, 402-414).

Na Figura 7 mostra-se um espectro típico de uma amostra de grafeno sobre cobre, antes do processo de transferência. É possível observar a banda G ($\sim 1584 \text{ cm}^{-1}$), típica das ligações de carbono no plano na hibridização sp^2 , e a banda 2D ($\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$), associada a um processo de espalhamento de segunda ordem intravaleis.

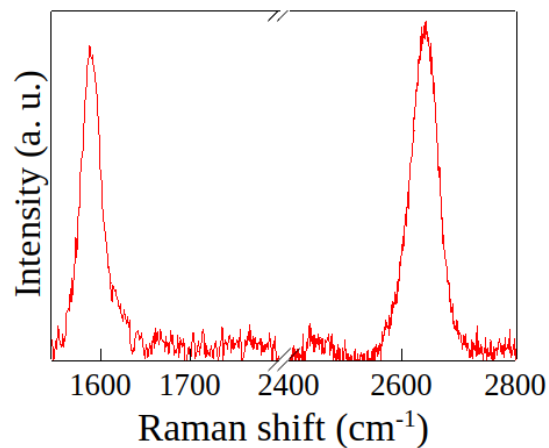


Figura 7. Espectro raman da amostra de grafeno/cobre antes do processo de dissolução do cobre.

A Figura 8 mostra uma amostra de grafeno sobre substrato de SiO_2/Si , produzida por método tradicional, usando a dissolução do cobre em solução de persulfato de amônio. Observa-se que no método de dissolução em ácido levulínico, proposto neste trabalho, o espectro possui o mesmo espectro característico do

grafeno, evidenciando a qualidade da transferência usando o ácido levulínico como dissolvente.

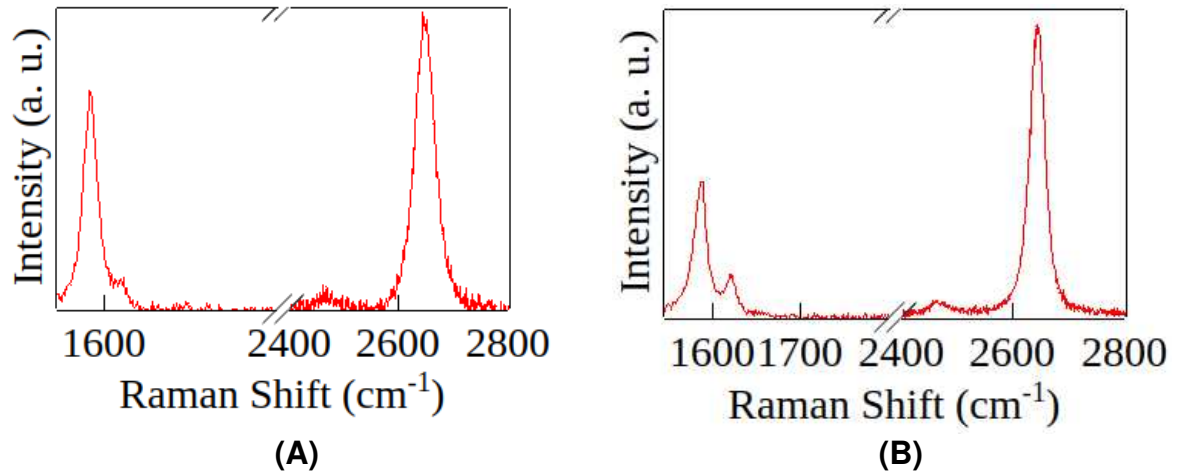


Figura 8. (A) Espectro raman de amostra de grafeno produzido pela rota tradicional utilizando persulfato de amônio. **(B)** Espectro raman de amostra de grafeno produzido pela rota verde utilizando ácido levulínico.

2.5. Conclusão

A dissolução de cobre a partir da folha do ânodo de baterias de íon-lítio utilizando ácido levulínico como lixiviante demonstrou resultados altamente promissores, o planejamento fatorial empregado mostrou excelente ajuste aos dados experimentais, validando sua aplicação na determinação de parâmetros operacionais ideais com uma eficiência de dissolução de 99% sob as condições otimizadas. Os estudos cinéticos revelaram que o processo de dissolução segue um modelo controlado por reação química de superfície, indicando que a taxa de dissolução do cobre é governada pelas interações químicas no limite do material. Além disso, a abordagem também possibilitou a dissolução de bolachas de grafeno suportadas por cobre, destacando a versatilidade do método. Esses resultados reforçam o potencial do ácido levulínico como um agente de dissolução eficiente e ambientalmente sustentável para a recuperação de metais de resíduos de baterias de íon-lítio, contribuindo para o avanço de práticas mais sustentáveis na reciclagem de materiais eletrônicos.

2.6. Referências

Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C. N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, v. 8, n. 3, p. 902–907, 1 mar. 2008.

Bhatia, H.; Dhakate, S. R.; Subhedar, K. M. Enhanced SERS signal in the hybrid substrate through electronic modulation of CVD grown single-layer graphene. *Diamond and Related Materials*, v. 150, p. 111734, dez. 2024.

Bhuyan, M. S. A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A., Hossain, S. S. Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, v. 6, n. 2, p. 65–83, 9 jun. 2016.

Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Stormer, H. L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, v. 146, n. 9–10, p. 351–355, jun. 2008.

Chen, X., Ma, H., Luo, C., Zhou, T. Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials*, v. 326, p. 77–86, mar. 2017.

Das, D.; Mukherjee, S.; Chaudhuri, M. G. Studies on leaching characteristics of electronic waste for metal recovery using inorganic and organic acids and base. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, v. 39, n. 2, p. 242–249, 22 fev. 2021.

Dong, Z., Jiang, T., Xu, B., Yang, J., Chen, Y., Li, Q., Yang, Y. Comprehensive recoveries of selenium, copper, gold, silver and lead from a copper anode slime with a clean and economical hydrometallurgical process. *Chemical Engineering Journal*, v. 393, p. 124762, ago. 2020.

Gutiérrez-Cruz, A., Ruiz-Hernández, A. R., Vega-Clemente, J. F., Luna-Gazcón, D. G., Campos-Delgado, J. A review of top-down and bottom-up synthesis methods for the

production of graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Materials Science*, v. 57, n. 31, p. 14543–14578, 6 ago. 2022.

Hong, J., Yuan, N., Wang, Y., Qi, S. Efficient degradation of Rhodamine B in microwave-H₂O₂ system at alkaline pH. *Chemical Engineering Journal*, v. 191, p. 364–368, maio 2012.

Jadhao, P. R., Mishra, S., Singh, A., Pant, K. K., Nigam, K. D. P. A sustainable route for the recovery of metals from waste printed circuit boards using methanesulfonic acid. *Journal of Environmental Management*, v. 335, p. 117581, jun. 2023.

Jiang, T., Shi, Q., Wei, Z., Shah, K., Efstathiadis, H., Meng, X., Liang, Y. Leaching of valuable metals from cathode active materials in spent lithium-ion batteries by levulinic acid and biological approaches. *Heliyon*, v. 9, n. 5, p. e15788, maio 2023.

Krivenko, A. G., Komarova, N. S., Kostanovskiy, I. A., Stolyarov, D., Shul'ga, Y. M., Savilov, S. V., Ni, J. Features of electrochemical behavior of graphene films on metal foams. *Materials Technology*, v. 38, n. 1, 31 dez. 2023.

LINDER, P. Formation constants for the complexes of levulinate and acetate with manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) and hydrogen ions. *Talanta*, v. 30, n. 4, p. 295–298, abr. 1983.

Rivera, R. M., Zante, G., Hartley, J. M., Ryder, K. S., Abbott, A. P. Catalytic dissolution of metals from printed circuit boards using a calcium chloride–based deep eutectic solvent. *Green Chemistry*, v. 24, n. 7, p. 3023–3034, 2022.

Mohanty, C. K., Behera, S. S., Tripathy, S. K., Parhi, P. K. Extensive investigation on extraction and leaching kinetics study of Cu and Cr from spent catalyst using acetic acid. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, n. 39, p. 90195–90208, 11 mar. 2023.

Morozov, S. V., Novoselov, K. S., Katsnelson, M. I., Schedin, F., Elias, D. C., Jaszczak,

J. A., Geim, A. K. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Physical Review Letters*, v. 100, n. 1, p. 016602, 7 jan. 2008.

Moser, J.; Barreiro, A.; Bachtold, A. Current-induced cleaning of graphene. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 16, 15 out. 2007.

Nagarajan, N.; Panchatcharam, P. Cost-effective and eco-friendly copper recovery from waste printed circuit boards using organic chemical leaching. *Heliyon*, v. 9, n. 3, p. e13806, mar. 2023.

Nie, C. C., Li, X. G., Shi, S. X., Wang, Y. S., Lyu, X. J., Li, G. Y., Wang, Z. Eco-friendly strategy for advanced recycling waste copper from spent lithium-ion batteries: Preparation of micro-nano copper powder. *Separation and Purification Technology*, v. 322, p. 124277, out. 2023.

Olubambi, P. A.; Potgieter, J. H. Investigations on the mechanisms of sulfuric acid leaching of chalcopyrite in the presence of hydrogen peroxide. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v. 30, n. 4, p. 327–345, 23 set. 2009.

Pateli, I. M., Abbott, A. P., Binnemans, K., Rodriguez, N. R. Recovery of yttrium and europium from spent fluorescent lamps using pure levulinic acid and the deep eutectic solvent levulinic acid–choline chloride. *RSC Advances*, v. 10, n. 48, p. 28879–28890, 2020.

Pinho, S. C.; Ferraz, C. A.; Almeida, M. F. Copper Recovery from Printed Circuit Boards Using Ammonia–Ammonium Sulphate System: A Sustainable Approach. *Waste and Biomass Valorization*, v. 14, n. 5, p. 1683–1691, 15 maio 2023.

Raghavendra, C. R.; Basavarajappa, S.; Sogalad, I. Electrodeposition of Ni-nano composite coatings: a review. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, v. 48, n. 12, p. 583–598, 2 dez. 2018.

Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Kong, J. Large Area, Few-

Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, v. 9, n. 1, p. 30–35, 14 jan. 2009.

Rezaei, M., Nekahi, A., MR, A. K., Nizami, A., Li, X., Deng, S., Zaghbi, K. A review of lithium-ion battery recycling for enabling a circular economy. *Journal of Power Sources*, v. 630, p. 236157, fev. 2025.

Smith, R. M.; Martell, A. E. *Critical Stability Constants*. Boston, MA: Springer US, 1975.

Suiyi, Z., Xin, L., Minglin, Z., Yingzi, L., Siwen, L., Kaung, H. O., Yu, C. Hydrometallurgy recycling of heavy metals from electroplating sludge: Recent development and challenge. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 214, p. 269–280, fev. 2025.

Topçu, M. A.; Kalem, V.; Rüşen, A. Processing of anode slime with deep eutectic solvents as a green leachant. *Hydrometallurgy*, v. 205, p. 105732, nov. 2021.

Wang, L., Yuan, X., Zhong, H., Wang, H., Wu, Z., Chen, X., Zeng, G. Release behavior of heavy metals during treatment of dredged sediment by microwave-assisted hydrogen peroxide oxidation. *Chemical Engineering Journal*, v. 258, p. 334–340, dez. 2014.

Wang, M., Yang, E. H., Vajtai, R., Kono, J., Ajayan, P. M. Effects of etchants in the transfer of chemical vapor deposited graphene. *Journal of Applied Physics*, v. 123, n. 19, 21 maio 2018.

Wu, H., Yu, N., Yuan, Y., Wang, S. SnO₂/GO co-supported transfer of CVD graphene for high-performance ammonia detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 427, p. 137157, 2025.

Zhu, X.; Li, W.; Guan, X. Kinetics of titanium leaching with citric acid in sulfuric acid from red mud. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 25, n. 9, p. 3139–3145, set. 2015.

Conclusão geral

Um método de soluções inovadoras e sustentáveis para o reaproveitamento de resíduos provenientes de baterias de íons de lítio (LIBs) e de suportes de grafeno foi proposto, enfrentando desafios ambientais e tecnológicos associados ao descarte inadequado desses materiais. O estudo demonstrou, por meio de processos hidrometalúrgicos e do uso de ácidos orgânicos, a viabilidade de recuperar cobre de alta pureza e de separar grafeno sem comprometer sua integridade estrutural e funcional. A aplicação de sulfato de cobre (CuSO_4) como substrato para espectroscopia Raman aprimorada (SERS) destaca o potencial de agregação de valor aos resíduos reciclados. Além disso, a preservação das propriedades do grafeno reciclado viabiliza sua aplicação em sensores elétricos e outros dispositivos tecnológicos. A metodologia desenvolvida apresenta vantagens significativas, como alta eficiência de recuperação, menor impacto ambiental e possibilidade de implementação em escala industrial. Assim, o trabalho contribui para a promoção de uma economia circular, alinhando-se aos princípios de sustentabilidade e inovação tecnológica. Ele reforça a importância de processos ambientalmente responsáveis no enfrentamento de questões globais relacionadas à gestão de resíduos eletrônicos e à recuperação de materiais críticos, abrindo caminhos para novas pesquisas e aplicações em diferentes setores da indústria.