UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

Processos hidrometalúrgicos para a recuperação de cobre e cobalto a partir de fontes primária e secundária utilizando solvente eutético e ácido orgânico

Ueslei Giori Favero
Doctor Scientiae

VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025

UESLEI GIORI FAVERO

Processos hidrometalúrgicos para a recuperação de cobre e cobalto a partir de fontes primária e secundária utilizando solvente eutético e ácido orgânico

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

Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol

Coorientador: Tiago Almeida Silva

VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025

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

T
F273p
2025

Favero, Ueslei Giori, 1997-
Processos hidrometalúrgicos para a recuperação de cobre e cobalto a partir de fontes primária e secundária utilizando solvente eutético e ácido orgânico / Ueslei Giori Favero. – Viçosa, MG, 2025.
1 tese eletrônica (173 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.
Orientador: Maria do Carmo Hespanhol.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, 2025.
Inclui bibliografia.
DOI: https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2026.004
Modo de acesso: World Wide Web.

1. Hidrometalurgia. 2. Minérios. 3. Resíduos. 4. Solventes. 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. 669.0283

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB-6/2552

UESLEI GIORI FAVERO

Processos hidrometalúrgicos para a recuperação de cobre e cobalto a partir de fontes primária e secundária utilizando solvente eutético e ácido orgânico

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

APROVADA: 31 de outubro de 2025.

Assentimento:

_____

Ueslei Giori Favero
Autor

_____

Maria do Carmo Hespanhol
Orientadora

Essa tese foi assinada digitalmente pelo autor em 29/01/2026 às 17:02:54 e pela orientadora em 29/01/2026 às 17:19:53. 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 **RQQL.UMH8.7LSJ** e clique no botão 'Validar documento'.

A minha família e amigos, a vocês dedico este trabalho...

AGRADECIMENTOS

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

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico/Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (CNPq/INCTAA 465768/2014-8), ao CNPq (306329/2017-4; 407799/2022-2) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (APQ-01134-23, RED-00161-23) pelo auxílio financeiro.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES 88887.677382/2022-00) pela bolsa de doutorado.

À Professora Dra. Maria do Carmo Hespanhol, que durante todo o processo dedicou seu tempo para me orientar e com muita paciência e entusiasmo me ensinou e me mostrou com excelência como ser professor, me motivando a nunca desistir do meu sonho.

Ao Prof. Tiago Almeida Silva pela coorientação e parceria durante este trabalho.

Aos professores que aceitaram o convite para participar desta defesa.

Aos meus pais, Sérgio e Gerusa, pela confiança, amor e carinho que me motivaram a sempre alcançar meus sonhos.

Aos meus irmãos Uilei e Uêneo, por sempre acreditarem que eu chegaria até aqui, me apoiando e me ouvindo nas horas difíceis.

Ao meu parceiro e companheiro Alex, que desde o início esteve presente em todos os momentos da minha jornada, me apoiando e incentivando a cada vez ir mais longe.

Aos meus amigos, Diego e Matheus, por torcerem pelo meu sucesso e tornar a caminhada ainda mais fácil.

Aos meus professores da graduação Luciene e Demetrius, que desde o início me mostraram e incentivaram na carreira científica, se hoje cheguei até aqui, agradeço a vocês por me motivarem e acreditarem em mim lá atrás.

Aos alunos de Iniciação Científica Ana Carolina, Anelise, Lunna e Ygor que me ajudaram e mostraram o quanto é importante compartilhar conhecimento e parceria.

Aos meus colegas do GAES 2022-2025 (Alana, Brenda, Gabriel E., Gabriel U., Gabrielly, Júlia, Kaíque, Léo, Luan, Thaís) pela parceria e bons

momentos.
Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, o meu sincero agradecimento.

“Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre.” (Paulo Freire)

RESUMO

FAVERO, Ueslei Giori, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2025. **Processos hidrometalúrgicos para a recuperação de cobre e cobalto a partir de fontes primária e secundária utilizando solvente eutético e ácido orgânico**. Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol. Coorientador: Tiago Almeida Silva.

A recuperação de metais de fontes primárias e secundárias é ainda um desafio para o ramo da metalurgia, pois, depende muito das características da matéria-prima para se obter produtos altamente puros com baixo valor econômico e alta preservação ambiental. A utilização de solventes eutéticos hidrofílicos (EShif) e ácidos orgânicos vem ganhando espaço na recuperação de metais tanto de fontes primárias, quanto secundárias. Em fontes primárias, como a calcopirita, a utilização de EShif a base de cloreto de colina (ChCl) e ácido metanossulfônico (MSA) proporcionou uma lixiviação de 70 % de cobre, que posteriormente foi recuperado eletroquimicamente utilizando o próprio EShif como solução eletrolítica, sendo recuperado 99 % de cobre com 100 % de pureza, além de possibilitar a reutilização do solvente por mais 2 ciclos. Quando o mesmo EShif foi empregado na recuperação de cobalto de resíduos, os resultados mostram promissores, onde 80 % do cobalto é lixiviado de baterias íon-Li utilizando o EShif ChCl:MSA. Acoplado a esse sistema, utilizou um ES hidrofóbico (EShof), para separar o cobalto dos demais metais, utilizando óxido de trioctilfosfina (TOPO) e ácido decanoico (DA) como EShof, 97 % do cobalto foi extraído em apenas duas etapas de extração, que possibilitou também a reutilização do EShof por 4 ciclos. A recuperação do cobalto se deu por via eletroquímica, depositando, em um eletrodo de INOX, Co com 75 % de pureza; os 100 % podem ser alcançados modulando o potencial aplicado para eletrodepositar os contaminantes antes do cobalto e separar os metais eletroquimicamente. Utilizando as propriedades eletroquímicas do cobalto, uma rota de recuperação do metal foi proposta com ácido fórmico (HFor) e folha do ânodo do resíduo (Cu0), onde, aproveita-se o próprio resíduo para melhorar a eficiência de lixiviação do sistema. A utilização da folha de cobre possibilitou lixiviar 88 % de cobalto sem afetar a eficiência de lixiviação dos demais metais, indicando que o cobre pode ser utilizado como agente redutor no processo de recuperação de cobalto. A utilização de cobre na recuperação de cobalto acarreta a introdução de mais um metal no meio da solução que pode dificultar a separação e recuperação dos mesmos, por isso, foi proposta uma rota de recuperação de metais utilizando EShof a base de Timol (THY) e DA em contato com HFor, e, posteriormente, a separação eletroquímica dos metais. O sistema de

extração, possibilitou separar 70 % de cobre com 94 % de pureza, que posteriormente foi eletrodepositado utilizando citrato de sódio como solução eletrolítica. O cobalto e cobre remanescentes, por sua vez, foram eletrodepositados sequencialmente, com a aplicação de um potencial de -1,0 V para cobre e – 2,0 V para cobalto, possibilitando a recuperação de 100 % dos metais com 99 % de pureza, indicando que, independentemente da adição do cobre como redutor, a rota de recuperação dos metais é eficiente, ambientalmente amigável e de baixo custo uma vez que utiliza o próprio resíduo para recuperar metais valiosos. Todas as rotas propostas no presente estudos são eficientes e ambientalmente seguras para a recuperação de metais tanto de minérios, quanto de resíduos.

Palavras-chave: hidrometalurgia; minérios; resíduos; solventes alternativos

ABSTRACT

FAVERO, Ueslei Giori, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2025. **Hydrometallurgical processes for the recovery of copper and cobalt from primary and secondary sources using eutectic solvent and organic acid**. Adviser: Maria do Carmo Hespanhol. Co-adviser: Tiago Almeida Silva.

The recovery of metals from primary and secondary sources remains a challenge for the metallurgy sector, as it is highly dependent on the raw material characteristics to obtain high-purity products with favorable economic value and high environmental preservation. The utilization of eutectic solvents (EShif) and organic acids has gained attention in the recovery of metals from both primary and secondary sources. In primary sources, such as chalcopyrite, the use of choline chloride (ChCl)- and methanesulfonic acid (MSA)-based EShif allowed a 70 % copper leaching, which was subsequently electrochemically recovered using the EShif itself as the electrolyte solution, yielding 99 % pure copper and enabling the reuse of the solvent for two additional cycles. When the same EShif is employed in the recovery of cobalt from waste, the results are promising, with 80 % of the cobalt being leached from spent Li-ion batteries using the ChCl:MSA EShif. Coupled with this system, a hydrophobic eutectic solvent (EShof) was utilized to separate cobalt from other metals. Using trioctylphosphine oxide (TOPO) and decanoic acid (DA) as the EShof, 97 % of the cobalt was extracted in just two extraction steps, which also allowed the reuse of the EShof for 4 cycles. The cobalt recovery was performed electrochemically, depositing Co on a stainless steel (SS) electrode with 75 % purity. 100 % purity can be achieved by modulating the applied potential to electrodeposit the contaminants before the cobalt and separate the metals electrochemically. Utilizing the electrochemical properties of cobalt, a metal recovery route was proposed with formic acid (HFor) and the anode foil of the waste (Cu0), which takes advantage of the waste itself to improve the system's leaching efficiency. The use of copper foil enabled the leaching of 88 % of cobalt without affecting the leaching efficiency of the other metals, indicating that copper can be used as a reducing agent in the cobalt recovery process. The use of copper in cobalt recovery introduces another metal into the solution, which may complicate the separation and recovery process. Therefore, a metal recovery route was proposed utilizing an EShof based on Thymol (THY) and DA in contact with HFor, followed by the electrochemical separation of the metals. This extraction system allowed the separation of 70 % of copper with 94 % purity, which was subsequently electrodeposited using sodium citrate as the electrolyte solution. The remaining cobalt and copper were then

sequentially electrodeposited by applying a potential for copper and for cobalt, enabling the recovery of 100 % of the metals with 99 % purity. This indicates that, regardless of the addition of copper as a reducing agent, the proposed metal recovery route is efficient, environmentally friendly, and low-cost, as it utilizes the waste itself to recover valuable metals. All routes proposed in the present studies are efficient and environmentally safe for the recovery of metals from both ores and waste.

Keywords: hydrometallurgy; ores; waste; alternative solvents

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1. Influência do teor de água na lixiviação de cobre.....40
Figura 2.2. Influência da razão sólido-líquido no processo de lixiviação de cobre.....41
Figura 2.3. Influência do solvente no processo de dissolução de cobre.....43
Figura 2.4. Ajustes lineares dos modelos cinéticos.....45
Figura 2.5. (A) DRX obtido para o concentrado de minério e **(B)** para o resíduo do minério de calcopirita após 180 min de contato com o ES_{hif}.....46
Figura 2.6. Voltamogramas cíclicos obtidos para o ES e para o lixiviado de calcopirita em ES ChCl:MSA a 50 °C 47
Figura 2.7. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o lixiviado em ES_{hif} ChCl:MSA em diferentes velocidades de varredura a 50 °C. (B) Gráficos de I_{pa} *vs.* $v^{1/2}$ e I_{pc} *vs.* $v^{1/2}$.....48
Figura 2.8. (A) Cronoamperograma do lixiviado após 30 min em potencial de – 0,90 V, **(B)** Eficiência de eletrodeposição em função do tempo utilizando a placa de INOX de 4,50 cm², **(C)** Voltamograma cíclico antes e após eletrodeposição de cobre utilizando ES_{hif} como solução eletrolítica.....49
Figura 2.9. (A) Foto da placa de INOX após eletrodeposição de cobre, **(B)** Espectro EDS e análise semiquantitativa do sólido depositado no substrato da chapa de aço inoxidável, **(C)** substrato de aço inoxidável antes da eletrodeposição, **(D)** material eletrodepositado na superfície de aço inoxidável, **(E)** MEV do sólido desprendido durante o processo de eletrodeposição.....51
Figura 3.1. Padrão de difração de raios X (DRX) de pó calcinado.....66
Figura 3.2. Espectros de FTIR dos percussores e do (A) ES_{hif} e (B) ES_{hof}.....68
Figura 3.3. Influência sobre a eficiência de lixiviação (%EF) do tipo de ES (A); do teor de água no ES (B); da razão sólido/líquido (C); da temperatura (D).....69
Figura 3.4. Efeito do tempo de lixiviação sobre a eficiência de lixiviação (%EF) dos metais do pó catódico utilizando ES_{hif} 1ChCl:2MSA (B) Espectro na região do UV-Visível do lixiviado obtido.....72
Figura 3.5. Modelo de núcleo de encolhimento para lixiviação de cobalto em função do tempo.....74
Figura 3.6. Coeficiente de distribuição (D_M) obtido na extração dos metais do lixiviado utilizando o ES_{hof} TOPO:DA e TOPO:THY.....75
Figura 3.7. Influência das etapas de extração (A) no coeficiente de distribuição dos metais de resíduos de baterias de íons de lítio e (B) no fator de separação Co^{2+}/M usando ES_{hof}.....77

Figura 3.8. Eficiência de extração após contato de ES_{hof} com água e sais de sódio.....79
Figura 3.9. Eficiência de extração (%E) dos metais cobalto, níquel, manganês e lítio utilizando a P_{hfob} composta por TOPO e DA, ao longo de quatro ciclos consecutivos de reutilização. Condições operacionais: proporção (A/O) de 1:1, tempo de contato de 30 min, temperatura de 25 °C.....80
Figura 3.10. Espectros de FTIR da P_{hfob} composta por TOPO e DA, obtidos antes do uso (preto) e após 4 ciclos consecutivos de extração de metais.....81
Figura 3.11. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para a fase de decapagem em diferentes taxas de varredura (10 – 100 mV s^{-1}) a 25°C. **(B)** Parcelas de Ipa vs. $v^{1/2}$ e Ipc vs. $v^{1/2}$ obtidas para os respectivos picos.....83
Figura 3.12. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do substrato de aço inoxidável com ampliação de 500x e espectros EDS dos materiais: **(A)** e **(B)** obtidas após eletrodeposição a um potencial de −0,70 V por 180 min, e **(C)** e **(D)** obtidas a um potencial de −0,90 V por 180 min.....84
Figura 4.1. Gráfico de Pareto dos efeitos estimados dos fatores e interações no modelo fatorial 2^3 para a eficiência de lixiviação de cobalto. As barras destacam os efeitos mais influentes, sendo a linha tracejada o limite de significância estatística ao nível de 95 % de confiança.....104
Figura 4.2. Efeito da interação dos parâmetros experimentais sobre a eficiência de lixiviação de cobalto: (A) tempo e razão Co:Cu, (B) razão Co:Cu e concentração do ácido fórmico e (C) tempo e concentração do ácido fórmico. T = 85 °C, razão S/L = 0,02 g g^{-1}.....105
Figura 4.3. Gráfico de dispersão entre os valores de eficiência de lixiviação de cobalto preditos pelo modelo estatístico e os valores experimentais obtidos. A linha de identidade (y = x) indica o ajuste ideal.....106
Figura 4.4. Gráfico de Pareto dos efeitos estimados dos fatores e interações no modelo fatorial 2^3 para a eficiência de lixiviação de (A) níquel e (B) manganês. As barras destacam os efeitos mais influentes, sendo a linha tracejada o limite de significância estatística ao nível de 95 % de confiança.....109
Figura 4.5. Superfície de resposta tridimensional mostrando o efeito combinado do tempo e da concentração de ácido fórmico mantendo-se a razão Co:Cu constante sobre a eficiência de lixiviação de: (A) níquel e (B) manganês.T = 85 °C, razão S/L = 0,02 g g^{-1}.....110
Figura 4.6. Gráfico de dispersão entre a eficiência de lixiviação de níquel (A) e manganês (B) preditas pelo modelo estatístico e experimentais obtidas. A linha de identidade (y = x) indica o ajuste ideal.....111

Figura 4.7. Gráfico de Pareto dos efeitos estimados dos fatores e interações no modelo fatorial 2^3 para a eficiência de lixiviação de (A) lítio e (B) alumínio. As barras destacam os efeitos mais influentes, sendo a linha tracejada o limite de significância estatística ao nível de 95 % de confiança.....114
Figura 4.8. Efeito da interação dos parâmetros experimentais sobre a eficiência de lixiviação para lítio e alumínio, respectivamente, (A,D) tempo e razão Co:Cu, (B,E) razão Co:Cu e concentração do ácido fórmico e (C,F) tempo e concentração do ácido fórmico. T = 85 °C, razão S/L = 0,02 g g^{-1}.....116
Figura 4.9. Gráfico de dispersão entre os valores de eficiência de lixiviação de (A) lítio e (B) alumínio preditos pelo modelo estatístico e os valores experimentais observados. A linha de identidade (y = x) indica o ajuste ideal.....118
Figura 4.10. Perfil cinético de lixiviação dos metais Co, Ni, Mn, Li e Al a partir dos resíduos de pó do cátodo das baterias de íon-lítio utilizando cobre metálico e ácido fórmico como meio lixiviante, em função do tempo. (A) 55 °C, (B) 70 °C e (C) 85 °C.....120
Figura 4.11. Coeficiente de determinação dos modelos cinéticos para temperatura de: (A) 55 °C, (B) 70 °C e (C) 85 °C.....124
Figura 4.12. Gráfico de 1/T *vs.* lnK com o respectivo valor de energia de ativação para (A) Cobalto, (B) Níquel, (C) Manganês, (D) Lítio e (E) Alumínio.....125
Figura 5.1. (A) Esquema do sistema bifásico, (B) fase aquosa (WP), (C) e fase eutética hidrofóbica.....143
Figura 5.2. Influência da velocidade de varredura para o $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,001 M em (A) ácido fórmico e (B) ácido acético 0,50 mol kg^{-1}. Gráficos de Ipa vs. $v^{1/2}$ e Ipc vs. $v^{1/2}$ obtidos para o $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,001 M em (C) ácido fórmico e (D) ácido acético 0,50 mol kg^{-1}.....145
Figura 5.3. Voltamogramas cíclicos comparativos obtidos em fase de ácido acético e fórmico.....146
Figura 5.4. Fotografias dos sistemas bifásicos formados por cobalto e cobre durante extração individual.....148
Figura 5.5. Voltamogramas cíclicos obtidos para (A) CoFor e WP_{Co} e (B) CuFor e WP_{Cu}.....149
Figura 5.6. Fotografias dos sistemas bifásicos formados por cobalto e cobre (A) antes da extração e (B) após extração simultânea dos metais utilizando ES_{hof} composto por THY e DA.....151
Figura 5.7. Voltamogramas cíclicos das soluções individuais de CuFor, e CoFor, comparados com a WP_{Cu+Co} após contato com ES_{hof}.....152
Figura 5.8. Fotografias representativas dos sistemas bifásicos após o processo de re-extração

do cobre da fase eutética timol:ácido decanóico.....153
Figura 5.9. (A) Eficiência de eletrodeposição (% ED) de cobre e cobalto em função do tempo, **(B)** Voltamogramas cíclicos da fase aquosa em diferentes estágios do processo **(C)** MEV do depósito de cobre após 30 min de eletrodeposição em -1,0 V **(D)** MEV do depósito de cobalto após aplicação de -2,0 V; (E) e (F) São os espectros de energia dispersiva (EDS) do deposito de cobre e cobalto respectivamente. 156
Figura 5.10. Eficiência de eletrodeposição do cobre (% ED_Cu) a partir de solução contendo 0,75 mol·L^{-1} de citrato de sódio (NaCit), em função do tempo de aplicação de potencial constante de –1,50 V vs Ag/AgCl.....158
Figura 5.11. Voltamogramas cíclicos registrados em solução de citrato de sódio 0,75 mol·L^{-1} contendo íons Cu^{2+}, antes e após a eletrodeposição de cobre.....159

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Equações dos modelos cinéticos avaliados.....38

Tabela 2.2. Ajustes lineares dos modelos cinéticos estudados neste trabalho.....44

Tabela 3.1. Linhas espectrais utilizadas para a determinação dos metais nas condições instrumentais.....66

Tabela 3.2. Quantidade de metal encontrada no pó catódico pela dissolução com água régia...67

Tabela 4.1. Teor dos metais na amostra de pó de cátodo de LIBs.....99

Tabela 4.2. Níveis codificados de variáveis independentes usadas no planejamento fatorial da metodologia de superfície de resposta.....101

Tabela 4.3. Planejamento fatorial 2^3 com níveis codificados e variáveis reais.....101

Tabela 4.4. Coeficiente estimado, erro padrão, $t_{calculado}$ e p-valores para o modelo de regressão ajustado à $\%L_{Co}$.....102

Tabela 4.5. Análise de variância dos resultados experimentais para o modelo de regressão ajustado.....103

Tabela 4.6. Coeficiente estimado, erro padrão, $t_{calculado}$ e p-valor para o modelo de regressão ajustado à $\%L_{Ni}$ e $\%L_{Mn}$.....107

Tabela 4.7. Análise de variância dos resultados experimentais para o modelo de regressão ajustado para níquel e manganês.....108

Tabela 4.8. Coeficiente estimado, erro padrão, $t_{calculado}$ e p-valores para o modelo de regressão ajustado à à $\%L_{Li}$ e $\%L_{Al}$.....112

Tabela 4.9. Análise de variância dos resultados experimentais para o modelo de regressão ajustado para lítio e alumínio.....113

Tabela 4.10. Eficiência de lixiviação dos metais previsto pelo modelo e obtida experimentalmente nas condições otimizadas.....119

Tabela 4.11. Equações dos modelos cinéticos estudados neste trabalho.....123

Tabela 4.12. Utilização de agentes redutores para a recuperação de metais de resíduos 127

Tabela 5.1. Parâmetros eletroquímicos obtidos para $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,001 M.....146

Tabela. 5.2. Influência da concentração de citrato de sódio na re-extração de cobre.....154

SUMÁRIO

Capítulo 1. Introdução 19
1.1. Demanda e utilização de cobalto e cobre 19
1.2. Fontes de cobalto e cobre 20
1.2.1. Fontes primárias: minério de cobre 20
1.2.2. Fontes secundárias: baterias íon-lítio 21
1.3. Processos de recuperação de cobalto e cobre de fontes primárias ou secundárias 21
1.3.1. Processos pirometalúrgicos: 21
1.3.1.1. Obtenção de cobre oriundo da Calcopirita: 21
1.3.1.2. Recuperação de metais de LIB: 22
1.4. Processo hidrometalúrgico: lixiviação ácida, separação e purificação 23
1.4.1. Lixivantes mais seguros para a lixiviação: ácidos orgânicos 24
1.4.2. Solventes eutéticos (ES) em hidrometalurgia: 25
1.5. Extração líquido-líquido com solvente eutético hidrofóbico 26
1.6. Recuperação eletroquímica: eletrodeposição de cobalto e cobre 26
1.7. Referências bibliográficas 28
Capítulo 2. Extração de cobre de fonte primária: Solvente eutético como meio para lixiviação de cobre e eletrodeposição *in situ* a partir de concentrado de calcopirita 33
2.1. Introdução 33
2.2. Objetivo Geral 35
2.2.1. Objetivos específicos 35
2.2. Experimental 36
2.2.1. Reagentes 36
2.2.2. Preparo do ES_{hif} 36
2.2.3. Caracterização do concentrado de calcopirita 36
2.2.4. Dissolução do concentrado de calcopirita 37
2.2.5. Cinética de dissolução 37
2.2.6. Ensaios eletroquímicos 38
2.2.6.1. Viabilidade do uso do ES_{hif} como eletrólito suporte 38
2.2.6.2. Eletrodeposição do cobre 39
2.3. Resultados e Discussão 39
2.3.1. Caracterização do concentrado de calcopirita 39
2.3.2. Dissolução do concentrado de calcopirita 39
2.3.2.1. Influência do teor de água 39
2.3.2.2. Influência da razão sólido-líquido 41
2.3.2.3. Influência do tempo de lixiviação 41
2.3.2.4. Influência da natureza do ES_{hif} 42
2.3.3. Cinética de dissolução 44
2.3.4. Análise por espectroscopia de difração de raios-X 45
2.3.5. Investigação Eletroquímica 46
2.3.5.1. Comportamento eletroquímico do solvente 46
2.3.5.2. Eletrodeposição cronoamperométrica 48
2.4. Conclusão 52
2.5. Referências 53
Capítulo 3. Sinergismo de solventes eutéticos: uma estratégia verde para recuperação de cobalto a partir de baterias de íons de lítio gastas 58
3.1. Introdução 58
3.2. Objetivo geral 61
3.2.1. Objetivos específicos 61

3.3. Materiais e Métodos 62
3.3.1. Reagentes 62
3.3.2. Pré-tratamento e caracterização das LIBs usadas 62
3.3.3. Preparo dos ES_{hif} e ES_{hof} 63
3.3.4. Dissolução do pó catódico com ES_{hif} 64
3.3.5. Extração dos metais utilizando ES_{hof} 64
3.3.6. Re-extração do cobalto da P_{hfob} 65
3.3.7. Reuso do ES_{hof} 65
3.3.8. Recuperação de cobalto da solução aquosa através da eletrodeposição 65
3.4. Resultados e discussão 66
3.4.1. Caracterização das amostras de resíduos de LIBs 66
3.4.2. Caracterização do ES 67
3.4.3. Dissolução do pó catódico com ES_{hif} 68
3.4.3.1. Influência do tipo de solvente eutético e do teor de água 69
3.4.3.2. Efeito da razão sólido/líquido 70
3.4.3.3. Efeito da temperatura 71
3.4.3.4. Influência do tempo de dissolução 71
3.4.4. Cinética de lixiviação 72
3.4.5. Extração dos metais utilizando ES_{hof} 74
3.4.6. Re-extração do cobalto da P_{hfob} 78
3.4.7. Reuso do ES_{hof} 80
3.4.8. Recuperação eletroquímica 82
3.4.8.1. Voltametria cíclica 82
3.5. Conclusão 86
3.6. Referências 87
Anexos 95
Capítulo 4. Utilização de ânodo de cobre e ácido fórmico para favorecer a lixiviação de cobalto a partir de resíduos de baterias íon-lítio 96
4.1. Introdução 96
4.2. Objetivo Geral 98
4.2.1. Objetivos específicos 98
4.3. Seção experimental 99
4.3.1. Materiais 99
4.3.2. Otimização dos parâmetros experimentais 99
4.3.3. Lixiviação dos metais 101
4.3.4. Modelo cinético e parâmetros termodinâmicos 101
4.4. Resultados e discussão 101
4.4.1. Modelagem e Análise Estatística dos Dados 101
4.4.1.1. Cobalto 101
4.4.1.2. Níquel e manganês 107
4.4.1.3. Lítio e alumínio 112
4.4.2. Otimização do processo de lixiviação 118
4.4.3. Cinética de lixiviação 120
4.4.3.1. Modelo cinético 122
4.4.3.2. Energia de ativação 125
4.5. Conclusão 128
4.6. Referências 129
4.7. Anexos 137

Capítulo 5. Sistema bifásico constituído por solvente eutético hidrofóbico natural e solução aquosa de ácido orgânico: separação de cobalto e cobre e obtenção dos metais via eletrodeposição 138
5.1. Introdução 138
5.2. Objetivo Geral 141
5.2.1. Objetivos específicos 141
5.3. Materiais e Métodos 142
5.3.1. Reagentes, Soluções e Materiais 142
5.3.2. Equipamentos 142
5.3.3. Preparo do solvente eutético hidrofóbico 143
5.3.4. Ensaios eletroquímicos 143
5.3.4.1. Comportamento eletroquímico dos ácidos orgânicos 143
5.3.4.2. Comportamento eletroquímico da fase aquosa após contato com ES_{hof} 143
5.3.5. Lixiviação de cobre e cobalto com ácido fórmico 143
5.3.6. Extração líquido-líquido 143
5.3.7. Re-extração de cobre da fase eutética hidrofóbica 144
5.3.8. Eletrodeposição de cobre e de cobalto 145
5.4. Resultados e discussão 145
5.4.1. Voltametria cíclica 145
5.4.2. Extração líquido-líquido de cobalto e cobre 148
5.4.3. Re-extração de cobre da fase eutética 154
5.4.4. Eletrodeposição para purificação de cobre e cobalto diretamente na fase aquosa 155
5.4.5. Eletrodeposição para purificação de cobre diretamente da fase aquosa de re-extração 159
5.5. Conclusão 162
5.6. Referências 163
5.7. Anexo 169
6. Conclusão Geral 173

Capítulo 1. Introdução

Cobalto e cobre são encontrados em depósitos minerais distribuídos em diversos continentes, geralmente associados aos minérios de níquel (no caso do cobalto) ou a grandes formações sulfetadas (no caso do cobre) [1,2]. O cobalto, em particular, é obtido majoritariamente como subproduto da mineração de níquel e cobre e apresenta teores relativamente baixos no minério, tipicamente da ordem de 0,05–0,2 % (m/m) de Co. As maiores reservas de cobalto estão localizadas na República Democrática do Congo (RDC), que detém aproximadamente 55–60 % das reservas globais, estimadas em cerca de 11 milhões de toneladas em 2023 [1]. A RDC também responde por cerca de 70 % da produção mundial anual de cobalto, embora frequentemente em condições socioambientais precárias.

Já o cobre é abundante em depósitos porfiríticos e sedimentares, com reservas globais estimadas em cerca de 870 milhões de toneladas. As maiores reservas e produções de cobre concentram-se no Chile, que responde a 25–30 % da produção mundial [3]. Os teores de cobre nos minérios variam amplamente, grandes minas a céu aberto apresentam teores médios na faixa de 0,5–1,0 % Cu. Devido aos baixos teores, os minérios passam por diferentes etapas de tratamento para originar o concentrado do minério, que resultam em teores de cobre, que variam entre 25 e 35 %, tornando o beneficiamento mais viável e vantajoso.

1.1. Demanda e utilização de cobalto e cobre

A demanda por cobalto e cobre cresceu exponencialmente a partir da segunda metade do século XX, impulsionada pela expansão do consumo de produtos eletroeletrônicos e, mais recentemente, pela política de incentivo de uso de energias renováveis e veículos elétricos [4]. O cobre possui elevada condutividade elétrica e térmica, sendo muito utilizado em sistemas elétricos, presente em fiações, contatos, trilhas de circuitos impressos e componentes de potência.

O cobalto é empregado em superligas resistentes usadas em turbinas aeronáuticas [5], catalisadores industriais [6], pigmentos cerâmicos de coloração azul [7], e em ímãs especiais [8], porém a ascensão das baterias recarregáveis na última década tornou este setor o maior consumidor de cobalto [9]. O cobalto destaca-se como material estratégico em química de baterias e componentes de alto desempenho [10]. Aproximadamente metade de todo o cobalto produzido mundialmente destina-se à fabricação de catodos de baterias recarregáveis dada sua capacidade de formar óxidos com estrutura em camadas capazes de intercalar íons de lítio [11]. Em particular, os óxidos de lítio-cobalto (como $LiCoO_2$) apresentam alta densidade de energia

e estabilidade térmica, sendo preferidos na produção industrial em baterias de eletrônicos portáteis [12]. Já o cobre é empregado sobretudo como condutor e coletor de corrente [12]. Nas baterias de íons de lítio (íon-Li) atuais, finas folhas de cobre metálico servem de coletor no ânodo possuindo uma fração apreciável de cobre entre 10 e 15% em massa da bateria [13]. Consequentemente, as pressões de mercado e de sustentabilidade sobre esses metais aumentaram; projeta-se um aumento de 500 % na demanda até meados deste século em cenários de economia de baixo carbono, levando a alertas sobre possíveis gargalos de suprimento [14].

1.2. Fontes de cobalto e cobre

1.2.1. Fontes primárias: minério de cobre

A distribuição global de cobre é majoritariamente do tipo pórfiro com minérios de grande volume e extensão, correspondendo à maior parte das reservas e da produção mundial, concentrados principalmente ao longo da Cordilheira dos Andes (Chile e Peru) e no sudoeste dos Estados Unidos. No Brasil, a reserva de cobre é associada majoritariamente a depósitos de Óxido de Ferro-Cobre-Ouro (IOCG), majoritariamente encontrados em Carajás e Salobo no Pará, que colocam o país como um relevante produtor no cenário global [3].

Esses depósitos apresentam diferentes tipos de minérios, que podem ser oxidados (como malaquita e azurita) ou sulfetados. Dentre os sulfetados, a calcopirita ($CuFeS_2$) destaca-se como o minério de cobre mais importante e economicamente explorado em todo o mundo, constituindo a principal fonte primária do metal. Para que o cobre contido na calcopirita se torne economicamente viável, o minério bruto, extraído com teores geralmente inferiores a 1% de Cu, precisa ser preparado e concentrado [15,16]. O processo inicia-se com a cominuição, através de etapas sequenciais de britagem e moagem, em seguida, a polpa resultante passa pela flotação por espuma, principal método de concentração, gerando um concentrado com teores que podem ultrapassar 30% do metal [3].

Após concentrado, o minério segue na cadeia de produção do cobre por duas rotas principais: a pirometalúrgica e a hidrometalúrgica. A escolha da rota depende fundamentalmente do tipo de minério: a pirometalurgia é a rota tradicional e dominante para minérios sulfetados (como a calcopirita), enquanto a hidrometalurgia é mais aplicada a minérios oxidados, devido a facilidade em sua dissolução.

1.2.2. Fontes secundárias: baterias íon-lítio

A bateria íon-lítio (LIB) possuem cátodos à base de níquel e manganês (como $LiNiCoMnO_2$, baterias nomeadas NCM ou NMC) [17]. Tais elementos passaram a complementar ou substituir as primeiras baterias constituídas apenas de $LiCoO_2$ reduzindo a fração de cobalto por célula, visando à economia de custos e exigência de menor demanda por cobalto. Além do cátodo, a LIB possui ânodos de grafite, entretanto, em pesquisas recentes, silício e lítio metálico têm sido investigados como possíveis substitutos ao grafite [18].

As baterias NCM e similares contêm tipicamente 5–20 % de Co, 5–10 % de Ni, e 10–15 % de Mn em massa nos eletrodos, além de cobre nos coletores e lítio no eletrólito [9]. Isso significa que, mesmo com composições aprimoradas, cada bateria de veículo elétrico ou eletrônico moderno carrega uma quantidade não desprezível de metais críticos. O aumento exponencial na fabricação de baterias e subsequente geração de resíduos no século XXI levou à necessidade de desenvolver processos de reciclagem eficientes para recuperar esses metais, aliviar a demanda por mineração e mitigar impactos ambientais dos descartes [19].

1.3. Processos de recuperação de cobalto e cobre de fontes primárias ou secundárias

1.3.1. Processos pirometalúrgicos:

1.3.1.1.Obtenção de cobre oriundo da Calcopirita:

Após a etapa de concentração do minério, o material já lavado e seco é posto em fornos de alta tecnologia, onde é submetido a altas temperaturas (cerca de 1200 °C).[20] Nessa etapa, grande parte do ferro e enxofre reage com o oxigênio injetado no forno, originando dois principais produtos: O Matte, que é uma fase líquida rica em sulfeto de cobre e ferro, contendo cerca de 45 – 70 % de cobre, e a escória, que é uma fase mais leve composta por silicatos de ferro e algumas impurezas, que flutuam sobre o matte e é removida [21,22]. Posteriormente, o Matte passa pela etapa de conversão onde é transferido para fornos convertedores (tipo Smith) e o ar enriquecido com oxigênio é soprado sobre o metal líquido, oxidando ferro que forma uma escória e é removido, e oxida enxofre que é liberado como dióxido de enxofre gasoso, sendo um subproduto utilizado na fabricação de ácido sulfúrico.

Para obtenção de cobre altamente puro, o material passa pela etapa de refino, sendo realizadas em duas etapas: a primeira é o refino a fogo, onde o cobre é novamente fundido em um forno anódico com injeção de ar e reagentes redutores para remover o oxigênio e as impurezas remanescentes, e o produto é então moldado em placas espessas chamadas de ânodos [21,23,24]. Os ânodos então, passam pela segunda etapa chamada de eletrorefino, onde são imersos em um tanque contendo uma solução ácida de sulfato de cobre (eletrólito). Ao aplicar

uma corrente elétrica, o cobre dos ânodos se dissolve no eletrólito, migra e se deposita de forma pura sobre os cátodos, as impurezas, como ouro, prata, platina e selênio, não se dissolvem e decantam no fundo do tanque, formando a "lama anódica", da qual os metais preciosos são posteriormente recuperados. Essa etapa resulta em um cátodo de cobre, com 99,99% de pureza [16].

1.3.1.2. Recuperação de metais de LIB:

Os processos pirometalúrgicos foram os primeiros a serem empregados em escala industrial para tratamento de LIBs, consistindo na fusão dos resíduos das baterias em altas temperaturas. O processo segue as seguintes etapas: Pré-tratamento, pode ser realizado separando os componentes da bateria ou triturando todos juntos. Posteriormente, a massa do cátodo ou o pó da moagem de toda a bateria é posto em forno de altas temperaturas (geralmente entre 1200 e 1600 °C), onde a matéria orgânica é decomposta e os componentes metálicos são reduzidos á óxidos metálicos em uma fase de liga metálica [25].

Após a fundição, os materiais são separados em duas fases principais, a liga metálica e a escória. A liga metálica, contém os metais mais valiosos e de maior densidade, como cobalto, níquel, cobre e ferro. A composição típica desta liga pode variar, mas geralmente contém de 10 a 30% de cobalto, 10 a 30% de níquel, 20 a 40% de cobre e o restante de ferro. Esta liga é então submetida a processos hidrometalúrgicos ou pirometalúrgicos adicionais para separar e purificar os metais individuais [10]. Já a escória é a fase menos densa e é composta principalmente por óxidos de lítio, alumínio, silício, cálcio e manganês [26]. O lítio, em particular, tende a se concentrar na escória na forma de óxido de lítio (Li_2O) ou aluminato de lítio ($LiAlO_2$). A recuperação de lítio da escória é um desafio técnico e econômico, sendo uma das principais desvantagens do processo pirometalúrgico. A escória, após o processamento, pode ser utilizada na indústria de cimento ou como material de construção.

Embora robusto, o processo pirometalúrgico consome alta energia, libera gases, e tende a perder elementos leves (como lítio) na escória, recuperando-se principalmente cobalto, níquel e cobre [25]. Por isso, intensificou-se o desenvolvimento de processos hidrometalúrgicos, que hoje, representam a abordagem mais promissora e eficiente para reciclagem de LIBs e obtenção de cobre de minério em larga escala [27].

1.4. Processo hidrometalúrgico: lixiviação ácida, separação e purificação

O processo hidrometalúrgico típico envolve três etapas básicas: (i) a lixivição química dos metais do pó catódico ou do concentrado mineral de cobre em meio ácido, obtendo-se uma solução dos metais de interesse (lixiviado); (ii) separação de cada metal presente no lixiviado; (iii) recuperação do metal de interesse, obtendo compostos ou metais puros que podem ser reutilizados [11,26,27].

Devido ao alto grau de ligação covalente entre o CuS e FeS, a calcopirita se torna resistente a processos de extração hidrometalúrgico. Contudo, a pesquisa sobre lixiviação de calcopirita remonta quase tão longe quanto a pesquisa principal sobre hidrometalurgia de Cu. Barton e Hiskey [28] relataram em sua revisão que os estudos de recuperação hidrometalúrgica de cobre começaram em torno de 1914 sendo utilizados majoritariamente lixiviantes ácidos, como ácidos sulfúrico, clorídrico, sulfato férrico e cloretos férricos. Contudo, devido à alta estabilidade do minério, as eficiências de lixiviação são inferiores a 50 %.

Para melhorar a eficiência, pesquisadores estudam a utilização de diferentes métodos, como adição de agentes redutores aos ácidos convencionais, biolixiviação, ácidos menos agressivos, líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos. Contudo o maior desafio está sendo nas altas concentrações de ácidos utilizados e tempo de reações muito longos, que muitas vezes degradam o solvente e não permitem a reutilização.

Para as LIBs, a etapa de lixiviação ácida é crítica; nela, os óxidos de lítio-metais de transição ($LiCoO_2$, $LiNi_xMn_yCo_zO_2$) provenientes dos resíduos das LIBs reagem com ácidos formando sais solúveis [29]. Inicialmente, estudaram-se ácidos minerais fortes tradicionais como H_2SO_4, HCl e HNO_3 muitas vezes auxiliados por H_2O_2 para reduzir Co(III) a Co(II) ou oxidar Fe(II) a Fe(III) e favorecer a dissolução do resíduo ou concentrado [11,27,30]. Por exemplo, Vieceli et al. [31] utilizaram H_2SO_4 4 mol L^{-1} aquecido a 80 °C, em presença de 5 % de H_2O_2, capaz de dissolver 90 % do cobalto e praticamente 100 % do lítio do pó catódico. Abdelraheem e Agacayak [32] estudaram os diferentes parâmetros na lixiviação de calcopirita com ácido clorídrico e peróxido, os pesquisadores conseguiram em seu trabalho, alcançar 54,55 % de cobre lixiviado quando utilizaram 0,50 mol L^{-1} de HCl, 1,50 mol L^{-1} de H_2O_2, 50 °C por 240 min, os autores relatam a necessidade de adicionar um agente auxiliar no processo, para aumentar ainda mais a eficiência de recuperação do cobre [32].

Após a lixiviação, obtém-se uma solução aquosa contendo os íons metálicos (Li^+, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+} e Fe^{3+}), além de impurezas dissolvidas (outros íons, grafite etc.). As etapas subsequentes consistem em separar e purificar cada elemento dessa solução multicomponente

(lixiviado). Diversos procedimentos podem ser usados para separar os elementos de interesse, como: precipitação química seletiva (por ajuste de pH ou adição de bases e reagentes precipitantes), extração por solvente orgânico (solventes orgânicos hidrofóbicos que extraem seletivamente Co, Ni ou Mn pela formação de complexos), troca iônica/adsorção seletiva em resinas, cristalização fracionada, e eletrodeposição dos metais em suportes apropriados [33]. Por exemplo, a etapa de separação utilizando extração líquido-líquido, seguida da etapa de purificação via precipitação é usada industrialmente para obter hidróxido de cobalto (II), sulfato de níquel, carbonato de lítio etc., com alto grau de pureza [34,35]. Apesar de eficaz, o processo hidrometalúrgico convencional enfrenta desafios de sustentabilidade, pois emprega ácidos inorgânicos fortes e gera efluentes que demandam tratamento. Nos últimos 10 anos, essas limitações estimularam a busca por processo verdes com o uso de lixiviantes e solventes menos agressivos, mantendo, a eficiência de recuperação de metais [36].

1.4.1. Lixivantes mais seguros para a lixiviação: ácidos orgânicos

Com o aumento da preocupação ambiental para obtenção de metais oriundos de fontes primárias ou secundárias, a utilização de ácidos orgânicos e solventes mais verdes vem sendo pesquisada tanto para os minérios, quanto para resíduos. Por exemplo, Chen et al., [37] utilizaram ácido acético para recuperar cobre de calcopirita, os autores conseguiram chegar a uma eficiência de 96,13 % de recuperação de cobre, contudo, alcançaram o resultado em 10 horas de reação a 100 °C, com 0,50 M de HAc e 0,40 M de NaCl e adições consecutivas de H_2O_2 a cada 2h. A adição de NaCl é justificada pelos autores pelo poder complexante e redutor do cloro no meio reacional, sendo necessário utilizar grande quantidade de agentes auxiliares.

Ahn et al., publicaram em diversos estudos a influência de agentes auxiliares na recuperação de cobre de calcopirita. Utilizando ácido metanossulfônico (MSA), os autores estudaram a adição de dicromato de potássio [38], O_2 [39] e H_2O_2 [40] mostrando a necessidade da utilização de agentes auxiliares no processo de recuperação. Em seus trabalhos, conseguiram encontrar eficiência de lixiviação de cobre de 100 %, contudo, o minério passou por etapas de moagem para diminuir a granulometria, e o tempo de reação continua alto, alcançando o máximo em 10 horas.

Quando se trata das fontes secundárias, os primeiros estudos propondo ácidos orgânicos como agentes lixiviantes alternativos para LIBs foram propostos em 2010. Li et al [41] explorou o ácido cítrico na lixiviação de elementos de LIBs obtendo 90 % de cobalto nas condições de 1,25 mol L^{-1} HCit, 1,0 % H_2O_2, 30 min, 90 °C e razão 1:50. Em 2012, Li et al.,[42] utilizaram ácido ascórbico para a lixiviação de Co e Li, obtendo 94,8 % para cobalto e

98,5 % de lítio lixiviados, em 70 °C, 1,25 mol L^{-1} de ácido com razão de 1:40 em apenas 20 min de reação [42].

Assim como no minério de calcopirita, nos resíduos de LIBs, a utilização de MSA se mostrou promissora. Os primeiros trabalhos foram publicados por volta de 2019–2020 e investigaram o uso de MSA para lixiviar materiais de baterias $LiCoO_2$, obtendo praticamente 100% de extração de Li e Co a 80 °C, com possibilidade de cristalizar subprodutos puros (como formiato ou oxalato de lítio) diretamente do meio metanossulfônico [43]. O MSA mostrou-se eficaz em dissolver $LiCoO_2$ produzindo sulfato de lítio (Li_2SO_4) e sulfato de cobalto(II) ($CoSO_4$) em solução, com a vantagem de que o ácido em si (CH_3SO_3H) não sofre oxidação e pode ser recuperado por destilação [44,45]. Esse interesse em utilizar o MSA está atrelado à propriedade de ser um ácido orgânico forte, substituinte do ácido sulfúrico [45] além do ácido ser um excelente ácido de Lewis para formação de solvente eutético, podendo ser aplicados na recuperação de metais de minérios e resíduos.

1.4.2. Solventes eutéticos (ES) em hidrometalurgia:

Novos solventes verdes, chamados de solventes eutéticos (ES), vêm sendo propostos e investigados para a dissolução de diferentes matrizes. O primeiro ES hidrofílico (ES_{hif}) foi relatado por Abbott et al., [46], a partir da mistura de cloreto de colina (ChCl) com ureia. Esse trabalho demonstrou que uma mistura com determinada proporção desses componentes apresentava ponto de fusão muito menor que o ponto de fusão dos componentes puros. A diminuição do ponto de fusão foi atribuída às interações entre os dois componentes por ligações de hidrogênio, sendo um componente o doador de ligação de hidrogênio (HBD) e o outro aceptor de ligação de hidrogênio (HBA). Além de apresentar baixo ponto de fusão, ou seja, muitos ES são líquidos à temperatura ambiente, eles apresentam propriedades relevantes para a dissolução verde, incluindo: alta solubilidade de sais metálicos, facilidade de preparação, baixa pressão de vapor, elevadas estabilidades químicas e condutividade elétrica [47].

Esses solventes compartilham muitas características com os líquidos iônicos, porém geralmente utilizam precursores baratos, atóxicos e biodegradáveis, como cloreto de colina (um sal derivado da vitamina colina) combinado a ácido orgânico (ácido cítrico, oxálico) ou poli álcool (glicerol, etileno glicol) [48]. A partir de 2019, os DES despontaram como solventes versáteis em química verde e surgiram os primeiros trabalhos aplicando DES na dissolução de minério e LIBs. Em, 2019, Tran et al. [49] descobriram pela primeira vez que o ES_{hif} de cloreto de colina:etilenoglicol (1:2) poderia dissolver $LiCoO_2$ eficientemente a 220 °C, com a eficiência de lixiviação de Co atingindo 94,1 % [49]. Esses resultados iniciais provaram o conceito de que

ES_{hif} podem atuar como solventes de lixiviação, e motivaram uma série de pesquisas subsequentes.

Em 2020, Li et al., [50] investigaram a utilização de ES_{hif} a base de $FeCl_3$ e etilenoglicol, etanol, propilenoglicol, na recuperação de cobre de calcopirita, ontendo eficiências de recuperação de cobre de aproximadamente 80 % utilizando o ES de EG-$FeCl_3$ em 9 h a 90 °C. De acordo com os estudos, os ES_{hif} são solventes promissores na recuperação de metais tanto de minérios quanto de LIBs, porém, ainda enfrentam desafios como a alta viscosidade, que muitas vezes comanda a difusão e favorecem a lixiviação mais lenta e necessidade de reutilização em ciclos múltiplos para que o processo seja sustentável a nível industrial [51,52].

1.5. Extração líquido-líquido com solvente eutético hidrofóbico

Um desdobramento interessante dos ES na metalurgia é a formulação de ES hidrofóbicos (*Hydrophobic Eutectic Solvents*, ES_{hof}) para aplicação em extração líquido-líquido [53]. Enquanto a maioria dos ES tradicionais é miscível em água, os ES_{hof} são projetados para serem imiscíveis com água, atuando assim como um "solvente orgânico verde" capaz de extrair metais de soluções aquosas ácidas, similar ao que se faz na indústria em que se utiliza uma fase orgânica constituída por extratantes organofosforados dissolvidos em querosene [54,55].

O primeiro ES_{hof} foi proposto por Van Osch et al., em 2015 [56], quando combinaram cátions de amônio quaternário de cadeia longa com ácidos graxos. Posteriormente, o primeiro trabalho que utilizou um ES_{hof} para extração de metais foi proposto por Tereshatov et al., em 2016. Os autores realizaram a extração de índio, e obtiveram uma eficiência em torno de 99,9 % utilizando ES_{hof} composto por cloreto de tetraheptilamonio e ibuprofeno, demonstrando que o ES_{hof} pode ser utilizado para substituir os solventes orgânicos convencionais [57].

1.6. Recuperação eletroquímica: eletrodeposição de cobalto e cobre

A eletrodeposição vem ganhando atenção como uma etapa do processo hidrometalúrgico para purificar e obter metais de alto valor a partir de lixiviados [58]. A eletrodeposição consiste em aplicar uma corrente através da solução contendo os íons metálicos, reduzindo-os na superfície de um cátodo condutor e depositando o metal elementar [59]. Esse processo é largamente utilizado na hidrometalurgia clássica para produção de cobre, níquel, zinco e outros metais a partir de soluções purificadas produzindo cátodos metálicos de alta pureza [58,59]. Myoung e sua equipe em 2002 [60] usaram eletrodeposição e tratamento térmico para produzir óxido de cobalto a partir de cobalto (III) oriundo de LIBs descartadas.

Para recuperação eletroquímica dos metais, é necessária uma solução eletrolítica estável quimicamente e eletroquimicamente e diversas soluções são estudadas na recuperação de metais como ácidos inorgânicos, líquidos iônicos e ES. A utilização de processos eletroquímicos na recuperação dos metais dos resíduos proporciona separações seletivas, contudo, dependendo do potencial de redução do metal, a janela eletroquímica da solução não favorece o processo. A utilização de ES bem como soluções salinas como soluções eletrolíticas favorece a recuperação dos metais oriundos de resíduos e minérios. Em 2021, Kim et al., [61] apresentaram uma abordagem de eletrodeposição seletiva de Co e Ni a partir de soluções de reciclagem de catodos NMC, os autores conseguiram depositar Co e Ni separadamente com purezas acima de 94–96 %, mesmo esses elementos tendo potenciais de redução próximos [61], demonstrando que os ES são excelentes soluções eletrolíticas para recuperação de metais.

1.7. Referências bibliográficas

[1] M.L. Shengo, M.-B. Kime, M.P. Mambwe, T.K. Nyembo, A review of the beneficiation of copper-cobalt-bearing minerals in the Democratic Republic of Congo, Journal of Sustainable Mining 18 (2019) 226–246. https://doi.org/10.1016/j.jsm.2019.08.001.

[2] C. Chen, Y. Gu, D. Zhang, T. Wu, A. Li, Y. Ren, Q. Shang, J. Zhang, X. Bian, F. Su, J. Yang, Q. Sun, X. Li, W. Liu, Z. Sun, S. Zhang, Y. Feng, Geology and mineralization of the Hongqiling large magmatic nickel-copper-cobalt deposit (22×10^4 t) in Jilin Province, China: A review, China Geology 7 (2024) 762–796. https://doi.org/10.31035/cg2023106.

[3] U. Raye, P. Polito, P.K. Pufahl, J. Drummond, R. Campbell, R.A. Creaser, L. Martin, B. V. Ribeiro, C.L. Kirkland, M. Joury, J. Ruzicka, Reinterpretation of the geodynamic evolution and multistage mineralization events of the Nifty copper deposit, Paterson Province, Western Australia through age, textural and geochemical data, Ore Geol Rev 185 (2025) 106801. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2025.106801.

[4] H. Sakaebe, J. Yamaki, Lithium Batteries – Lithium Secondary Batteries – Li-ion battery | Overview, in: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier, 2025: pp. 149–158. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-96022-9.00157-2.

[5] B.M. Warnes, N.S. DuShane, J.E. Cockerill, Cyclic oxidation of diffusion aluminide coatings on cobalt base super alloys, Surf Coat Technol 148 (2001) 163–170. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01348-2.

[6] D.L.T. Nguyen, D.H. Le Phuong, T.-P.T. Pham, A.N.T. Cao, T.M. Nguyen, Designing efficient methane dry reforming catalysts: insights into the influence of calcium, iron, and manganese on cobalt-based systems, Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2025). https://doi.org/10.1016/j.jiec.2025.07.025.

[7] H. Yang, B. Mu, A. Zhang, A. Wang, Recent advance in preparation, applications and color regulation mechanism of cobalt blue pigment, Progress in Solid State Chemistry 79 (2025) 100535. https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2025.100535.

[8] P. Das, B. Behera, K. Sanjay, N. Devi, Solvoleaching approach for SmCo5 alloy scrap and production of sodium samarium sulfate and cobalt oxide, J Alloys Compd 1035 (2025) 181469. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.181469.

[9] K.B. Gebeyehu, L. Chen, L. Fan, Y. Chao, W. Zhu, Recovery of high-value metals from the cathode of spent lithium-ion batteries via acid leaching: A review, J Environ Chem Eng 13 (2025) 116174. https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116174.

[10] J. Neumann, M. Petranikova, M. Meeus, J.D. Gamarra, R. Younesi, M. Winter, S. Nowak, Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling, Adv Energy Mater 12 (2022). https://doi.org/10.1002/aenm.202102917.

[11] F. Duarte Castro, M. Vaccari, L. Cutaia, Valorization of resources from end-of-life lithium-ion batteries: A review, Crit Rev Environ Sci Technol 52 (2022) 2060–2103. https://doi.org/10.1080/10643389.2021.1874854.

[12] S. Kaushik, T. Mehta, P. Chand, S. Sharma, G. Kumar, Recent advancements in cathode materials for high-performance Li-ion batteries: Progress and prospects, J Energy Storage 97 (2024) 112818. https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112818.

[13] V.N.H. Nguyen, M.S. Lee, Separation of <scp>Co(II), Ni(II), Mn(II) and Li(I)</scp> from synthetic sulfuric acid leaching solution of spent lithium ion batteries by solvent extraction, Journal of Chemical Technology & Biotechnology 96 (2021) 1205–1217. https://doi.org/10.1002/jctb.6632.

[14] L. Chen, X. Li, Y. Luo, W. Tan, Q. Ma, M. Wang, J. Yang, Impact of cobalt recycling on China's electrification process: Assessing the potential reduction in cobalt demand from battery recycling, J Clean Prod 434 (2024) 139917. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139917.

[15] D. Bevilaqua, A.G.R. Toledo, L.G. Crocco, R.N. Peres, R.B. da Costa, A.V. Benedetti, O.H. Tuovinen, Chalcopyrite Dissolution: Challenges, in: 2024: pp. 23–39. https://doi.org/10.1007/978-3-031-43625-3_2.

[16] R. Chatterjee, S. Chaudhuri, S.K. Kuila, D. Ghosh, Structural, microstructural, and thermal characterizations of a chalcopyrite concentrate from the Singhbhum shear zone, India, International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials 22 (2015) 225–232. https://doi.org/10.1007/s12613-015-1065-3.

[17] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, LixCoO2 (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density, Mater Res Bull 15 (1980) 783–789. https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4.

[18] P. Gasper, N. Sunderlin, N. Dunlap, P. Walker, D.P. Finegan, K. Smith, F. Thakkar, Lithium loss, resistance growth, electrode expansion, gas evolution, and Li plating: Analyzing performance and failure of commercial large-format NMC-Gr lithium-ion pouch cells, J Power Sources 604 (2024) 234494. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234494.

[19] A. Jena, V.L. Borra, S. Saida, P. Venkatesan, M.A.R. Önal, C.R. Borra, Synergistic hydrometallurgical recycling of Li-ion battery cathode active material, anode copper and waste SmCo magnets, Sustainable Materials and Technologies 43 (2025) e01284. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2025.e01284.

[20] J. Kang, J.Y. Lee, Production of chalcocite by selective chlorination of chalcopyrite using cuprous chloride, Minerals & Metallurgical Processing 34 (2017) 76–83. https://doi.org/10.19150/mmp.7507.

[21] G. Nazari, D.G. Dixon, D.B. Dreisinger, The mechanism of chalcopyrite leaching in the presence of silver-enhanced pyrite in the Galvanox™ process, Hydrometallurgy 113–114 (2012) 122–130. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.011.

[22] S.M.J. Koleini, V. Aghazadeh, Å. Sandström, Acidic sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in presence of pyrite, Miner Eng 24 (2011) 381–386. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.11.008.

[23] K. Daehn, A. Allanore, Electrolytic production of copper from chalcopyrite, Curr Opin Electrochem 22 (2020) 110–119. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.04.011.

[24] I.F. Barton, J.B. Hiskey, Chemical, crystallographic, and electromagnetic variability in natural chalcopyrite and implications for leaching, Miner Eng 189 (2022) 107867. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107867.

[25] C. Pan, Y. Shen, Pyrometallurgical recycling of spent lithium-ion batteries from conventional roasting to synergistic pyrolysis with organic wastes, Journal of Energy Chemistry 85 (2023) 547–561. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.06.040.

[26] Y.H.B. Moreira, D.Z. Mantegazini, G.R.S. Andrade, M.S. Bacelos, Reciclagem de baterias de íon-lítio: uma breve revisão sobre os processos, avanços e perspectivas, Brazilian Journal of Production Engineering 10 (2024) 36–52. https://doi.org/10.47456/bjpe.v10i1.42817.

[27] Z. Dobó, T. Dinh, T. Kulcsár, A review on recycling of spent lithium-ion batteries, Energy Reports 9 (2023) 6362–6395. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.05.264.

[28] I.F. Barton, J.B. Hiskey, Chalcopyrite leaching in novel lixiviants, Hydrometallurgy 207 (2022) 105775. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105775.

[29] Y. Yang, E.G. Okonkwo, G. Huang, S. Xu, W. Sun, Y. He, On the sustainability of lithium ion battery industry – A review and perspective, Energy Storage Mater 36 (2021) 186–212. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.019.

[30] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T.M. Suzuki, K. Inoue, Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries, Hydrometallurgy 47 (1998) 259–271. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00050-9.

[31] N. Vieceli, R. Casasola, G. Lombardo, B. Ebin, M. Petranikova, Hydrometallurgical recycling of EV lithium-ion batteries: Effects of incineration on the leaching efficiency of metals using sulfuric acid, Waste Management 125 (2021) 192–203. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.02.039.

[32] M.T.O. Abdelraheem, T. Agacayak, Effect of organic and inorganic compounds on dissolution kinetics of chalcopyrite in hydrogen peroxide– Hydrochloric acid system, Journal of Saudi Chemical Society 26 (2022) 101478. https://doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101478.

[33] Y.-J. Shih, S.-K. Chien, S.-R. Jhang, Y.-C. Lin, Chemical leaching, precipitation and solvent extraction for sequential separation of valuable metals in cathode material of spent lithium ion batteries, J Taiwan Inst Chem Eng 100 (2019) 151–159. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.04.017.

[34] A.B. Botelho Junior, U.K. Sultana, J. Vaughan, Hydrometallurgical Processing of <scp>E-waste</scp> and Metal Recovery, in: Management of Electronic Waste, Wiley, 2024: pp. 234–288. https://doi.org/10.1002/9781119894360.ch11.

[35] V. Marcinov, J. Klimko, Z. Takáčová, J. Pirošková, A. Miškufová, M. Sommerfeld, C. Dertmann, B. Friedrich, D. Oráč, Lithium Production and Recovery Methods: Overview of Lithium Losses, Metals (Basel) 13 (2023) 1213. https://doi.org/10.3390/met13071213.

[36] G. Zhu, Y. Chen, S. Wang, X. Yang, Deep eutectic solvents-based modern methods for metal extraction and recovery: Current status, challenges, and perspectives, Sep Purif Technol 372 (2025) 133382. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.133382.

[37] H. Chen, J. He, L. Zhu, B. Liu, K. Zhou, J. Xu, C. Guo, Eco-friendly oxidation leaching from chalcopyrite powder and kinetics assisted by sodium chloride in organic acid media, Advanced Powder Technology 33 (2022) 103547. https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103547.

[38] J. Ahn, J. Wu, J. Lee, A Comparative Kinetic Study of Chalcopyrite Leaching Using Alternative Oxidants in Methanesulfonic Acid System, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 43 (2022) 390–401. https://doi.org/10.1080/08827508.2021.1893719.

[39] J. Ahn, J. Wu, J. Lee, Investigation on chalcopyrite leaching with methanesulfonic acid (MSA) and hydrogen peroxide, Hydrometallurgy 187 (2019) 54–62. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.001.

[40] J. Wu, J. Ahn, J. Lee, Kinetic and Mechanism Studies Using Shrinking Core Model for Copper Leaching from Chalcopyrite in Methanesulfonic Acid with Hydrogen Peroxide, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 42 (2021) 38–45. https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1795850.

[41] L. Li, J. Ge, F. Wu, R. Chen, S. Chen, B. Wu, Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant, J Hazard Mater 176 (2010) 288–293. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.026.

[42] L. Li, J. Lu, Y. Ren, X.X. Zhang, R.J. Chen, F. Wu, K. Amine, Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries, J Power Sources 218 (2012) 21–27. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.068.

[43] B. Wang, X.-Y. Lin, Y. Tang, Q. Wang, M.K.H. Leung, X.-Y. Lu, Recycling LiCoO2 with methanesulfonic acid for regeneration of lithium-ion battery electrode materials, J Power Sources 436 (2019) 226828. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226828.

[44] K. Binnemans, P.T. Jones, Methanesulfonic Acid (MSA) in Hydrometallurgy, Journal of Sustainable Metallurgy 9 (2023) 26–45. https://doi.org/10.1007/s40831-022-00641-6.

[45] M.D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney, Environmental benefits of methanesulfonic acid, Green Chemistry 1 (1999) 127–140. https://doi.org/10.1039/a900157c.

[46] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, H.L. Munro, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains, Chemical Communications (2001) 2010–2011. https://doi.org/10.1039/b106357j.

[47] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, K.J. McKenzie, S.U. Obi, Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride, J Chem Eng Data 51 (2006) 1280–1282. https://doi.org/10.1021/je060038c.

[48] A.P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids, J Am Chem Soc 126 (2004) 9142–9147. https://doi.org/10.1021/ja048266j.

[49] M.K. Tran, M.-T.F. Rodrigues, K. Kato, G. Babu, P.M. Ajayan, Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries, Nat Energy 4 (2019) 339–345. https://doi.org/10.1038/s41560-019-0368-4.

[50] X. Li, W. Monnens, Z. Li, J. Fransaer, K. Binnemans, Solvometallurgical process for extraction of copper from chalcopyrite and other sulfidic ore minerals, Green Chemistry 22 (2020) 417–426. https://doi.org/10.1039/C9GC02983D.

[51] B. Wang, Y. Zhang, C. Zhu, S. Ren, Y. Hou, W. Wu, Advances of deep eutectic solvents in lithium battery recycling field, Sep Purif Technol 362 (2025) 131836. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.131836.

[52] Y. Hua, G. Lisak, Z. Zhang, Deep eutectic solvent for green recycling of spent lithium-ion batteries: A review of progress and challenges, Sep Purif Technol 378 (2025) 134576. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.134576.

[53] N. Schaeffer, I.C.M. Vaz, M.S. Pinheiro, F. Olea, T. Hanada, S. Dourdain, J.A.P. Coutinho, Examining the potential of type V DESs for the solvent extraction of metal ions, Green Chemistry 27 (2025) 4438–4463. https://doi.org/10.1039/D5GC00489F.

[54] N. Schaeffer, J.H.F. Conceição, M.A.R. Martins, M.C. Neves, G. Pérez-Sánchez, J.R.B. Gomes, N. Papaiconomou, J.A.P. Coutinho, Non-ionic hydrophobic eutectics – versatile solvents for tailored metal separation and valorisation, Green Chemistry 22 (2020) 2810–2820. https://doi.org/10.1039/D0GC00793E.

[55] D.O. Abranches, M.A.R. Martins, L.P. Silva, N. Schaeffer, S.P. Pinho, J.A.P. Coutinho, Phenolic hydrogen bond donors in the formation of non-ionic deep eutectic solvents: the quest for type V DES, Chemical Communications 55 (2019) 10253–10256. https://doi.org/10.1039/C9CC04846D.

[56] D.J.G.P. van Osch, L.F. Zubeir, A. van den Bruinhorst, M.A.A. Rocha, M.C. Kroon, Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants, Green Chemistry 17 (2015) 4518–4521. https://doi.org/10.1039/C5GC01451D.

[57] E.E. Tereshatov, M.Yu. Boltoeva, C.M. Folden, First evidence of metal transfer into hydrophobic deep eutectic and low-transition-temperature mixtures: indium extraction from hydrochloric and oxalic acids, Green Chemistry 18 (2016) 4616–4622. https://doi.org/10.1039/C5GC03080C.

[58] C.-M. Chang, W.-F. Kuan, Selective metal recovery from ternary lithium-ion battery cathodes via potential-controlled electrodeposition in deep eutectic solvents, Sep Purif Technol 377 (2025) 134284. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.134284.

[59] A. Kitada, Electrodeposition of metal foils for battery current collectors: Status and challenges, Energy Storage Mater 75 (2025) 104073. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2025.104073.

[60] J. Myoung, Y. Jung, J. Lee, Y. Tak, Cobalt oxide preparation from waste LiCoO2 by electrochemical–hydrothermal method, J Power Sources 112 (2002) 639–642. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00459-7.

[61] K. Kim, D. Raymond, R. Candeago, X. Su, Selective cobalt and nickel electrodeposition for lithium-ion battery recycling through integrated electrolyte and interface control, Nat Commun 12 (2021) 6554. https://doi.org/10.1038/s41467-021-26814-7.

Capítulo 2. Extração de cobre de fonte primária: Solvente eutético como meio para lixiviação de cobre e eletrodeposição *in situ* a partir de concentrado de calcopirita

2.1. Introdução

Uma das principais fontes primárias de cobre é a calcopirita ($CuFeS_2$). Uma tonelada métrica desse minério contém em média 330 kg de Cu, 290 kg de Fe e 330 kg de S_2 [1]. O cobre normalmente é extraído diretamente da calcopirita. Entretanto, a estrutura complexa da calcopirita (rede tetragonal de face centrada) a torna um dos minerais sulfetados mais estáveis [2], levando à necessidade de processos agressivos para a extração de cobre, como o pirometalúrgico. Apesar da pirometalurgia ser utilizada com sucesso para obtenção de cobre, ela depende de alta energia e provoca poluição devido às emissões de SO_2 [3]. O processo hidrometalúrgico é uma alternativa para a substituição do pirometalúrgico, uma vez que possui fácil operação, alta eficiência e dependendo dos constituintes é ambientalmente seguro [4–7].

A maior dificuldade na implementação do processo hidrometalúrgico para extração e obtenção de cobre com alta pureza, a partir da calcopirita, é a dissolução lenta, que tem sido melhorada utilizando-se algumas alternativas, como a catálise [8], adição de surfactantes [9] e interação galvânica [10,11]. Entretanto, alguns processos não utilizam agentes auxiliares, sendo os mais comuns, para lixiviação de cobre, os que utilizam ácido sulfúrico ou clorídrico [12]. Contudo, todos os processos incluindo esses compostos necessitam de algum oxidante para melhorar a eficiência de dissolução, como o H_2O_2 [13,14], O_2 dissolvido [14,15] e Cl_2 pulverizado [16].

O ácido metanossulfônico (CH_3SO_3H ou MSA) é considerado um ácido mais amigável e apropriado para dissoluções sustentáveis em relação aos típicos ácidos inorgânicos usados na hidrometalurgia. Dentre as propriedades favoráveis do MSA para a dissolução verde destacam-se a baixa toxicidade, alta estabilidade térmica, baixo poder oxidante, corrosividade moderada, alta condutividade, baixa volatilidade, elevado ponto de ebulição (122°C), alta constante de dissociação ($pK_a = -1.9$) e alta solubilidade de seus sais metálicos em meio aquoso [17,18]. Outra característica favorável do MSA é sua fácil biodegradabilidade a sulfato e dióxido de carbono, o que facilita o tratamento de resíduos [19,20].

O MSA tem sido usado para a dissolução de calcopirita, como por exemplo, nos trabalhos desenvolvidos por Ahn et al., [21,22], nos quais investigaram a utilização de misturas de MSA, $FeSO_4$ e H_2O_2 para dissolver calcopirita alcançado uma dissolução total de cobre (100 %). Estes trabalhos demonstram a viabilidade da utilização do MSA como agente de dissolução.

Entretanto, a utilização de $FeSO_4$ e H_2O_2 podem gerar subprodutos indesejáveis e aumentar o número das etapas do processo hidrometalúrgico.

Solventes verdes, tais como os solventes eutéticos (ES_{hif}) podem substituir agentes lixiviantes promovendo uma lixiviação mais sustentável. Trabalhos relatados na literatura utilizaram ES na dissolução da calcopirita. Anganra et al. [23] realizaram a extração de cobre de calcopirita, covelita e calcocita. Para os três minérios foi possível recuperar cobre utilizando ES composto por cloreto de colina (ChCl), Ureia (U) e ácido oxálico (HOx). Carlesi et al. [24] obtiveram uma eficiência de lixiviação de cobre de 60 % utilizando ES composto por cloreto de colina e etilenoglicol para lixiviar cobre de calcopirita.

Além da etapa de dissolução do minério, a rota hidrometalúrgica é constituída por outras duas etapas: (i) separação do metal de interesse e (ii) purificação deste metal. Uma das formas de purificação do metal é a eletrodeposição que consiste na aplicação de uma diferença de potencial elétrico para trazer ao estado sólido um metal que está em sua forma iônica na solução. Por possuírem boa condutividade elétrica, os ES_{hif} podem ser utilizados como eletrólitos em processos eletroquímicos [25]. Dessa forma, o ES apresenta características interessantes para utilização na obtenção direta de cobre oriundo da calcopirita, pois possibilita a dissolução do minério e o meio propício para separação e purificação do metal.

Neste trabalho é proposta a dissolução de um concentrado de calcopirita com o ES_{hif} composto por ácido metanossulfônico e cloreto de colina e utilização direta da solução resultante da dissolução para promover a separação e purificação do cobre via eletrodeposição, uma vez que o DES presente no meio, utilizado na etapa de lixiviação de cobre, é um eletrólito adequado para promover a eletrodeposição com eficiência.

2.2. Objetivo Geral

Desenvolver uma rota hidrometalúrgica de lixiviação e purificação para obtenção de cobre metálico de alta pureza a partir do concentrado de calcopirita

2.2.1. Objetivos específicos

- Avaliar a influência do teor de água na etapa de lixiviação;
- Avaliar diferentes razões sólido-líquido na etapa de lixiviação;
- Avaliar diferentes fontes de colina na composição do ES_{hif} para a lixiviação de cobre;
- Investigar a influência do tempo na etapa de lixiviação;
- Avaliar a eficácia de eletrodeposição de cobre via ensaios eletroquímicos utilizando diretamente o lixiviado como solução eletrolítica sem adição de eletrólito auxiliar;
- Avaliar a capacidade de reuso do ES_{hif} na lixiviação e eletrodeposição de cobre

2.2. Experimental

2.2.1. Reagentes

Cloreto de colina (98 %, CAS 67-48-1), dihidrogenocitrato de colina (99 %, CAS 77-91-8), bitartarato de colina (99 %, CAS 87-67-2), ácido nítrico (65 %, CAS 7697-37-2) e ácido metanossulfônico (99,5 %, CAS 75-75-2) foram obtidos da Sigma Aldrich, USA. A solução padrão de cobre foi adquirida da SpecSol, Brasil com concentração de 9737 mg kg^{-1}. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura com resistividade de 18.2 MΩcm (Milli-Q®, Millipore, USA).

2.2.2. Preparo do ES_{hif}

O ES_{hif} foi preparado pela mistura do sal de colina (cloreto, dihidrogenocitrato ou bitartarato de colina) e MSA, na proporção molar 1:2 com teor de água de 0 a 30 % (m/m). Em um frasco de vidro de 100 mL foram adicionadas massas conhecidas do sal de colina, do MSA, contendo ou não água nas proporções avaliadas. Deixou-se sob agitação a 200 rpm por 1 h a 25 ^{o}C, levando à formação de uma solução transparente. A solução foi armazenada para utilização em outros experimentos necessários.

2.2.3. Caracterização do concentrado de calcopirita

A caracterização do concentrado de minério foi realizada por espectroscopia por difração de raios-X (DRX) utilizando um difratrômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, empregando radiação Cu Ka_1 (λ=1,5406°A), 40 °Kv, 40 °Ma, faixa de varredura 2 θ de 2 a 80° e passo de varredura de 0,02° s^{-1}.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foram realizadas utilizando um microscópio JEOL, modelo JSM-6010LA.

Para a determinação dos elementos no concentrado, 0,200 g de minério foi colocado em contato com 5,0 mL de água régia a 80 °C por 4 h. Após a dissolução, o lixiviado foi analisado por um espectrômetro de fluorescência de raios-X por reflexão total Picofox S2 (TXRF) (Bruker Nano GmbH, Berlim, Alemanha) equipado com uma fonte de Mo (50 kV, 0,6 mA, 30 W), um monocromador multicamada e um detector de desvio de silício 2 XFlash® de 20 cm (FWHM < 140 eV em Mn-Kα). As análises foram realizadas em triplicata, com tempo de análise ajustado para 600 s.

2.2.4. Dissolução do concentrado de calcopirita

A dissolução da calcopirita foi realizada em um balão de 25 mL acoplado a um condensador serpentina de vidro. A mistura no interior do balão foi mantida sob agitação (300 rpm) e aquecido a 80 ºC por 0 a 480 min. Razões sólido-líquido ($m_{calcopirita}/m_{ES}$) de 0,02 e 0,04 g g^{-1} foram investigadas. Após o aquecimento do sistema pelo tempo desejado separou-se o lixiviado (solução) do sólido remanescente por filtração com o auxílio de um filtro de fluoreto de polivinilideno (PVDF) (0,45 μm). O lixiviado foi pesado e armazenado apropriadamente e o teor de metal foi determinado por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) Varian, modelo AA240. A eficiência de lixiviação (% L) foi obtida de acordo com a equação 1.1:

$$\%L = \frac{x_{Cu} * m_{lixiviado}}{m_{solido} * \%_{comp}} * 100\% \qquad (1.1)$$

onde x_{Cu} é a concentração de metal no lixiviado, $m_{lixiviado}$ é a massa do lixiviado, $m_{sólido}$ é a massa sólida inicial usada no experimento de lixiviação e $\%_{comp}$ é a concentração de metal no sólido inicial.

2.2.5. Cinética de dissolução

Para determinar os parâmetros de controle e a taxa de lixiviação, foram utilizados os resultados obtidos no processo de lixiviação de 0,04 g de pó de minério com 1,0 g de ES com 30 % de H_2O em diferentes tempos (1-480 min) à 80 °C e 300 rpm uma vez que essa condição foi a que forneceu maior eficiência de lixiviação. Os resultados obtidos no experimento foram analisados pelo modelo de núcleo encolhido [26], em que a taxa de lixiviação é controlada por um dos seguintes passos: Controle de difusão do filme, controle de reação química de superfície, controle de difusão através de uma camada de produto para partículas esféricas, controle de difusão no filme para partículas esféricas pequenas, controle de difusão no filme para partículas esféricas grandes e controle de difusão através de uma camada de produto para partículas cilíndricas [27]. As equações de cada modelo ajustado são apresentadas da Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Equações dos modelos cinéticos avaliados

Modelo	equação	
controle de difusão do filme	$y = x$	(1a)
controle de reação química de superfície (partículas esféricas pequenas ou grandes)	$y = 1 - (1 - x)^{1/3}$	(1b)
controle de difusão através de uma camada de produto (partículas esféricas)	$y = 1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x)$	(1c)
controle de difusão no filme (pequenas partículas esféricas)	$y = 1 - (1 - x)^{2/3}$	(1d)
controle de difusão no filme (partículas esféricas grandes)	$y = 1 - (1 - x)^{1/2}$	(1e)
controle de difusão através de uma camada de produto (partículas cilíndricas)	$y = x + (1 - x)\ln(1 - x)$	(1f)

2.2.6. Ensaios eletroquímicos

Todos os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em um sistema convencional de três eletrodos: contra-eletrodo de platina, eletrodo de referência Ag/AgCl (3,0 mol L^{-1} KCl) e eletrodo de trabalho. Dois eletrodos de trabalho foram utilizados. O primeiro foi o carbono vítreo (GCE) com diâmetro de 3,0 mm para avaliar o comportamento eletroquímico do ES_{hif} por voltametria cíclica. O segundo foi uma placa de inox 304 (1,0 × 1,0 cm^2) para a eletrodeposição de cobre. Os eletrodos foram inseridos em celas eletroquímica apropriadas e conectados a um potenciostato/galvanostato PGSTAT128N da Methrom controlado pelo software Nova 2.1.5. Antes de cada experimento, os eletrodos de trabalho foram polidos em tecido metalográfico usando alumina 1,0 μm, lavados exaustivamente com água ultrapura, deixados em banho ultrassom por 3 min em água ultrapura e lavados com etanol 70 % (v/v).

2.2.6.1. Viabilidade do uso do ES_{hif} como eletrólito suporte

Para investigar o comportamento eletroquímico do cobre presente no lixiviado, os ensaios de voltametria cíclica (CV) foram conduzidos transferindo-se diretamente o lixiviado de calcopirita para a célula eletroquímica para condução dos ensaios eletroquímicos de forma que, o meio de ES_{hif} fosse explorado como eletrólito suporte. A CV foi realizada na faixa de potencial de −0,60 a +0,80 V em uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}, a 50°C.

2.2.6.2. Eletrodeposição do cobre

Para a eletrodeposição de cobre foi utilizada como eletrodo de trabalho uma placa de aço inox 304. Para isso, eletrodo de trabalho foi fixado em um suporte contendo tampa de vedação com o-Ring® para delimitação da área geométrica em 0,44 cm^2. Os ensaios cronoamperométricos foram realizados fixando o potencial de redução em −0,90 V por 180 min, a 50 °C.

2.3. Resultados e Discussão

2.3.1. Caracterização do concentrado de calcopirita

A concentração de cobre, ferro e enxofre no concentrado de calcopirita é 31,25, 17,74, 22,07 % (m/m), respectivamente. Estes valores estão próximos dos teores tipicamente reportados na literatura 30, 20 e 20 % (m/m) de Cu, Fe e S, respectivamente [3].

2.3.2. Dissolução do concentrado de calcopirita

2.3.2.1. Influência do teor de água

A Figura 2.1 mostra a eficiência de dissolução do cobre em função do tempo utilizando o ES_{hif} 1ChCl:2MSA com teor de água de 0 a 30 % para dissolução. As demais condições, razão sólido-líquido 0,02 g g^{-1} e temperatura de 80 °C se mantiveram constantes. O aumento da quantidade de água na composição do ES, provocou um aumento na eficiência de dissolução. Utilizando o ES_{hif} 1ChCl:2MSA sem água a eficiência de dissolução do cobre foi 71 %. O ES 1ChCl:2MSA com 10 % de água não afeta a dissolução de cobre quando comparado ao ES sem água. Entretanto, o uso do ES_{hif} 1ChCl:2MSA com 30 % de água aumentou a eficiência de dissolução para 79 %.

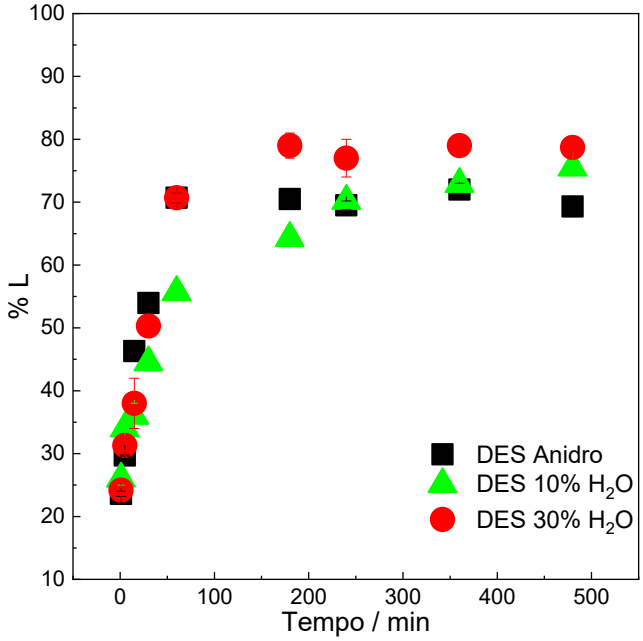


Figura 2.1. Influência do teor de água na lixiviação de cobre utilizando ES_{hif} 1ChCl:2MSA, 80 °C, 0,02 g g^{-1} S/L, 1-480 min.

O aumento da eficiência de lixiviação está atrelado com a diminuição da viscosidade do ES quando se adiciona água em sua composição. A diminuição da viscosidade facilita a interação entre o solvente e o minério contribuindo para a dissolução. Na literatura há relatos do efeito da água na viscosidade do ES_{hif}. Aravena et al. [28] demonstraram que pequenas quantidades de água adicionadas ao ES_{hif} constituído por cloreto de colina diminui a viscosidade do solvente. Aroso et al., [29] mostraram que quando o conteúdo de água em massa aumentou de 1 para 5 %, a viscosidade do ES_{hif} de ChCl com ácido tartárico a 70 °C diminuiu para cerca de 760 mPa s, implicando uma melhoria nas taxas de transferência de massa. Estudos demonstram que o solvente eutético mantem suas propriedades preservadas em teor de água até 42 % em massa [30], como no trabalho aqui proposto foram adicionados 30 % de água em massa na composição do ES_{hif}, garante-se que o ES_{hif} está com suas propriedades mantidas. Destaca-se que um teor de 30 % de água na mistura torna o solvente mais barato possibilitando sua aplicabilidade em grande escala com menor custo operacional. Assim, a concentração de água de 30 % (m/m) foi adotada para as próximas etapas.

2.3.2.2. Influência da razão sólido-líquido

A Figura 2.2 mostra a eficiência de dissolução de cobre em função do tempo para a razão sólido-líquido 0,02 e 0,04 g g^{-1}. O ES_{hif} 1ChCl:2MSA com teor de água de 30 % e a temperatura de 80 °C foram mantidos constantes. A eficiência de dissolução não é afetada pela variação da razão sólido-líquido, permanecendo em 79 % para ambas as razões 0,02 e 0,04 g g^{-1}.

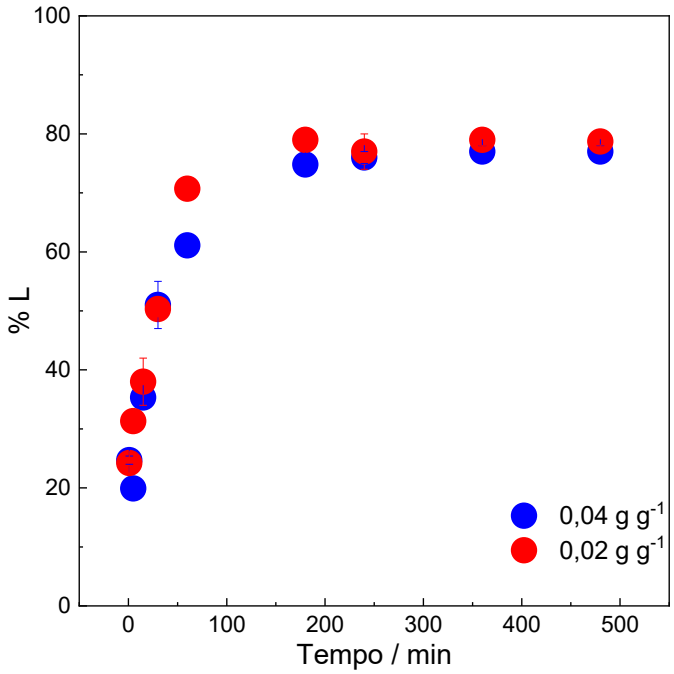


Figura 2.2. Influência da razão sólido-líquido no processo de lixiviação de cobre utilizando ES_{hif} 1ChCl:2MSA 30 % H_2O, 80 °C, 1-480 min.

A interação entre os componentes reacionais ocorre de acordo com a disponibilidade de ambos. O aumento da razão sólido-líquido neste caso, não influenciou na lixiviação de cobre pelo ES_{hif}. Esse comportamento pode ser devido à área superficial efetiva do concentrado de cobre que participa da lixiviação, sendo essa área limitante no processo, ou seja, mesmo com o aumento de lixiviante a quantidade de minério disponível para interação como o ES_{hif} permanece constante [3,31,32]. Dessa forma, a razão S/L de 0,04 g g^{-1} fornece menor quantidade de solvente e lixiviado com maiores concentrações de metal, minimizando custos operacionais. Para os próximos passos a razão S/L de 0,04 g g^{-1} foi selecionada.

2.3.2.3. Influência do tempo de lixiviação

Os resultados apresentados nas Figuras 2.1 e 2.2 mostram que a eficiência de lixiviação de cobre em 1 min é 20 %, tanto para a razão sólido-líquido de 0,02 quanto para 0,04 g g^{-1}. Com

o tempo de dissolução a eficiência aumenta alcançando seu máximo de 79 % em 180 min. Independente da condição reacional, a eficiência máxima de 79 % pode ser explicada devido à formação de enxofre elementar agregado à superfície do minério que impede a dissolução completa do cobre [3]. O tempo gasto de lixiviação para atingir-se o máximo de dissolução de cobre deste trabalho é inferior ao relatado por Carlesi et al. [24] que obtiveram máxima dissolução de cobre (16 %) a partir de 240 min, a 80 ºC, quando utilizaram o ES_{hif} ChCl e etilenoglicol (1:2). Em contraste, o ES_{hif} 1ChCl:2MSA empregado neste trabalho demonstra desempenho de lixiviação superior, atingindo 79 % de eficiência em temperatura idêntica, mas exigindo apenas 180 min de tempo de lixiviação. Portanto, neste trabalho, a primeira etapa do processo hidrometalúrgico, apresenta maior economia de tempo e energia, com maior eficiência de dissolução de calcopirita.

Anggara et al. [23] realizaram a eletrolixiviação de diferentes fontes de cobre, contudo, quando realizados a recuperação com sulfetos de cobre, mesmo obtendo uma pureza de 99 % do cobre, não obtiveram alta eficiência de lixiviação, chegando a aproximadamente 20 %. Em seus estudos os autores também lixiviaram um concentrado de cobre não sulfetado, alcançando 99,9 % de eficiência, porém não recuperaram o metal. Esse aumento significativo na taxa de lixiviação e na eficiência geral demonstra claramente a eficácia superior dos sistemas ES_{hif} baseados em MSA para recuperação de cobre de minérios de calcopirita. [33,34]

2.3.2.4. Influência da natureza do ES_{hif}

Carlesi et al., [24] utilizaram o ES_{hif} ChCl:etilenoglicol para lixiviar o concentrado de calcopirita. Os autores demonstraram que aumentar a temperatura de lixiviação para 80 °C aumenta a eficiência do processo. No entanto, nenhuma variação apreciável na eficiência de lixiviação foi observada quando a temperatura foi aumentada para 90 °C. A relação HBA/HBD nos ES_{hif} investigados, neste trabalho, foi de 1:2, pois relatos da literatura indicam melhor eficiência quando é utilizada uma relação de HBA para HBD de 1:2 [35]. Ainda, outros trabalhos mostraram que solvente eutético na proporção 1HBA:2HBD são excelentes soluções eletrolíticas para a eletrodeposição de cobre [36].

A Figura 2.3 mostra a eficiência de lixiviação quando diferentes ES_{hif} são empregados na lixiviação de cobre em uma razão sólido-líquido de 0,04 g g^{-1}, a 80 °C por 180 min. A eficiência de 32 % é obtida quando uma solução de 4,0 mol kg^{-1} é utilizada na lixiviação, em que a concentração de MSA é igual a encontrada no ES_{hif} MAS:ChCl, a qual proporciona 75 % de lixiviação de cobre. Entretanto, a utilização do ES_{hif} dihidrogenocitrato de colina + MSA e do ES_{hif} bitartarato de colina + MSA, os quais utilizam reagentes redutores, levaram a mais

baixa eficiência de dissolução do cobre 21 e 16 %, respectivamente. Estes resultados demonstram que as propriedades do ES_{hif} são importantes para a lixiviação de cobre.

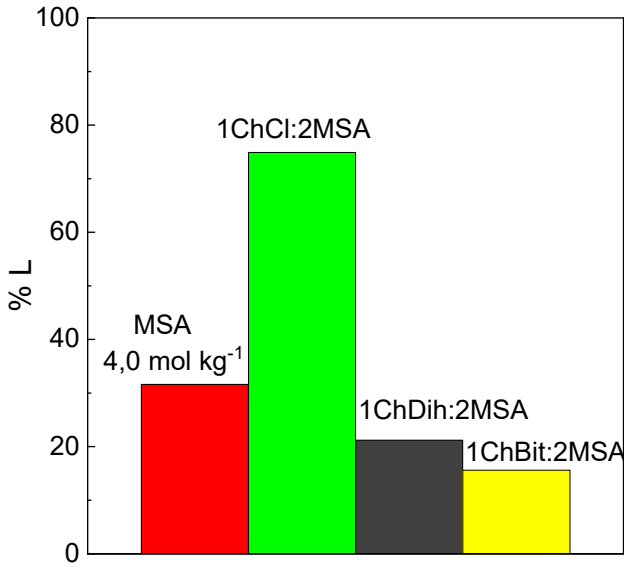


Figura 2.3. Influência do solvente no processo de dissolução de cobre. Condições: ES_{hif} (1HBA:2MSA 30 % H_2O), 180 min, 80°C, 0,04 g g^{-1}.

O aumento na dissolução de cobre quando utilizado ES_{hif} está atrelado com a necessidade de adicionar um reagente auxiliar, conforme descrito por Ahn et al. [21,22,37]. Entretanto, os reagentes auxiliares propostos pelos autores não são muito amigáveis. Apesar do poder redutor desses ES_{hif} composto por dihidrogenocitrato e bitartarato a solubilidade dos sais de cobre com esses íons é baixa, no meio reacional, dificultando a dissolução de cobre. Por outro lado, quando o ES_{hif} ChCl+MSA é usado a eficiência de dissolução aumenta devido ao poder redutor dos cloretos, além da alta solubilidade dos clorocomplexos de cobre [38].

A presença do cloreto no ES_{hif} favorece a lixiviação de acordo com o mecanismo proposto [21,22,37] Em primeiro lugar, os sítios ativos da calcopirita são atacados por MSA e O_2 [32,39] dissolvido em ES_{hif}, de acordo com a Equação 1.2:

$$CuFeS_2 + 4CH_3SO_3H + O_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S + 2H_2O + 4CH_3SO_3^- \qquad (1.2)$$

A partir desse estágio, dois mecanismos simultâneos começam a ocorrer. A primeira é a formação do complexo de cloreto cúprico devido à disponibilidade de cloreto do sal de colina de acordo com a Equação 1.3:

$$Cu^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons CuCl^+ \qquad (1.3)$$

Este complexo formado interage com o minério, formando um complexo de cloreto cuproso, que na presença de oxigênio é instável, e o cobre é oxidado novamente a cloreto

cúprico de acordo com as Equações 1.4 e 1.5:

$$CuFeS_2 + 3CuCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons 4CuCl + Fe^{2+} + 2S \quad (1.4)$$

$$4CuCl + O_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 4CuCl^+ + 2H_2O \quad (1.5)$$

Concomitantemente, o ferro dissolvido da reação na Equação 1.2 na presença de oxigênio dissolvido, meio ácido e alta temperatura é oxidado de acordo com a Equação 1.6:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ = 4Fe^{3+} + 2H_2O \quad (1.6)$$

Este ferro (III) também interage com a calcopirita, favorecendo a lixiviação de cobre de acordo com a Equação 1.7:

$$CuFeS_2 + 4Fe^{3+} = Cu^{2+} + 5Fe^{2+} + 2S \quad (1.7)$$

Assim, a equação global para a lixiviação da calcopirita com ES pode ser descrita por:

$3CuFeS_2 + 12CH_3SO_3H + 3O_2 + 2ChCl \rightleftharpoons 3Cu^{2+} + 3Fe^{2+} + 2Cl^- + 6S + 6H_2O + 12CH_3SO_3^- + 2Ch^+$ (1.8)

Dessa forma, o ES_{hif} composto por 1ChCl:2MSA foi escolhido para os próximos passos.

2.3.3. Cinética de dissolução

O modelo de núcleo reduzido é comumente utilizado para descrever o mecanismo de lixiviação em sistemas heterogêneos [40]. A lixiviação da calcopirita se enquadra neste sistema de reação heterogênea uma vez que participam do sistema uma substância sólida e outra líquida. Os resultados dos ajustes experimentais nas equações do modelo de núcleo encolhido são apresentados na Tabela 2.2 e na Figura 2.4. O modelo que se ajustou aos dados foi o controle de difusão no filme para pequenas partículas esféricas e para o modelo de controle de difusão no filme para partículas esféricas grandes, com coeficientes de correlação de 0,995 e 0,993, respectivamente.

Tabela 2.1. Ajustes lineares dos modelos cinéticos estudados neste trabalho

modelo	ajuste / r^2
controle de difusão do filme	0,987
controle de reação química de superfície (partículas esféricas pequenas ou grandes)	0,988
controle de difusão através de uma camada de produto (partículas esféricas)	0,983
controle de difusão no filme (pequenas partículas esféricas)	0,995
controle de difusão no filme (partículas esféricas grandes)	0,993
controle de difusão através de uma camada de produto (partículas cilíndricas)	0,987

Os resultados obtidos no sistema de lixiviação estão relacionados com as características do solvente utilizado no procedimento. A viscosidade do ES_{hif} quando comparada às soluções aquosas é um fator que influencia na migração dos íons durante o processo de lixiviação, onde soluções mais viscosas possuem migração mais lenta [3]. Outra explicação também para esse ajuste é a granulometria do minério, composto majoritariamente por microgrãos com 59,9 % de partículas com diâmetro inferior a 37 µm e as demais partículas variam de tamanho aumentando até 210 µm.

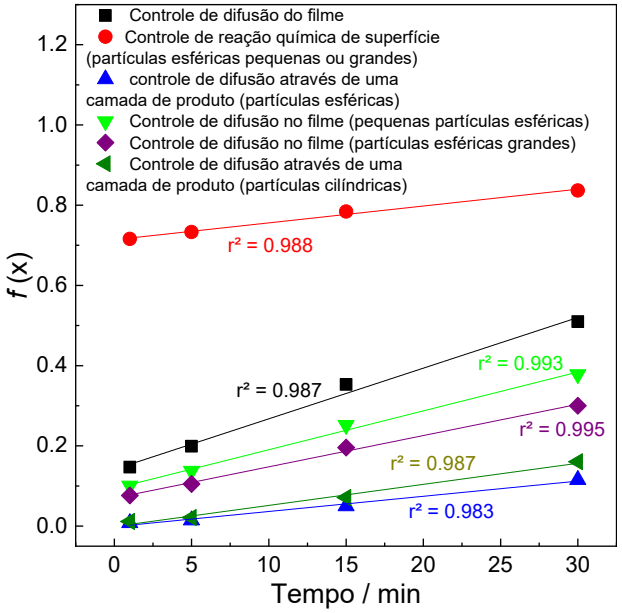


Figura 2.4. Ajustes lineares dos modelos cinéticos.

2.3.4. Análise por espectroscopia de difração de raios-X

A Figura 2.5A mostra o difratograma de raios-X da amostra do concentrado de calcopirita. A presença de picos referente aos compostos $CuFeS_2$ e SiO_2 indica que a amostra é constituída majoritariamente calcopirita ($CuFeS_2$) e sílica, como relatado na literatura por [3,21,41].

A Figura 2.5B apresenta o difratograma de raios-X do sólido residual da dissolução de cobre nas condições de lixiviação 1ChCl:2MSA com 30 % de H_2O, 80 °C, 180 min e razão sólido líquido de 0,04 g g^{-1}. A intensidade dos picos de cobre referentes ao concentrado diminuiu em comparação com o concentrado antes da lixiviação, comprovando que a lixiviação dos metais da calcopirita ocorreu com eficiência. Por outro lado, há um aumento nas intensidades dos picos do SiO_2, relacionado à maior concentração desse óxido no resíduo após lixiviação. Um pequeno aumento pode ser observado no pico referente ao enxofre elementar

que pode ser explicado por que o enxofre é um subproduto da lixiviação de calcopirita com MSA [21].

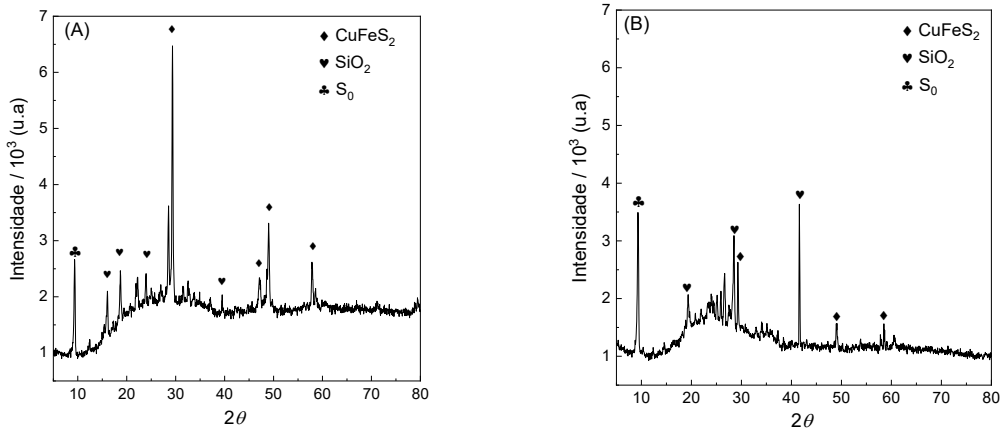


Figura 2.5. (A) DRX obtido para o concentrado de minério e **(B)** para o resíduo do minério de calcopirita após 180 min de contato com o ES_{hif}.

2.3.5. Investigação Eletroquímica

2.3.5.1. Comportamento eletroquímico do solvente

A Figura 2.6 mostra o voltamograma cíclico obtido do lixiviado de calcopirita utilizando o ES como eletrólito, ao qual dois pares de picos redox foram observados. Os picos de oxidação são evidenciados em -0,20 e 0,40 V, já os picos de redução são evidenciados em -0,40 e 0,32 V. O estudo da velocidade de varredura foi conduzido para avaliar em mais detalhes os processos redox obtidos para o cobre lixiviado em meio de ES_{hif}. Os voltamogramas cíclicos obtidos no intervalo de velocidades de varredura de 10 a 100 mV s^{-1} encontram-se na Figura 2.7(A). A partir destes, os gráficos de corrente de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) foram construídos, sendo estes mostrados na Figura 2.7(B).

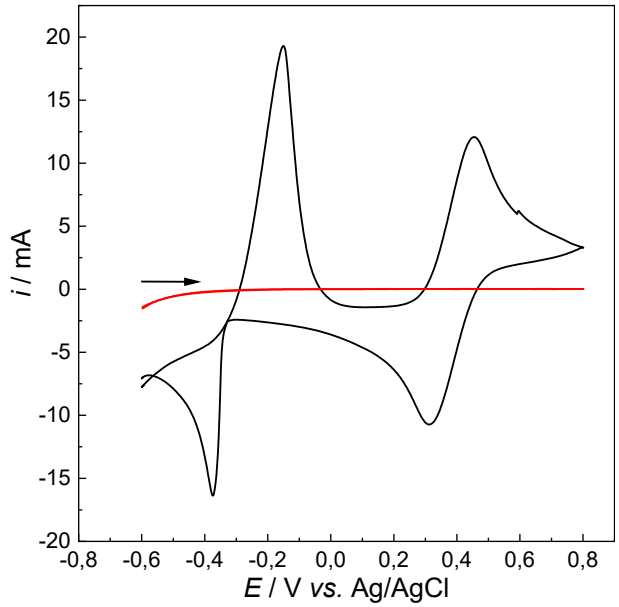


Figura 2.6. Voltamogramas cíclicos obtidos para o ES_{hif} ChCl:MSA (linha vermelha) e para o lixiviado de calcopirita em ES_{hif} ChCl:MSA a 50 °C (linha preta). v = 50 mV s^{-1}.

O pico em +0,32 V corresponde à redução do complexo cloreto cúprico ao complexo cloreto cuproso. A varredura reversa mostra o pico anódico correspondente em +0,40 V para oxidação de íons cobre(I) em íons cobre(II). O segundo pico de redução em −0,40 V se refere à redução dos íons cuproso resultantes em cobre. O pico anódico em −0,20 V pode ser atribuído à oxidação de cobre a íons cobre(I) [42]. Um comportamento redox similar envolvendo cloro complexos de cobre ocorrendo em dois estágios é reportado para soluções aquosas [43]. Os incrementos da densidade de corrente abaixo de −0,90 V do potencial são devido aos processos redox do ES [42]. Pollet et al. [44] observaram o mesmo comportamento com dois pares redox para $CuCl_2$ em ES_{hif} composto por cloreto de potássio e glicerina 200. Os valores dos potenciais de pico dependem fortemente da natureza do eletrólito, com isso, as equações redox que definem o fenômeno de oxirredução de cobre são apresentadas nas equações 1.9 e 1.10 [43]. Indicando que o cobre participa eletroquimicamente do processo nas condições realizadas neste estudo.

$$Cu^{2+}_{DES} + 1e^- \rightleftharpoons Cu^{+}_{DES} \qquad \text{Eq. 1.9}$$

$$Cu^{+}_{DES} + 1e^- \rightleftharpoons Cu^{0}_{s} \qquad \text{Eq. 1.10}$$

Mandroyan et al. [45] estudaram o efeito do ultrassom e da temperatura na eletrorredução do cobre em ES_{hif}, utilizando um ES_{hif} composto por ChCl:etilenoglicol e realizaram os estudos voltamétricos utilizando uma solução de $CuCl_2$ em meio de ES_{hif}. O comportamento de oxirredução dos íons cobre a cobre metálico em ES_{hif} apresentou o mesmo

comportamento que o encontrado neste trabalho. Outro trabalho relatado na literatura [46] investigou a formação eletroquímica e estabilidade de filmes finos de seleneto de cobre em ES_{hif} cloreto de colina-ureia utilizando eletrodo de ouro. Os autores realizaram a voltametria cíclica da solução de cobre(II), obtendo o mesmo perfil voltamétrico encontrado neste trabalho. Os autores ainda relataram que os filmes formados em meio de ES_{hif} são mais estáveis quando utilizaram ES_{hif} como solução eletrolítica, favorecendo assim o comportamento redox do cobre.

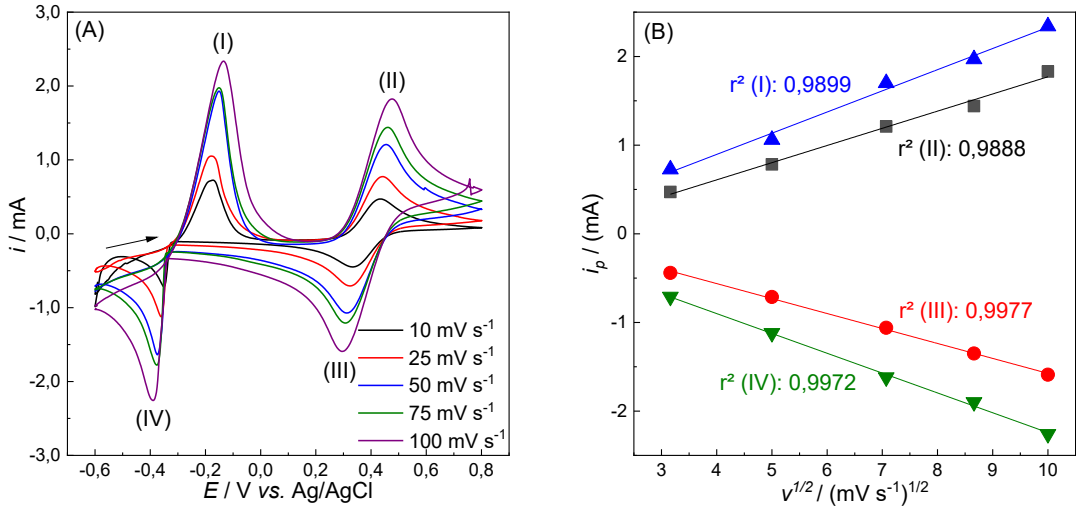


Figura 2.7. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o lixiviado de calcopirita em ES_{hif} ChCl:MSA em diferentes velocidades de varredura (10 – 100 mV s^{-1}) a 50 °C. (B) Gráficos de I_{pa} *vs.* $v^{1/2}$ e I_{pc} *vs.* $v^{1/2}$ obtidos para os respectivos pares redox.

As curvas de I_{pa} *vs.* $v^{1/2}$ e I_{pc} *vs.* $v^{1/2}$, apresentaram um padrão linear sugerindo que os processos redox envolvendo cobre foram controladas por processos de difusão [45]. Os mesmos resultados foram obtidos por Gu et al. [47], que investigaram o comportamento de zinco utilizando como percursor o sal do metal em meio a ES_{hif} de ChCl e ureia, demonstrando que a eletrodeposição do zinco é controlada por difusão. Outro trabalho investigou a formação de filmes de estanho em eletrodo de cobre em meio ao mesmo ES_{hif} ChCl e ureia, e foi verificado que o fenômeno de migração é controlado por difusão [48], corroborando com os resultados obtidos neste trabalho.

2.3.5.2. Eletrodeposição cronoamperométrica

A recuperação de metais, via procedimentos eletroquímicos, é considerada uma boa opção, pois a força motriz durante o processo de nucleação pode ser alterada alterando o potencial aplicado durante o processo de eletrodeposição. A Figura 2.8A mostra o

cronoamperograma do lixiviado de calcopirita em ES_{hif}. Nesse caso, o programa de potencial incluiu um potencial aplicado de 0,0 V por 10 s, seguido por uma mudança para -0,90 V por 180 min. A Figura 2.8B apresenta a eficiência de eletrodeposição de cobre a partir do lixiviado em função do tempo. A Figura 2.8C apresenta a voltametria antes e após eletrodeposição de cobre, indicando que o metal foi eletrodepositado devido ao desaparecimento dos picos redox.

O cronoamperograma obtido a – 0,90 V (Figura 1.8A) revela o comportamento típico do processo de eletrodeposição de cobre a partir do ES_{hif} 1 ChCl : 2 MSA com 30 % de água. Inicialmente entre 10 e 200 s, observa-se uma breve região capacitiva associada ao carregamento da dupla camada elétrica e à formação dos núcleos metálicos sobre a superfície do eletrodo, compatível com um mecanismo de nucleação tridimensional progressiva para sistemas contendo sais de colina e ácido metanossulfônico [49]. Entre 200 e 600 s a corrente catódica torna-se mais intensa, atingindo um valor máximo em aproximadamente 600 s, o que indica o crescimento dos núcleos e aumento da área eletroativa disponível para deposição. Esse comportamento foi anteriormente observado por Abbott et al. [36] em solventes eutéticos ricos em cloreto, nos quais a deposição de cobre ocorre via redução sequencial de Cu^{2+} para Cu^{+} e, posteriormente, para o estado metálico, conforme descrito pelo modelo de Scharifker–Hills [50].

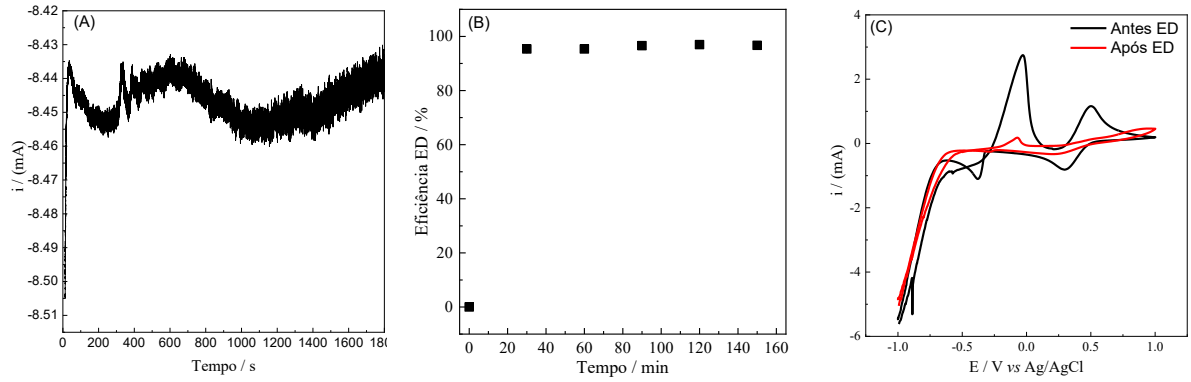


Figura 2.8. (A) Cronoamperograma do lixiviado após 30 min em potencial de – 0,90 V, **(B)** Eficiência de eletrodeposição em função do tempo utilizando a placa de INOX de 4,50 cm², **(C)** Voltamograma cíclico antes e após eletrodeposição de cobre utilizando ES como solução eletrolítica.

Na fase subsequente, a partir de 600 s, a corrente apresenta uma tendência de elevação moderada (menor intensidade catódica), sugerindo um regime de controle difusional, influenciado pelo empobrecimento de íons cobre(II) na interface eletrodo-solução e pelo acúmulo de subprodutos como enxofre elementar e íons férricos [36]. Pequenas oscilações observadas ao longo do tempo são atribuídas ao desprendimento intermitente de partículas fracamente aderidas ao substrato, um fenômeno comum em meios viscosos com limitada renovação de interface. A razão entre a corrente mínima e a corrente final ($|i|_{in}/|i|_{1800s}$ = 1,008) confirma que, apesar da diminuição da concentração de Cu^{2+} no eletrólito, o ES mantém uma estabilidade eletroquímica adequada e capacidade de condução suficiente para sustentar ciclos adicionais de eletrodeposição [51–53].

O voltamograma (Figura 2.8C) registrado para o lixiviado pós-eletrodeposição revela três aspectos centrais do sistema Cu– ES_{hif} (ChCl:MSA + 30 % H_2O). No varrimento catódico, a corrente torna-se rapidamente limitada por difusão entre –0,3 V e –0,9 V vs. Ag/AgCl, mas sem o pico bem definido típico da redução Cu^{2+}/Cu^{+}, isso indica que a maior parte dos íons cobre (II) foi efetivamente removida do lixiviado na etapa de eletrodeposição, restando apenas traços que se reduzem sob regime de transporte lento em meio viscoso [36]. Já no varrimento anódico surge um pico estreito em torno de –0,05 V, atribuído à redissolução do filme metálico recém-depositado ($Cu^0 \rightarrow Cu^{+}$), seguido de uma onda mais larga, que se estende até +0,8 V, correspondente à oxidação de Cu^{+}/Cu^0 remanescentes e possivelmente de espécies cloro-complexadas ($CuCl_2^{-}/CuCl_3^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$). A baixa variação entre as correntes catódicas e anódicas confirma a relativa reversibilidade do casal redox Cu^{+}/Cu^0 no ES_{hif}, enquanto a queda acentuada de corrente positiva após +0,9 V sugere estabilidade eletroquímica do meio sem decomposição do solvente [53,54].

A eletrodeposição utilizando um eletrodo de INOX com 4,5 cm² de área mostrou que em apenas 30 min, foi observada 97 % de cobre metálico depositado com 100 % de pureza, cuja cor característica aderida à superfície do eletrodo indica a conversão efetiva de Cu^{2+} em Cu^0. A Figura 2.9A apresenta a foto da placa de INOX após eletrodeposição de cobre por 30 min. A Figura 2.9B apresenta o espectro EDS obtido durante a análise do sólido depositado no substrato de INOX, mostrando a análise elementar semiquantitativa. A Figura 2.9C fornece as imagens de MEV registradas para o substrato usado antes da eletrodeposição. A Figura 2.9D apresenta a imagem de MEV da placa de INOX após eletrodeposição do cobre e a Figura 2.9E apresenta o MEV do sólido desprendido da placa durante o processo de eletrodeposição, depositando no fundo do reator experimental.

Os resultados indicam que o material adsorvido na placa de inox é construído por cobre,

demonstrado a eficiência e a viabilidade do sistema proposto para a obtenção de cobre com elevada pureza, a partir de concentrado de calcopirita, utilizando como meio de lixiviação e de eletrodeposição um ES_{hif}.

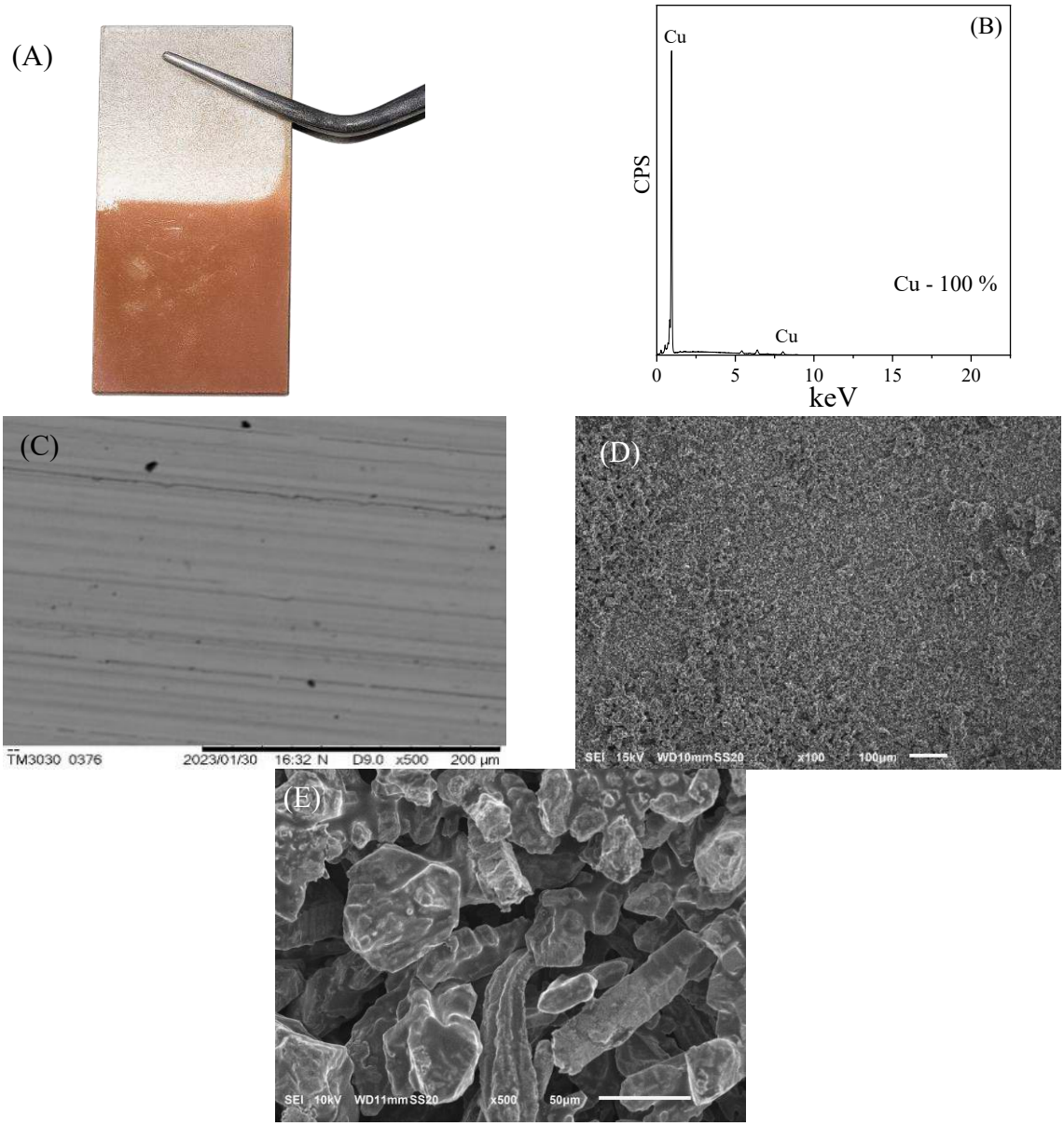


Figura 2.9. (A) Foto da placa de INOX após eletrodeposição de cobre, **(B)** Espectro EDS e análise semiquantitativa do sólido depositado no substrato da chapa de aço inoxidável, (C) substrato de aço inoxidável antes da eletrodeposição (ampliação de 500×), **(D)** material eletrodepositado na superfície de aço inoxidável (ampliação de 100×), **(E)** MEV do sólido desprendido durante o processo de eletrodeposição (ampliação de 500×).

2.4. Conclusão

A utilização de ES na recuperação de cobre de minério é uma rota alternativa e eficaz, possibilitando lixiviar 75 % em apenas 180 min, utilizando o ES_{hif} 1ChCl:2MSA 30 % H_2O na proporção de 0,04 g g^{-1}. O estudo cinético demonstra que a lixiviação é comandada pela difusão do líquido sobre a partícula do sólido com coeficiente de correlação igual a 0,95. Os ensaios eletroquímicos apresentaram que o ES_{hif} é uma excelente alternativa de solução eletrolítica, onde dois pares de picos foram evidenciados, sendo referentes à oxidação e redução de cobre, que ocorre em duas etapas, primeiro a conversão em Cu^+ e posteriormente Cu^0, o estudo de velocidades demonstrou que o fenômeno é comandado por difusão, e a recuperação eletroquímica apresentou em apenas 30 min 99 % de cobre metálico com 100 % de pureza. No presente estudo, o ES_{hif} formado por ChCl:MSA foi promissor em todo o processo de recuperação de cobre, podendo ser reutilizado como agente lixiviante e solução eletrolítica sem nenhuma etapa adicional por pelo menos 3 ciclos.

2.5. Referências

[1] K. Daehn, A. Allanore, Electrolytic production of copper from chalcopyrite, Curr Opin Electrochem 22 (2020) 110–119. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.04.011.

[2] R. Chatterjee, S. Chaudhuri, S.K. Kuila, D. Ghosh, Structural, microstructural, and thermal characterizations of a chalcopyrite concentrate from the Singhbhum shear zone, India, International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials 22 (2015) 225–232. https://doi.org/10.1007/s12613-015-1065-3.

[3] R. Choudhari, J.K. Singh, D. Mishra, S. Sinha, S. Shekhar, K.K. Sahu, Simultaneous extraction of copper and iron from chalcopyrite concentrate via surfactant-assisted chlorination leaching, Mater Today Proc (2023). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.08.339.

[4] F. Golaghaei, A. Mohadesi, S.A. Ataei, M.A. Karimi, M. Torabi, Optimizing the leaching conditions of chalcopyrite/pyrite concentrate in Sarcheshmeh Copper Complex using response surface methodology, Chem Eng Commun 211 (2024) 221–228. https://doi.org/10.1080/00986445.2023.2230563.

[5] A. Adamou, A. Nicolaides, C. Varotsis, Bio-hydrometallurgy dynamics of copper sulfide-minerals probed by micro-FTIR mapping and Raman microspectroscopy, Miner Eng 132 (2019) 39–47. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.038.

[6] P. Baláž, A. Aláčová, M. Achimovičová, J. Ficeriová, E. Godočíková, Mechanochemistry in hydrometallurgy of sulphide minerals, Hydrometallurgy 77 (2005) 9–17. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.09.009.

[7] Z. Tian, H. Li, Q. Wei, W. Qin, C. Yang, Effects of redox potential on chalcopyrite leaching: An overview, Miner Eng 172 (2021) 107135. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107135.

[8] C. Martínez-Bussenius, Á. Videla, Iodide-assisted leaching of chalcopyrite concentrate in acidic chloride solution: Effect of different parameters on the copper extraction rate, Miner Eng 213 (2024) 108752. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108752.

[9] R. Zhang, C. Sun, J. Kou, H. Zhao, D. Wei, Y. Xing, Enhancing the Leaching of Chalcopyrite Using Acidithiobacillus ferrooxidans under the Induction of Surfactant Triton X-100, Minerals 9 (2018) 11. https://doi.org/10.3390/min9010011.

[10] P.B. Kowalczuk, D.O. Manaig, K. Drivenes, B. Snook, K. Aasly, R.A. Kleiv, Galvanic Leaching of Seafloor Massive Sulphides Using MnO2 in H2SO4-NaCl Media, Minerals 8 (2018) 235. https://doi.org/10.3390/min8060235.

[11] G. Nazari, D.G. Dixon, D.B. Dreisinger, The mechanism of chalcopyrite leaching in the presence of silver-enhanced pyrite in the Galvanox™ process, Hydrometallurgy 113–114 (2012) 122–130. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.011.

[12] Z. Tian, H. Li, Q. Wei, W. Qin, C. Yang, Effects of redox potential on chalcopyrite leaching: An overview, Miner Eng 172 (2021) 107135. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107135.

[13] D. Shin, J. Ahn, J. Lee, Kinetic study of copper leaching from chalcopyrite concentrate in alkaline glycine solution, Hydrometallurgy 183 (2019) 71–78. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.021.

[14] J.J. Eksteen, E.A. Oraby, B.C. Tanda, A conceptual process for copper extraction from chalcopyrite in alkaline glycinate solutions, Miner Eng 108 (2017) 53–66. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.02.001.

[15] B.C. Tanda, J.J. Eksteen, E.A. Oraby, G.M. O'Connor, The kinetics of chalcopyrite leaching in alkaline glycine/glycinate solutions, Miner Eng 135 (2019) 118–128. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.035.

[16] A. Nabizadeh, V. Aghazadeh, Dissolution study of chalcopyrite concentrate in oxidative ammonia/ammonium carbonate solutions at moderate temperature and ambient pressure, Hydrometallurgy 152 (2015) 61–68. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.009.

[17] M.D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney, Environmental benefits of methanesulfonic acid, Green Chemistry 1 (1999) 127–140. https://doi.org/10.1039/a900157c.

[18] K. Binnemans, P.T. Jones, Methanesulfonic Acid (MSA) in Hydrometallurgy, Journal of Sustainable Metallurgy 9 (2023) 26–45. https://doi.org/10.1007/s40831-022-00641-6.

[19] Z. Maugeri, P. Domínguez de María, Novel choline-chloride-based deep-eutectic-solvents with renewable hydrogen bond donors: levulinic acid and sugar-based polyols, RSC Adv. 2 (2012) 421–425. https://doi.org/10.1039/C1RA00630D.

[20] S.C. Baker, D.P. Kelly, J.C. Murrell, Microbial degradation of methanesulphonic acid: a missing link in the biogeochemical sulphur cycle, Nature 350 (1991) 627–628. https://doi.org/10.1038/350627a0.

[21] J. Ahn, J. Wu, J. Lee, Investigation on chalcopyrite leaching with methanesulfonic acid (MSA) and hydrogen peroxide, Hydrometallurgy 187 (2019) 54–62. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.001.

[22] J. Ahn, J. Wu, J. Lee, Alternative Lixiviant for Copper Leaching from Chalcopyrite Concentrate, in: 2018: pp. 1257–1265. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_102.

[23] S. Anggara, F. Bevan, R.C. Harris, J.M. Hartley, G. Frisch, G.R.T. Jenkin, A.P. Abbott, Direct extraction of copper from copper sulfide minerals using deep eutectic solvents, Green Chemistry 21 (2019) 6502–6512. https://doi.org/10.1039/C9GC03213D.

[24] C. Carlesi, R.C. Harris, A.P. Abbott, G.R.T. Jenkin, Chemical Dissolution of Chalcopyrite Concentrate in Choline Chloride Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent, Minerals 12 (2022) 65. https://doi.org/10.3390/min12010065.

[25] E. Gómez, P. Cojocaru, L. Magagnin, E. Valles, Electrodeposition of Co, Sm and SmCo from a Deep Eutectic Solvent, Journal of Electroanalytical Chemistry 658 (2011) 18–24. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.04.015.

[26] T. Hidalgo, L. Kuhar, A. Beinlich, A. Putnis, Kinetics and mineralogical analysis of copper dissolution from a bornite/chalcopyrite composite sample in ferric-chloride and

methanesulfonic-acid solutions, Hydrometallurgy 188 (2019) 140–156. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.009.

[27] R. Winarko, D.B. Dreisinger, A. Miura, C. Tokoro, W. Liu, Kinetic modelling of chalcopyrite leaching assisted by iodine in ferric sulfate media, Hydrometallurgy 197 (2020) 105481. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105481.

[28] P. Aravena, E. Cea-Klapp, N.F. Gajardo-Parra, C. Held, J.M. Garrido, R.I. Canales, Effect of water and hydrogen bond acceptor on the density and viscosity of glycol-based eutectic solvents, J Mol Liq 389 (2023) 122856. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122856.

[29] I.M. Aroso, A. Paiva, R.L. Reis, A.R.C. Duarte, Natural deep eutectic solvents from choline chloride and betaine – Physicochemical properties, J Mol Liq 241 (2017) 654–661. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.051.

[30] A.P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids, J Am Chem Soc 126 (2004) 9142–9147. https://doi.org/10.1021/ja048266j.

[31] Z. Xing, G. Cheng, H. Yang, X. Xue, P. Jiang, Mechanism and application of the ore with chlorination treatment: A review, Miner Eng 154 (2020) 106404. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106404.

[32] I.F. Barton, J.B. Hiskey, Chalcopyrite leaching in novel lixiviants, Hydrometallurgy 207 (2022) 105775. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105775.

[33] S. Routray, B. Behera, B. Marandi, K. Sanjay, M.K. Ghosh, B. Dash, Insight into Cu Extraction Using Deep Eutectic Solvent: Reaction Mechanism, Metallurgical and Materials Transactions B 56 (2025) 292–299. https://doi.org/10.1007/s11663-024-03320-x.

[34] M.C. Ruiz, K.S. Montes, R. Padilla, Chalcopyrite leaching in sulfate–chloride media at ambient pressure, Hydrometallurgy 109 (2011) 37–42. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.05.007.

[35] K. Zhou, X. Dai, P. Li, L. Zhang, X. Zhang, C. Wang, J. Wen, G. Huang, S. Xu, Recent advances in deep eutectic solvents for next-generation lithium batteries: Safer and greener, Prog Mater Sci 146 (2024) 101338. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2024.101338.

[36] A.P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K.J. McKenzie, K.S. Ryder, Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride, Physical Chemistry Chemical Physics 11 (2009) 4269. https://doi.org/10.1039/b817881j.

[37] J. Ahn, J. Wu, J. Lee, A Comparative Kinetic Study of Chalcopyrite Leaching Using Alternative Oxidants in Methanesulfonic Acid System, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 43 (2022) 390–401. https://doi.org/10.1080/08827508.2021.1893719.

[38] H.R. Watling, Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options, Hydrometallurgy 146 (2014) 96–110. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.03.013.

[39] R. Zhang, Y. Mao, C. Liu, W. Ni, Synergistic catalytic effect of chloride ion and ammonium ion on the leaching of chalcopyrite in sulfuric acid solution, Miner Eng 185 (2022) 107686. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107686.

[40] Octave Levenspiel, Engenharia das reações químicas, 2000.

[41] Y. Zhang, L. Zhang, G. Wang, L. Shen, S. Hu, L. Shen, G. Gu, H. Zhao, Bioleaching residue-introduced thermal activation-leaching of refractory chalcopyrite, Miner Eng 203 (2023) 108368. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108368.

[42] A. Sharma, R. Sharma, R.C. Thakur, L. Singh, An overview of deep eutectic solvents: Alternative for organic electrolytes, aqueous systems & ionic liquids for electrochemical energy storage, Journal of Energy Chemistry 82 (2023) 592–626. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.03.039.

[43] A.L. Portela, M.L. Teijelo, G.I. Lacconi, Mechanism of copper electrodeposition in the presence of picolinic acid, Electrochim Acta 51 (2006) 3261–3268. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.09.029.

[44] B.G. Pollet, J.-Y. Hihn, T.J. Mason, Sono-electrodeposition (20 and 850kHz) of copper in aqueous and deep eutectic solvents, Electrochim Acta 53 (2008) 4248–4256. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.059.

[45] A. Mandroyan, M. Mourad-Mahmoud, M.-L. Doche, J.-Y. Hihn, Effects of ultrasound and temperature on copper electro reduction in Deep Eutectic Solvents (DES), Ultrason Sonochem 21 (2014) 2010–2019. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.019.

[46] A. Sorgho, E.A. Mernissi Cherigui, M. Bougouma, F.K. Aldibaja, B. Nisol, F. Reniers, C. Buess-Herman, T. Doneux, Electrochemical formation and stability of copper selenide thin films in the choline chloride-urea deep eutectic solvent at gold electrode, Electrochim Acta 424 (2022) 140676. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140676.

[47] D. Gu, J. Li, C. Xu, S. Wang, G. Xiang, W. Chen, Q. Zhang, Y. Hua, Y. Li, Existence forms and electrodeposition behavior of various zinc compounds in choline chloride − Urea deep-eutectic solvent, J Mol Liq 394 (2024) 123592. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123592.

[48] L.A. Azpeitia, C.A. Gervasi, A.E. Bolzán, Electrochemical formation of Sn films on copper by overpotential and underpotential electrodeposition in deep eutectic solvents, Journal of Electroanalytical Chemistry 944 (2023) 117637. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117637.

[49] A.P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K.S. Ryder, D. Weston, The electrodeposition of silver composites using deep eutectic solvents, Physical Chemistry Chemical Physics 14 (2012) 2443. https://doi.org/10.1039/c2cp23712a.

[50] B. Scharifker, G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, Electrochim Acta 28 (1983) 879–889. https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9.

[51] K.A. Omar, R. Sadeghi, Database of deep eutectic solvents and their physical properties: A review, J Mol Liq 384 (2023) 121899. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121899.

[52] S. Mishra, P. Ram Jadhao, V. Pandey, K.K. Pant, D. Harbottle, Exploring deep eutectic solvents of methane sulfonic acid and choline chloride: Formation, properties, and metal solvent effectiveness, J Mol Liq 415 (2024) 126338. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126338.

[53] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, Chem Soc Rev 41 (2012) 7108. https://doi.org/10.1039/c2cs35178a.

[54] K.A. Omar, R. Sadeghi, Physicochemical properties of deep eutectic solvents: A review, J Mol Liq 360 (2022) 119524. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119524.

[55] X. Luo, F. Xiao, Z. He, Y. Zhao, S. Shi, X. Cao, C. Yang, S. Sun, G. Tu, Ternary hydrophobic deep eutectic solvents for the selective extraction of copper from synthetic leaching solution of deep-sea polymetallic nodules: The performance and mechanism, Process Safety and Environmental Protection 198 (2025) 107152. https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.107152.

[56] G. Ji, Y. Liao, Y. Wu, J. Xi, Q. Liu, A Review on the Research of Hydrometallurgical Leaching of Low-Grade Complex Chalcopyrite, Journal of Sustainable Metallurgy 8 (2022) 964–977. https://doi.org/10.1007/s40831-022-00561-5.

[57] S. Roy, P. Mitra, A.K. Patra, Cu(II) complexes with square pyramidal (N2S)CuCl2 chromophore: Jahn–Teller distortion and subsequent effect on spectral and structural properties, Inorganica Chim Acta 370 (2011) 247–253. https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.01.068.

Capítulo 3. Sinergismo de solventes eutéticos: uma estratégia verde para recuperação de cobalto a partir de baterias de íons de lítio gastas

3.1. Introdução

As baterias de íons de lítio (LIBs) são amplamente utilizadas como fonte de energia em telefones celulares, computadores e outros dispositivos necessários para a sociedade [1,2]. No entanto, a vida útil limitada das LIBs apresenta um desafio relevante, pois normalmente a duração delas é de 3 a 10 anos ou 3.000 a 4.000 ciclos [3], gerando grande quantidade de resíduos. Estima-se que cerca de 11 milhões de toneladas de LIBs, com vida útil esgotada, possam ser descartadas até 2030 [4,5]. Entretanto, como as LIBs contêm uma quantidade apreciável de cobre, níquel, manganês, lítio e cobalto, cujo teor deste último, no cátodo, pode chegar a 20 - 30 % (m/m) [6], elas são uma fonte secundária promissora de metais, em especial cobalto, contribuindo para minimizar os desafios impostos pela escassez de recursos minerais contendo cobalto.

Um dos principais processos para recuperar metais de LIBs é o hidrometalúrgico, pois oferece vantagens que incluem: (i) menor consumo de energia; (ii) alta pureza dos compostos contendo o elemento recuperado; (iii) associação de várias etapas para melhorar eficiência da dissolução, extração e purificação; (iv) possibilidade de modificar a composição do solvente, como por exemplo, utilizar um solvente mais seguro ambientalmente. Entretanto, apesar dessas vantagens, ainda é comum a utilização dos ácidos HNO_3 [7], H_2SO_4 [8] e HCl [9] e dos solventes orgânicos xileno [10], tolueno [11] e querosene [12,13] que apresentam alguns problemas, como volatilidade, inflamabilidade e emissão de gases poluentes [14–16], necessitando de cuidados para evitar riscos à saúde humana e ao ambiente. Uma contribuição importante para implementação do processo hidrometalúrgico mais adequado às demandas do planeta é torná-lo sustentável por meio do uso e reuso de reagentes menos agressivos ao ambiente que ainda assim seja um processo eficiente, escalonável, seletivo e com menor número de etapas.

Uma revisão recente sobre processos emergentes para reciclagem de LIBs destaca os avanços necessários para a recuperação de metais desses resíduos, os autores mostraram que os processos mais sustentáveis e econômicos utilizam ácidos orgânicos multifuncionais que alcançam altíssima eficiência de lixiviação (>99,9%) em condições amenas. Após a lixiviação, a recuperação dos metais é otimizada pela integração de métodos baseados em membrana, como a eletrodiálise, para melhorar a extração de lítio, e pela exploração de extratores ecológicos,

como líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos, que tornam todo o processo mais eficiente e ambientalmente amigável [17].

O uso de ES_{hif} como agentes de lixiviação, extração e purificação para recuperar metais críticos de baterias usadas está ganhando atenção nos últimos anos. Peeters et al. [18] utilizaram o ES_{hif} cloreto de colina:ácido acético (ChCl:AcA) preparado na proporção molar de 2:1 e diluído com 35 % em massa de água. Este ES_{hif} possibilitou lixiviar 99 % de cobalto na presença de alumínio metálico e cobre. Jafari et al. [19] empregaram um ES baseado em ChCl e ureia, alcançando eficiência de lixiviação de 97, 41, 40 e 34 % para lítio, cobalto, níquel e manganês, respectivamente. He et al. [20] usaram um ES composto de ácido fenilfosfínico:ChCl na proporção de 1:2 para recuperar metais de baterias de íons de lítio NCM, alcançando eficiência de lixiviação de 97,7; 97; 96,4 e 93 % para Li, Co, Ni e Mn, respectivamente.

Apesar desses ótimos resultados de lixiviação utilizando ES_{hif}, o processamento de resíduos para a recuperação de metais requer mais do que a lixiviação dos metais do material catódico. Etapas subsequentes, como extração líquido-líquido, também são necessárias. Cruz et al. [21] realizaram a extração de elementos terras raras de baterias de níquel metal hidreto utilizando um ES_{hof} à base de óxido de trioctilfosfina (TOPO) e ácido decanóico (DA), recuperando com sucesso Ce(IV) e La(III) com eficiências de 98 e 96 %, respectivamente, demonstrando o potencial de separação de metais críticos de outros metais em resíduos.

Uma característica notável do ES é que, após a mistura dos dois componentes precursores, ele retém as mesmas propriedades de seus componentes puros. Portanto, identificar um ES com componentes que tenham baixa toxicidade é crucial para minimizar os impactos ambientais do descarte inadequado da bateria. O ChCl é um componente amplamente utilizado no preparo de solventes eutéticos devido ao seu custo relativamente baixo, alta disponibilidade [22] e facilidade em formar solventes eutéticos, uma vez que este composto é um sal de amônio quaternário [23]. Já o ácido metanossulfônico (MSA) assemelha-se ao ácido sulfúrico (H_2SO_4), quando utilizado em processos hidrometalúrgicos com a vantagem dele ser menos oxidante, corrosivo e tóxico que o H_2SO_4. Assim, o MSA é um excelente candidato quando deseja empregá-lo na dissolução mais amigável de materiais [24]. Portanto, um ES_{hif} composto por ChCl:MSA apresenta baixa toxicidade e pode ser usado para lixiviação de metais a partir de resíduos de LIBs. Recentemente, foi demonstrada a capacidade do ES_{hif} ChCl:MSA na dissolução de óxidos de metais, bem como suas propriedades físico-químicas, viscosidade, densidade, etc [25]. Este trabalho abre as possibilidades do emprego do ES_{hif} ChCl:MAS para dissolução de amostras mais complexas como resíduos de LIBs. Uma outra classe de ES, conhecida como não iônico, ou seja, um ES hidrofóbico (HES) [26] tem se mostrado promissor

como solvente alternativo aos solventes convencionais para as etapas de separação do metal de interesse, via extração líquido-líquido.

O presente trabalho propõe um processo hidrometalúrgico para recuperação de cobalto a partir de resíduos de LIBs, combinando ES_{hif} e ES_{hof} para lixiviação e extração, respectivamente. Diferentes condições de lixiviação foram investigadas, como temperatura, razão líquido-sólido, teor de água do ES e tipo de ES. A separação do cobalto de metais concomitantes é investigada utilizando diferentes ES_{hof} e agentes de dessorção. Finalmente, demonstra-se que é possível eletrodepositar cobalto diretamente da solução de dessorção, produzindo cobalto na forma metálica.

3.2. Objetivo geral

Investigar a viabilidade de utilização de ES_{hof} e ES_{hif} na recuperação de cobalto de resíduos de LIBs, e reutilização do ES_{hof} para novas etapas de extração.

3.2.1. Objetivos específicos

- Avaliar o tipo de ES_{hif} para maior eficiência de lixiviação de LIBs gastas;
- Avaliar o tipo de ES_{hof} para maior eficiência de separação do cobalto dos metais presentes nos resíduos de LIBs;
- Avaliar diferentes agentes para maior eficiência de re-extração;
- Avaliar a eficiência de obtenção de cobalto metálico através de eletrodeposição;
- Avaliar a reutilização do ES_{hof} para minimizar impactos econômicos e ambientais do processo.

3.3. Materiais e Métodos

3.3.1. Reagentes

Óxido de trioctilfosfina (>99 % de pureza), timol (THY, > 99 % de pureza), ácido decanóico (>99 % de pureza), cloreto de colina (>98 % puro), carbonato de lítio (>99 % puro) e ácido nítrico (65 % v/v) foram obtidos da Sigma-Aldrich. O ácido metanossulfônico (>99,5 % puro) foi adquirido pela Êxodo Científica. Acetato, tartarato e carbonato de sódio (99 % puro), ácido cítrico (99,5 % puro) e ácido acético (99,7 % puro) foram obtidos da Vetec. Soluções padrão de cobalto (9483 mg kg^{-1}), cobre (9737 mg kg^{-1}), níquel (9548 mg kg^{-1}), alumínio (9548 mg kg^{-1}) e manganês (9539 mg kg^{-1}) em 1 % HNO_3 foram fornecidas pela SpecSol. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Milli-Q, Millipore, com resistividade >18 MΩ cm a 25 °C). As baterias gastas foram obtidas em diversas lojas de informática da cidade de Viçosa – MG.

3.3.2. Pré-tratamento e caracterização das LIBs usadas

As LIBs gastas foram descarregadas em solução de NaCl a 5% (v/v) por 12 h em temperatura ambiente, a descarga completa foi verificada com o auxílio de um multímetro digital (Mesco, DM-2040). Após a descarga completa, as baterias foram desmontadas manualmente e os ânodos e cátodos foram separados dos outros componentes. O pó catódico (PC) das baterias foi misturado e homogeneizado manualmente. Após a homogeneização, o PC foi lavado com água deionizada sob agitação por 2 h para remoção do eletrólito. O PC foi posteriormente seco em estufa por 2 h a 110 °C. Após a secagem, o material foi calcinado a 1 h a 300 °C e 5 h a 550 °C para eliminar o PVDF.

Diferentes técnicas foram utilizadas para caracterizar os materiais, a saber: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), espectrômetro de emissão atômica de plasma de micro-ondas (MIP-OES) (4100 MP-AES, Agilent Technologies).

A DRX foi realizada usando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $K\alpha_1$ (λ = 1,5406 Å), operando a 40 kV e 40 mA, com uma faixa de varredura de 2θ de 2° a 70° e uma etapa de varredura de 0,02° s^{-1}, para determinar a composição do material.

As análises de MEV foram realizadas com um microscópio JEOL JSM-6010LA, com ampliações variando de 30x a 300.000x e uma tensão de aceleração de 0,5 a 20 kV, equipado com um canhão de elétrons de filamento de tungstênio. As imagens foram adquiridas usando elétrons secundários com um detector de Everhart-Thornley.

A análise de EDS foi realizada com um detector de desvio de silício (SDD) com resolução de 0,133 keV.

As análises de teor de água foram realizadas utilizando um titulador coulométrico Karl Fischer (899, coulometer, Metrohm) utilizando hidranal como solução geradora de iodo.

As análises de UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro na região do ultravioleta visível (Shimadzu) utilizando cubeta de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico, os espectros foram obtidos com uma varredura de 300 a 900 nm.

Para determinar o teor de metais no pó catódico, primeiramente, 0,4 g de PC foi dissolvido com 20 mL água régia (1 HNO_3: 3 HCl) sob refluxo à 90 °C por 210 min. Após este tempo, esperou-se esfriar e realizou-se a filtragem com filtro seringa de fluoreto de polivinilideno (0,45 μm), obtendo-se uma solução denominada lixiviado. Por fim, os metais presentes no lixiviado foram quantificados por MIP-OES. As linhas espectrais usadas para a determinação de cada metal são mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Linhas espectrais utilizadas para a determinação dos metais nas condições instrumentais: tempo de injeção 20 s, tempo de estabilização 15 s, tempo de limpeza 45 s.

metal	linha espectral / nm
cobalto	345,351
níquel	341,476
manganês	403,076
lítio	610,365
alumínio	396,152
cobre	324,754

3.3.3. Preparo dos ES_{hif} e ES_{hof}

O ES_{hif} foi preparado usando uma razão molar de 1 de ChCl e 2 de MSA ou AcA com 0, 10 e 30 % (m/m) de H_2O. Massas apropriadas de ChCl, MSA, AcA e H_2O foram misturados sob agitação a 200 rpm por 1 h à temperatura ambiente, obtendo-se uma solução límpida e incolor. O ES_{hif} recém-preparado foi armazenado em um recipiente adequado em um dessecador. O ES_{hof} foi preparado misturando-se TOPO + DA e TOPO + THY na proporção molar de 1:1. Cada componente foi pesado e misturado a 50 °C, agitando a 200 rpm por 1 h. O ES_{hof} foi então armazenado adequadamente para uso futuro. Os ES foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

3.3.4. Dissolução do pó catódico com ES_{hif}

Os experimentos de lixiviação foram conduzidos, sob refluxo, em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de vidro. O frasco foi colocado em banho de aquecimento à 80 °C com agitação magnética (300 rpm). A dissolução do PC foi realizada utilizando-se um ES composto por 1ChCl: 2MSA ou 1ChCl:2AcA em diferentes razões sólido-líquido (S/L) (0,04 e 0,10 g g^{-1}), temperaturas de lixiviação (20, 40 e 80 °C), e tempos de lixiviação (1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 180 e 240 min). Para cada experimento de dissolução, 0,100 g de PC foi misturado com o volume necessário de ES para manter a razão S/L desejada. Ao final de cada tempo especificado, esperou-se resfriar e filtrou-se, conforme descrito no item 3.3.2. A massa de cada lixiviado obtido foi registrada e o teor de metal em cada lixiviado foi determinado via MIP-OES. A eficiência de lixiviação (%EF) foi calculada usando a Equação 3.1:

$$\% EF = \frac{m_{lixiviado}}{m_{PC}} \times 100 \quad (3.1)$$

onde $m_{lixiviado}$ e m_{PC} é a massa do metal no lixiviado e no pó catódico, respectivamente.

3.3.5. Extração dos metais utilizando ES_{hof}

Para a extração dos metais, uma massa definida de lixiviado foi misturada com massa igual de ES_{hof} (razão de fase eutética hidrofílica/ fase eutética hidrofóbica, P_{hfil}/P_{hfob} igual a 1) agitando-se com auxílio de um vórtex por 2 min. Após centrifugação a 10.000 rpm por 20 min obtém-se duas fases límpidas P^1_{hfob} e P^1_{hfil}. A P^1_{hfil} , que ficaram em repouso por 10 min e posteriormente foram separadas e misturada com uma nova P_{hfob}. Após agitação e centrifugação, conforme descrito anteriormente, o sistema apresenta duas fases límpidas, P^2_{hfob} e P^2_{hfil}. As fases P^2_{hfob} e P^2_{hfil} foram separadas. A P^1_{hfil} e a P^2_{hfil} foram diluídas adequadamente e analisadas para quantificação dos metais. Por balanço de massa encontrou-se a concentração dos metais nas P^1_{hfob} e P^2_{hfob} para finalmente determinar o coeficiente de distribuição (D_M) e o fator de separação do cobalto ($\propto_{Co/M}$) com o auxílio das Equações 3.2 e 3.3:

$$D_M = \frac{C_{M_{P_{hfob}}}}{C_{M_{P_{hfil}}}} \quad (3.2)$$

$$\propto_{Co/M} = \frac{D_{Co}}{D_M} \quad (3.3)$$

onde $C_{MP_{hfob}}$ e $C_{MP_{hfil}}$ é a concentração de metal na fase eutética hidrofóbica e na fase eutética hidrofílica, respectivamente.

3.3.6. Re-extração do cobalto da P_{hfob}

Para a re-extração de cobalto da fase eutética hidrofóbica as P^1_{hfob} e P^2_{hfob} foram misturadas obtendo-se uma fase eutética hidrofóbica final, P^F_{hfob}. Uma massa conhecida de P^F_{hfob} foi misturada com mesma massa de água deionizada, solução de tartarato de sódio (1,0 mol kg^{-1}) ou solução acetato de sódio (0,25, 0,50 e 1,0 mol kg^{-1}). O sistema contendo a mistura foi submetido ao vórtex por 2 min e centrifugado a 10.000 rpm por 20 min. Após centrifugação foram obtidas duas fases límpidas, uma fase eutética hidrofóbica após re-extração, P^A_{hfob}, e uma fase aquosa após re-extração, P^A_W. As P^A_{hfob} e P^A_W foram separadas. A P^A_W foi diluída apropriadamente e os metais foram quantificados por MIP-OES para determinar a eficiência de re-extração (%S) através da Equação 3.4:

$$\%\, S = \frac{m_{metal_{P^A_W}}}{m_{metal_{P^A_{hfob}}}} \times 100 \qquad (3.4)$$

onde é a massa de metal na fase aquosa após a re-extração e na fase eutética hidrofóbica, respectivamente.

3.3.7. Reuso do ES_{hof}

Após a etapa de re-extração a P^F_{hfob} foi posta novamente em contato com o lixiviado de DES 1ChCl:2MSA O sistema contendo a mistura foi submetido ao vórtex por 2 min e centrifugado à 10.000 rpm por 20 min. Após centrifugação as fases foram separadas e analisadas. O procedimento foi realizado por mais 3 vezes. Para verificar a estabilidade da fase eutética, foram realizadas análises de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do HDES inicial preparado e após cada ciclo de extração.

3.3.8. Recuperação de cobalto da solução aquosa através da eletrodeposição

A fase aquosa (P^{Ac}_W) obtida após contato da P^A_{hfob} com a solução de acetato de sódio 1,0 mol kg^{-1} obtida foi transferida para uma célula eletroquímica. Os ensaios eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente, com janela de potencial de -0,80 a 0,20 V, e com taxa de varredura variando de 10 a 100 mV s^{-1}. A cronoamperometria foi realizada utilizando como

eletrodo de trabalho, ou seja, onde será eletrodepositado o cobalto, uma placa de aço inoxidável de 1x1cm^2, para o presente estudo, dois diferentes potenciais foram ajustados, um de -0,70 V e outro de -0,90 V, cada potencial foi aplicado por 180 min.

3.4. Resultados e discussão

3.4.1. Caracterização das amostras de resíduos de LIBs

O difratograma do pó catódico obtido através do DRX mostra que existe uma mistura de tipos de resíduos LIBs, isto é, LIBs tipo óxido de lítio e cobalto (LCO) e as de óxido de lítio, níquel, manganês e cobalto (NMC). Também, é constatada a presença de alumínio, originado das folhas de alumínio, existentes nas LIBs, que ficaram grudadas ao PC, pela dificuldade de separação desses materiais. Portanto, através dos resultados de DRX é possível propor que o PC utilizado neste trabalho apresenta a seguinte proporção entre os elementos $LiNi_{0.14}Co_{0.82}Mn_{0.27}O_2$ [27,28].

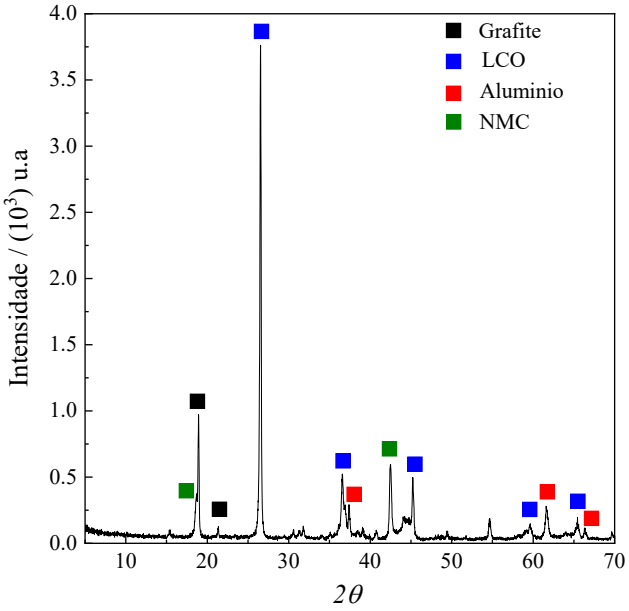


Figura 3.1. Padrão de difração de raios X (DRX) de pó calcinado.

A quantificação dos metais presentes no PC foi realizada após a digestão com água régia para garantir que todos os metais fossem completamente dissolvidos. A quantidade de metais encontrada no PC em % (m/m) é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Quantidade de metal encontrada no pó catódico pela dissolução com água régia à 90 °C por 4 h utilizando uma razão sólido/líquido de 0,02 g g^{-1}

Metal	concentração / % (m/m)
Co	33 ± 4
Ni	3,7 ± 0,4
Mn	7,2 ± 0,7
Li	4,3 ± 0,2
Al	1,4 ± 0,2

3.4.2. Caracterização do ES

Os espectros de FTIR do MSA e do ES 1ChCl:2MSA são apresentados na Figura 3.2A. Já os espectros do ES_{hof} TOPO+DA estão apresentados na Figura 3.2B. Na região de 1400–600 cm^{-1} foram observadas vibrações de alongamento simétricas e assimétricas do grupo SO_3. As vibrações de estiramento de ligação dupla do grupo SO_3 do MSA foram detectadas em 1129 e 487 cm^{-1}. Os modos vibracionais associados ao movimento interno do SO_3 foram identificados em 872 e 973 cm^{-1}. Para ES_{hif} 1ChCl:2MSA foram observados alargamento e deslocamento do pico, indicando a formação de ligações de hidrogênio entre MSA e ChCl. Na região em torno de 3353 cm^{-1}, o alargamento do pico sugere ligações simples e grupos OH na rede de ligações de hidrogênio. Além disso, mudanças nas bandas de alongamento S = O também suportam a ocorrência de interações de ligação de hidrogênio entre os componentes do ES. Essas mudanças espectrais confirmam a formação do solvente eutético [29]. Resultado semelhante foi relatado por Mishra et al. [25] que caracterizaram o ES_{hif} 1ChCl:2MSA e confirmaram a formação eutética nessas condições, mesmo com adição de água, o DES preserva suas propriedades apenas aumentando no espectro as bandas referentes ao grupo hidroxila. Por isso, adicionar 30 % em peso de água, mantém o ES_{hif} estável e preserva suas propriedades [30].

A análise de FTIR da Figura 3.2B fornece evidências claras da formação do ES_{hof} TOPO+DA e da natureza de suas interações intermoleculares. A principal evidência reside no deslocamento da banda de estiramento do grupo fosfina (P=O) do TOPO. Quando não associado a ligações de hidrogênio, este estiramento ocorre em 1350-1150 cm^{-1}, como visto no espectro do TOPO puro. No espectro do ES_{hof}, essa banda se desloca para 1250-1190 cm^{-1}, confirmando a formação de uma ligação de hidrogênio entre os constituintes. Adicionalmente, o espectro do ácido carboxílico (DA) apresenta suas bandas características: estiramentos simétricos (1440-1335 cm^{-1}) e assimétricos (1650-1550 cm^{-1}) da carbonila, e uma banda larga entre 3300-2250 cm^{-1}, que no HDES é sobreposta pelos estiramentos C-H (3000-2750 cm^{-1}).

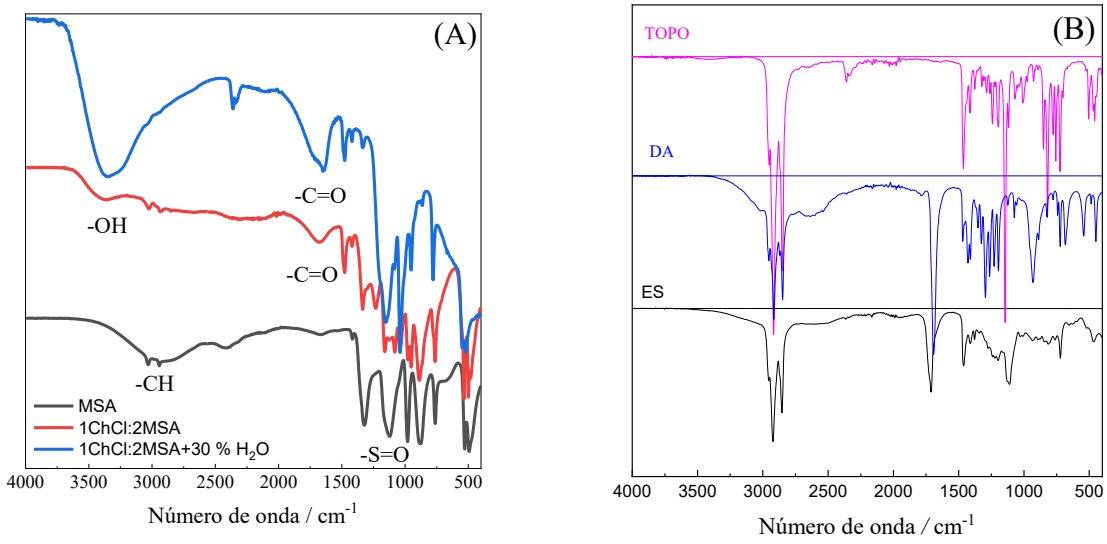


Figura 3.2. Espectros de FTIR dos percussores e do (A) ES_{hif} e (B) ES_{hof}.

3.4.3. Dissolução do pó catódico com ES_{hif}

Para obter a melhor condição a fim de maximizar a lixiviação dos metais e minimizar custos e gasto de reagentes, foram investigados o efeito da temperatura, razão S/L, quantidade de água adicionada ao ES_{hif} e o tipo de ES_{hif}. A influência de cada um desses parâmetros sobre a %EF, mantendo o tempo de dissolução constante em 30 min, pode ser observada pelos resultados apresentados na Figura 3.3.

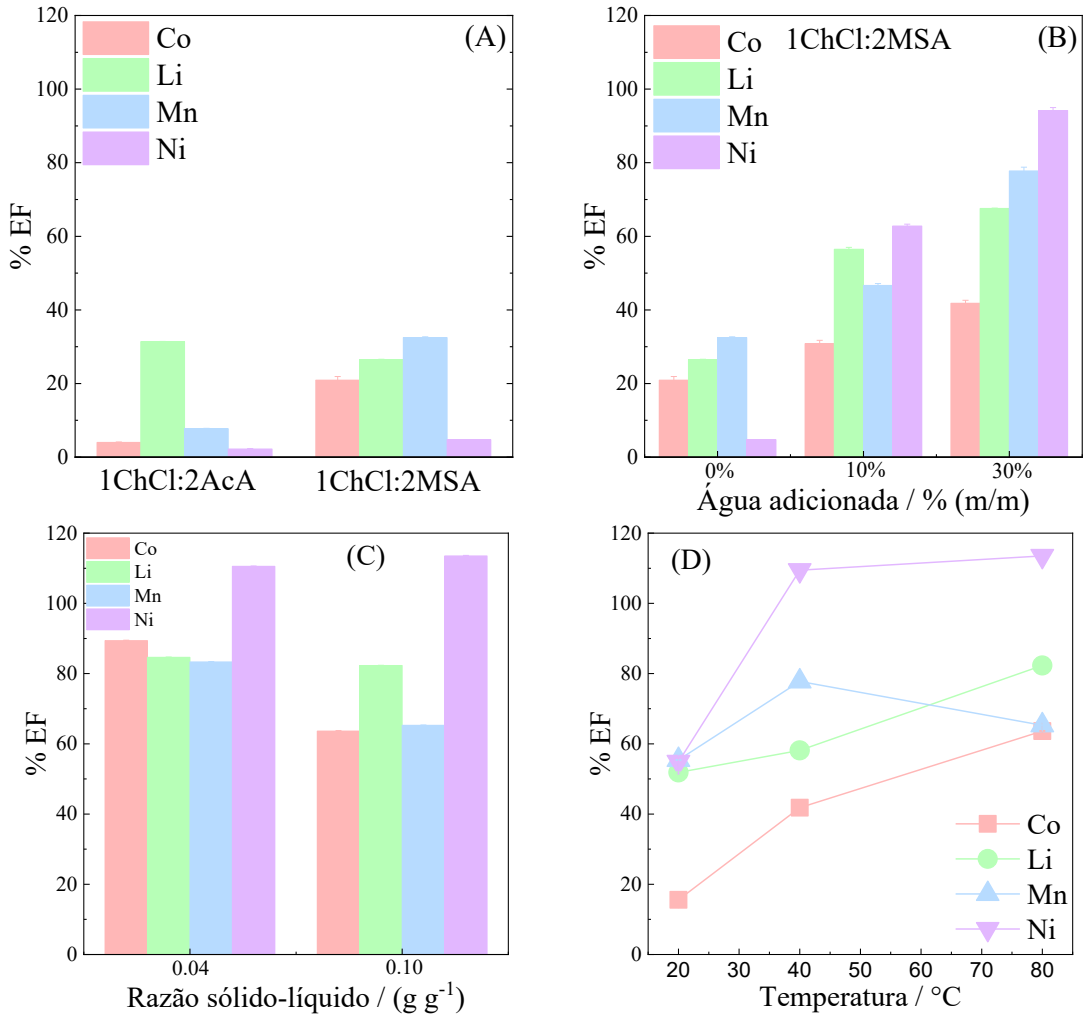


Figura 3.3. Influência sobre a eficiência de lixiviação (%EF) do tipo de ES_{hif} (A); do teor de água no ES_{hif} (B); da razão sólido/líquido (C); da temperatura (D). Condições: (A) ES_{hif} 0 % H_2O, 40 °C; 30 min; 0,1 g g^{-1}. (B) 40 °C; 30 min; 0,1 g g^{-1}; (C) ES_{hif} 30 % H_2O, 80 °C; 30 min e (D) ES_{hif} 30 % H_2O, 30 min; 0,1 g g^{-1}.

3.4.3.1. Influência do tipo de solvente eutético e do teor de água

O efeito de diferentes ES_{hif} à base de cloreto de colina (1ChCl:2AcA e 1ChCl:2MSA) sobre a %EF foi investigado. A Figura 3.3A mostra que a %EF dos metais aumenta com o aumento da força ácida dos constituintes do solvente eutético. Quando o ES_{hif} ChCl:AcA é empregado na dissolução a %EF de cobalto é igual a 5 %. Por outro lado, quando o ES ChCl:MSA é usado a $\%EF_{Co}$ aumenta para 20 %, comportamento semelhante é observado para Ni e Mn. Li permanece estável, pois é facilmente substituído pelo H^+ no óxido do cátodo independente do ES_{hif} [31]. A ordem de força ácida entre os ácidos do ES_{hif} é a seguinte: MSA (pK_a = -1,9) > ácido acético (pK_a = 4,73). De acordo com a teoria ácido-base de Bronsted-Lory,

a capacidade de doar prótons é indicativa da força do ácido, onde o MSA, sendo o mais forte, possui maior disponibilidade de prótons para interagir com os metais [29].

A complexa rede de ligações de hidrogênio, combinada com as interações de van der Waals, resulta em maior viscosidade e tensão superficial do ES_{hif}. Essas interações também podem afetar a eficiência do transporte de íons [32,33], reduzindo a área de contato efetiva com o pó catódico. Para diminuir a viscosidade, a adição de água ao ES_{hif} tem sido proposta. Neste estudo, foram avaliadas três condições: ES_{hif} sem adição de água e com adição de 10 e 30 % (m/m) de água. A Figura 3.3B mostra a influência do teor de água sobre a %EF dos metais. O aumento da concentração de água proporciona um aumento da %EF de cobalto de 21 para 42 %, lítio de 20 para 70 %, manganês de 30 para 70 % e níquel de 5 para 100 % quando a concentração de água aumenta para 30 % (m/m). O aumento da %EF está relacionado à diminuição da viscosidade do ES_{hif}. Pontes et al. [34] investigaram a influência da adição de água sobre a eficiência de lixiviação de metais e observaram que a viscosidade do ES ChCl:AcA diminuiu de 50,85 para 5,84 $mPa \cdot s^{-1}$ quando 25 % (m/m) de água está presente no ES_{hif}. Hammond et al. [35] confirmaram que a maioria dos ES_{hif} retém sua rede característica de ligação de hidrogênio até 42 % (m/m) de água. Assim, a adição de 30 % (m/m) de água mantém o comportamento típico do ES_{hif} ao invés de fazer a transição para uma solução aquosa diluída. Os autores também relataram uma maior eficiência de lixiviação para metais de bateria de íons de lítio usando ES_{hif} com 30 % (m/m) de água. Do ponto de vista econômico, adicionar água ao processo aumenta a viabilidade financeira, consumindo-se menos reagente. A presença de água no solvente eutético modifica os complexos formados entre os metais lixiviados e o ES_{hif}, facilitando a lixiviação de metais.

3.4.3.2. Efeito da razão sólido/líquido

A Figura 3.3C apresenta a %EF de cada metal quando o ES_{hif} 1ChCl:2MSA com 30 % (m/m) H_2O foi empregado na dissolução do PC à 80 °C por 30 min. O aumento da razão sólido/líquido de 0,04 para 0,1 g g^{-1} levou a uma diminuição na %EF do cobalto e do manganês, de 91 para 61 % para o cobalto e de 82 para 62 % para o manganês, respectivamente. Outros metais não mostraram grande variação quando a razão sólido/líquido é alterada. O aumento da %EF está diretamente relacionado com o aumento da quantidade de solução disponível para interação com os metais [36,37]. Chen et al. [38] empregaram uma mistura de ácido ascórbico e ácido nítrico, observando um aumento na eficiência de lixiviação de cobalto à medida que a razão sólido/líquido diminuia de 66 (0,05 g mL^{-1}) para 89 % (0,02 g mL). Da mesma forma, Wu et al. [36] investigaram três diferentes razões sólido/líquido usando um ES baseado em

ChCl e ácido lático. Os autores alcançaram eficiência de lixiviação de aproximadamente 95 % quando a razão sólido/líquido foi de 0,01 g g^{-1}. Eles explicaram que essa melhoria era atribuída à maior fração líquida, que aumenta o contato entre o ES_{hif} e o pó, reduzindo a resistência à transferência de massa que normalmente ocorre em proporções mais baixas. Assim, neste trabalho a razão sólido/líquido igual a 0,04 g g^{-1} proporcionou mais %EF para os metais.

3.4.3.3. Efeito da temperatura

A Figura 3.3D mostra a influência da temperatura de dissolução utilizando o ES_{hif} 1ChCl:2MSA com 30 % (m/m) H_2O por 30 min e razão sólido/líquido de 0,1 g g^{-1}. A $\%EF_{Co}$ aumentou para 87 % com o aumento da temperatura de 20 para 80 °C. O aumento da temperatura também melhorou a %EF de Li e Ni. Entretanto, a $\%EF_{Mn}$ não é muito afetada pela variação de temperatura.

Em geral, o aumento da temperatura favorece as reações envolvidas no processo de dissolução, pois a energia cinética média das moléculas aumenta com a temperatura, resultando em colisões mais frequentes e energéticas. Além disso, temperaturas mais altas reduzem a viscosidade do solvente eutético, facilitando a migração do metal para a fase líquida [20]. Jafari et al. [19] investigaram o efeito da temperatura no processo de lixiviação usando ES_{hif} composto por ChCl, etilenoglicol (EG) e uréia (UR). Eles observaram um aumento da eficiência de lixiviação seletiva de lítio, alcançando cerca de 100 % à 100 ° C. A $\%EF_{Li}$ é comparável aos resultados deste trabalho, onde foi alcançada uma $\%EF_{Li}$ de aproximadamente 90 %. Portanto, para dissolução dos metais a partir do pó catódico a temperatura de 80 °C foi adotada.

3.4.3.4. Influência do tempo de dissolução

A Figura 3.4A mostra a %EF em função do tempo de lixiviação utilizando o ES 1ChCl:2MSA com 30 % H_2O, razão sólido/líquido de 0,04 g g^{-1} e temperatura igual a 80 °C. De 1 a 10 min, a %EF aumenta acentuadamente para todos os metais. Entre 10 e 30 min, a %EF aumenta menos abruptamente. Após 60 min praticamente a %EF não é alterada, indicando que o processo de lixiviação atingiu o equilíbrio. O processo de dissolução atinge o equilíbrio em um curto período, indicando que a cinética da reação quando o ES_{hif} 1ChCl:2MSA com 30 % H_2O é empregado na lixiviação é rápida. Durante o processo de dissolução, o Li é dissolvido mais rapidamente do que Ni, Co e Mn. A maior velocidade de dissolução do Li, sugere que o Li é mais fácil de ser dissolvido em comparação aos metais de transição. A mais fácil dissolução de lítio é atribuída aos diferentes modos de ligação de íons lítio e de íons de metais de transição dentro da rede cristalina [39,40]. Os íons hidrogênio (H^+) substituem os íons

lítio dentro da rede cristalina, formando H-Co(III)O_2. Essa substituição ocorre de forma rápida e eficiente, obtendo-se a $\%EF_{Li}$ = 95 % em apenas 1 min de lixiviação. Posteriormente, Co^{3+} é reduzido a Co^{2+}, que interage com o metanossulfonato para formar $Co(CH_3O_3S)_2$. Os íons cloreto do sal de colina, por sua vez, se complexam com o cobalto, formando complexos de $[CoCl_4]^{2-}$, resultando na coloração azul característica da solução, conforme espectro molecular na região do ultravioleta-visível mostrado na Figure 3.4B com banda característica entre 600 e 720 nm [41–43].

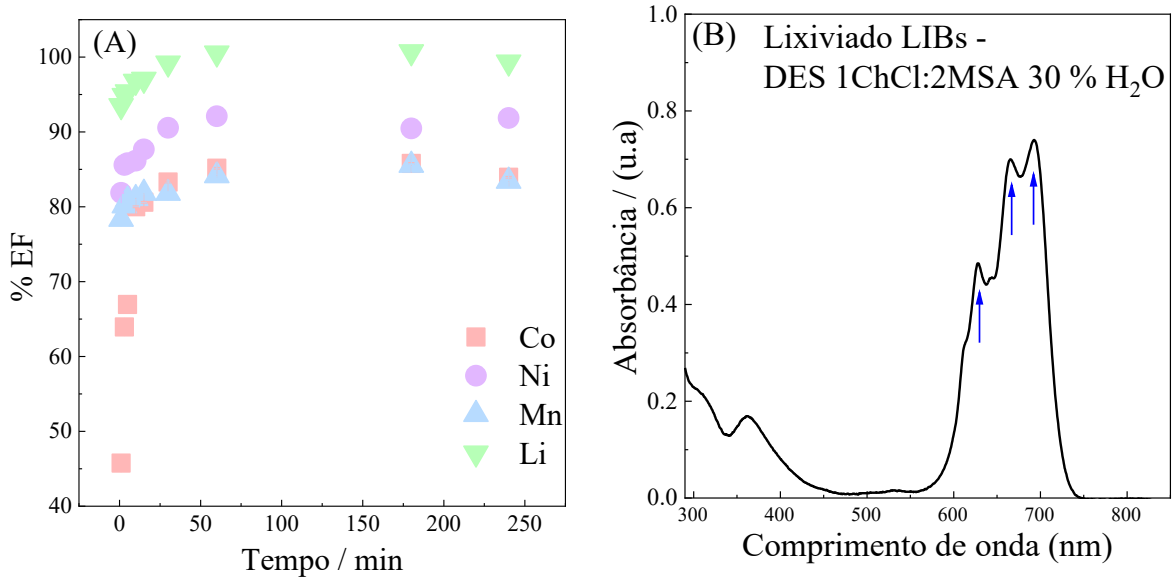


Figura 3.4. Efeito do tempo de lixiviação sobre a eficiência de lixiviação (%EF) dos metais do pó catódico utilizando ES_{hif} 1ChCl:2MSA com 30 % (m/m) H_2O, 80 °C e razão sólido/líquido de 0,04 g g^{-1}. (B) Espectro na região do UV-Visível do lixiviado obtido com ES_{hif}.

3.4.4. Cinética de lixiviação

A lixiviação é um processo heterogêneo, onde a extração de um metal de uma matriz sólida é governada por uma série de etapas físicas e químicas. Para compreender e otimizar a velocidade global dessa extração, é fundamental analisar a cinética da reação e identificar qual etapa controla o processo. Nesse sentido, modelos matemáticos são amplamente utilizados para descrever o comportamento do sistema. O modelo de núcleo encolhido [44–46], mostra que a lixiviação pode ocorrer em diferentes estágios de reação:

difusão de filme	$t \propto X$	(2.1)
reação química na interface entre sólido e líquido	$t \propto 1-(1-X)^{1/3}$	(2.2)
difusão líquida através da partícula contínua	$t \propto 1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$	(2.3)

onde, t é o tempo de lixiviação (min) e X representa a conversão, calculada como a porcentagem de metal lixiviado dividida por 100.

Para determinar o mecanismo cinético que controla a velocidade da lixiviação, os dados experimentais foram ajustados às equações do Modelo de Núcleo Encolhido (MNE)[44,47]. A identificação correta da etapa limitante por meio deste modelo exige que a análise se concentre apenas na porção inicial da curva de conversão (tipicamente até 20–30%), e a justificativa para essa abordagem é dupla.

Primeiramente, no início da reação, assume-se que um único mecanismo é dominante, condição fundamental para a validade das equações do MNE. Com o avanço da lixiviação, a etapa controladora pode mudar devido a fatores como a formação de uma camada de produto na superfície da partícula, precipitação de espécies, variação de pH ou bloqueio por bolhas de H_2. Incluir pontos de tempos mais longos, onde outro mecanismo pode ser o limitante, introduz uma curvatura no gráfico linearizado, o que distorce o ajuste (reduzindo o R^2) e mascara o mecanismo inicial relevante [44,48].

Em segundo lugar, em estágios finais (conversão próxima de 100%), os termos matemáticos do modelo, como $(1-x)^n$, aproximam-se de zero. Isso amplifica drasticamente o efeito de pequenas incertezas experimentais no valor de x, causando grande dispersão dos pontos e comprometendo a confiabilidade do ajuste linear [44,47,49,50]. O ajuste linear foi realizado utilizando os dados até aproximadamente 30-40% de conversão. Os gráficos resultantes da aplicação do MNE são apresentados na Figura 3.5. A análise revelou que a cinética de lixiviação do cobalto se ajusta com alta precisão (R^2 = 0,95) ao mecanismo controlado pela difusão através da camada de produto. Para os demais metais, contudo, o modelo não se mostrou adequado, provavelmente porque sua velocidade de lixiviação não permitem a formação de um núcleo de reação bem definido, invalidando uma das premissas do modelo.

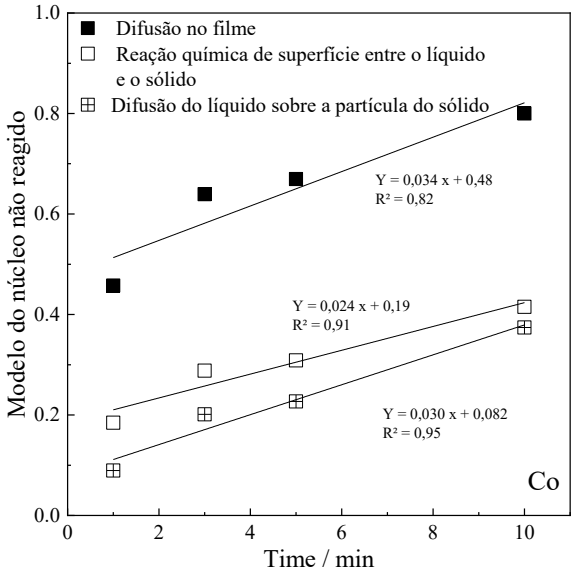


Figura 3.5. Modelo de núcleo de encolhimento para lixiviação de cobalto em função do tempo.

A cinética da lixiviação de cobalto a partir de resíduos de LIBs foi investigada a 80 °C, com tempos de reação de 1 a 10 minutos. Observou-se que as partículas do material diminuíram de tamanho progressivamente até a dissolução completa, um comportamento que justifica a aplicação do MNE para descrever o processo [51,52]. Dentro das possíveis etapas de controle do MNE, a difusão através do filme foi descartada como sendo o limitante. A agitação vigorosa empregada no reator minimiza a resistência à transferência de massa, tornando essa etapa muito mais rápida que as demais. Diante disso, a hipótese se concentra no controle pela reação química na superfície da partícula, a qual está diretamente relacionada à mudança no estado de valência do cobalto[53].

O mecanismo reacional proposto ocorre em duas etapas integradas: primeiramente, a redução do íon cobalto da rede cristalina do óxido, onde se encontra como Co^{3+}, para a forma iônica Co^{2+}. Em seguida, o Co^{2+} resultante se solubiliza no meio reacional, frequentemente formando espécies complexas estáveis em solução, o que garante a continuidade do processo de extração [54,55].

3.4.5. Extração dos metais utilizando ES_{hof}

A extração de cobalto e os demais metais a partir do lixiviado em meio do ES_{hif} 1ChCl:2MSA com 30 % (m/m) H_2O (T = 80 °C, tempo de lixiviação = 60 min e razão sólido/líquido de 0,04 g g^{-1}) foi investigada, usando dois ES_{hof}. O primeiro é o ES_{hof} TOPO como aceptor de ligações de hidrogênio (HBA) e o DA como doador de ligações de hidrogênio

(HBD). O segundo é o ES_{hof} TOPO (HBA) e THY (HBD). A Figura 3.6 mostra o D_M para cada metal em função do HDES utilizado para a extração. Quando o ES_{hof} TOPO:THY é usado a extração é de 35 % para cobalto (D_{Co} 0,50) e apenas 2 % para lítio (D_{Li} 0,10). Quando TOPO:DA é empregado na extração a eficiência de cobalto aumenta para 73 %, (D_{Co} 2,75) manganês também sobre um aumento passando a 20 % de eficiência (D_{Mn} 0,25) quando utilizado TOPO:DA.

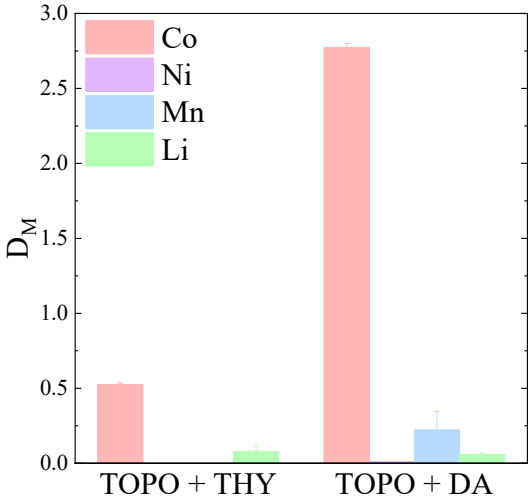


Figura 3.6. Coeficiente de distribuição (D_M) obtido na extração dos metais do lixiviado utilizando o ES_{hof} TOPO:DA e TOPO:THY.

A diferença de D_M encontrado quando o ES_{hof} TOPO:DA e TOPO:THY são usados para extrair o cobalto do lixiviado em meio de ES_{hif} pode ser atribuída às propriedades estruturais e funcionais distintas do HBD presente no ES_{hof}. O timol (THY), é um composto fenólico, que possui apenas um grupo hidroxila (–OH) com menor acidez e menor capacidade de coordenar metais [33,56,57]. O caráter menos polar e a falta de grupos quelantes fortes do THY limitam a eficiência de extração do sistema constituído pelo ES_{hof} TOPO:THY. Além disso, a viscosidade mais baixa e a organização estrutural reduzida do sistema baseado em TOPO:THY podem resultar em menos locais de coordenação disponíveis para íons metálicos [57].

Por outro lado, o DA é um ácido carboxílico de cadeia longa que confere maior hidrofobicidade ao ES_{hof} e participa diretamente da complexação do íon Co^{2+} por meio de seu grupo carboxila (–COOH), formando complexo que possuem afinidade pela P_{hfob}. Ácidos carboxílicos de cadeia longa, como o DA, são particularmente vantajosos para a formulação de ES_{hof}, pois permitem a extração seletiva de cobalto uma descoberta consistente com os relatórios da literatura sobre sistemas hidrofóbicos para separação estratégica de metais [58]. Além disso, sua cadeia alquílica estendida aumenta a estabilidade do ES_{hof}, enquanto reduz a

miscibilidade da fase hidrofílica, promovendo assim a partição seletiva de cobalto no sistema constituído por ES_{hof} TOPO:DA [33,56].

O ES_{hof} à base de ácido carboxílico normalmente supera o desempenho na extração de íons metálicos, particularmente devido à formação de complexos do tipo $[Co(RCOO)_2]$ (onde R = cadeia alquílica), conforme demonstrado por [26,36,59]. Notavelmente, o papel do TOPO como um componente ES_{hof} aumenta ainda mais a extração de metal por meio da formação de complexos $CoCl_2 \cdot 2TOPO$ neutros, que exibem maior solubilidade em fase hidrofóbica [60,61]. A combinação TOPO-DA permite interações duplas de cobalto: (i) coordenação através do grupo fosfina oxigenada do TOPO (P=O) e (ii) quelação através dos grupos carboxila do DA, maximizando assim a eficiência da extração. Assim, a presença sinérgica de um ácido carboxílico e TOPO cria um ambiente quimicamente favorável para a solubilização seletiva de cobalto [62].

Em relação a extração dos demais metais não foram observadas grandes diferenças entre o uso de um sistema constituído por ES_{hof} com THY ou DA sobre a extração, sendo a eficiência de extração baixa para estes metais. A baixa eficiência de extração para Mn, Ni e Li pode ser atribuída principalmente a formação de clorocomplexos tetraédricos. O Ni não consegue formar complexos de cloro totalmente desidratados, além de formar geralmente complexos octaédricos, [63]que para o solvente em estudo, não seria possível devido ao volume molecular do ES_{hof} além da disponibilidade de cloreto no meio reacional favorecer a extração de cobalto e não de níquel [64]. Para manganês a formação de complexos pode ocorrer tanto octaédrica quanto tetraédrica, pois isso então, manganês depende somente da disponibilidade de complexantes disponível para a extração, não sendo bem extraído devido a concentração de cobalto no meio [65].

A Figura 3.7A mostra o coeficiente de distribuição dos metais para uma e duas etapas de extração. O coeficiente de distribuição aumentou com o aumento das etapas de extração, passando de 2,7 para 26 para cobalto, já para os demais metais o aumento não foi tão intenso, passando de 0,08 para 0,2 para níquel, 0,2 para 0,7 para manganês e 0,06 para 0,12 para lítio. Ao comparar o fator de separação do cobalto com os demais metais, apresentado na Figura 3.7B, tem-se o aumento acentuado no fator de separação quando aumenta mais uma etapa de extração. Inicialmente, tem-se valores de $\alpha_{Co/M} = 36$, 14 e 44 para Ni, Mn e Li respectivamente, e aumentando a extração em mais uma etapa, os valores aumentam para 137, 40 e 211 para Ni, Mn e Li respectivamente.

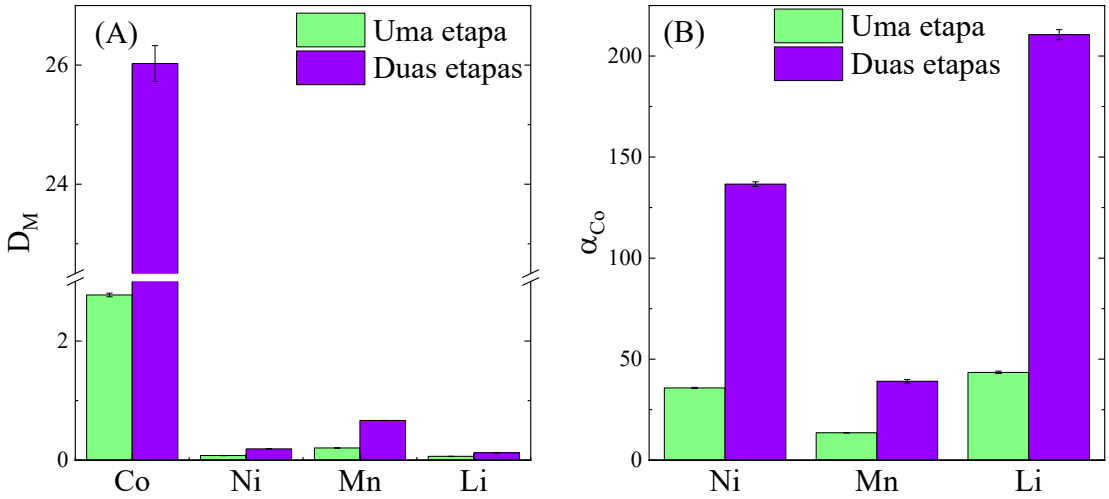


Figura 3.7. Influência do número de etapas de extração (A) no coeficiente de distribuição dos metais de resíduos de baterias de íons de lítio e (B) no fator de separação Co^{2+}/M usando ES_{hof} composto de TOPO+ACD (0,50:0,50) como extrator, A/O 1:1.

A extração de metais usando ES_{hof} é impulsionada por interações favoráveis entre íons metálicos no lixiviado e componentes do solvente. No presente estudo, o TOPO como HBA demonstrou eficácia excepcional devido à forte capacidade de coordenação de metais de seu grupo óxido de fosfina, que atua como um ligante eficaz para metais de transição. Essa propriedade se mostra particularmente vantajosa para a extração de Co, Mn e, pois, esses metais formam complexos estáveis com ligantes doadores de fósforo, promovendo uma partição eficiente na fase eutética do sistema bifásico. Essa facilidade em formar complexos principalmente com geometria tetraédrica, conferem ao Co e Mn valores de D_M maiores que os demais metais, Resultados semelhantes foram encontrados por Granata et al. [58]que obtiveram valores de D_{Co} e D_{Mn} próximos aos obtidos neste trabalho, indicando uma extração de 95 % de cobalto em duas etapas quando utilizaram como extratante Cyanex 272. Embora os resultados sejam comparáveis, o presente sistema, baseado em HDES oferece vantagens adicionais de menor toxicidade e maior sustentabilidade ambiental em comparação com os solventes organofosforados tradicionais.

Os fatores de separação de cobalto com os demais metais mostram que, em meio de ES_{hof} é possível separar Co de Ni e Li uma vez que os valores são de $\alpha_{Co/Ni} = 130$ e $\alpha_{Co/Li} = 210$. A seletividade observada pode ser atribuída a três fatores principais: (1) raio iônico [66], (2) potencial de hidratação [67] e (3) estabilidade dos complexos. O Co^{2+} forma complexos mais estáveis com ligantes de fósforo devido à sua densidade de carga e menor raio iônico em

comparação com Mn^{2+} e Li^{+} [3,9,10,68]. A energia de hidratação dos íons metálicos também contribui significativamente para a seletividade. Íons altamente hidratados como Li^{+} (energia de hidratação = -515 kJ mol^{-1}) [67] resistem à desidratação e à complexação orgânica, permanecendo preferencialmente na fase aquosa. Embora o Ni^{2+} compartilhe carga e tamanho semelhantes com o Co^{2+}, ele forma complexos com TOPO menos estáveis, conforme refletido nos altos fatores de separação [37,61,69,70]. O mesmo comportamento foi observado por Do et al., [71] que utilizaram Cyanex 272 para separar cobalto e níquel e encontraram valores de fator de separação de aproximadamente 100 para cobalto com níquel, quando realizada extração em duas etapas. Os autores explicam que o alto fator de separação para Co/Ni se deve principalmente porque o complexo de Co^{2+} na solução existe como um complexo octaédrico hidratado, que pode ser transferido para a fase orgânica por meio da formação de complexos tetraédricos anidros de cor azul. No entanto, o Ni^{2+} permanece na forma octaédrica hidratada durante todo o processo de extração [71,72].

3.4.6. Re-extração do cobalto da P_{hfob}

A condição mais eficiente para a regeneração da P_{hfob} foi investigada com foco na maximização da seletividade e estabilidade do sistema, aliadas à redução do consumo de reagentes, visando um processo economicamente viável e ambientalmente sustentável. Soluções diluídas de ácido clorídrico, tiossulfato de sódio e complexantes orgânicos como citrato e oxalato têm demonstrado maior eficácia em sistemas semelhantes, principalmente por atuarem em múltiplos mecanismos de regeneração incluindo acidificação do meio, formação de complexos solúveis e aumento da competitividade por sítios de coordenação [73,74]. Entre esses, destaca-se o acetato de sódio (NaAc), que tem sido amplamente utilizado como agente de re-extração eficaz em sistemas HDES contendo metais de transição.

A Figura 3.8 apresenta os ensaios de extração conduzidos com acetato de sódio em diferentes concentrações (0,25; 0,50 e 1,0 mol kg^{-1}) e tartarato de sódio (1,0 mol kg^{-1}) utilizando proporção A/O de 1:1, demonstrando elevada eficiência de recuperação para cobalto e manganês, ambas acima de 95 %, independentemente da concentração. Por outro lado, lítio e níquel não exibiram desempenho significativo nas condições avaliadas. Utilizando água como solvente de extração, a eficiência foi comparável à do NaAc, com recuperação de 94 % para Co e 95 % para Mn.

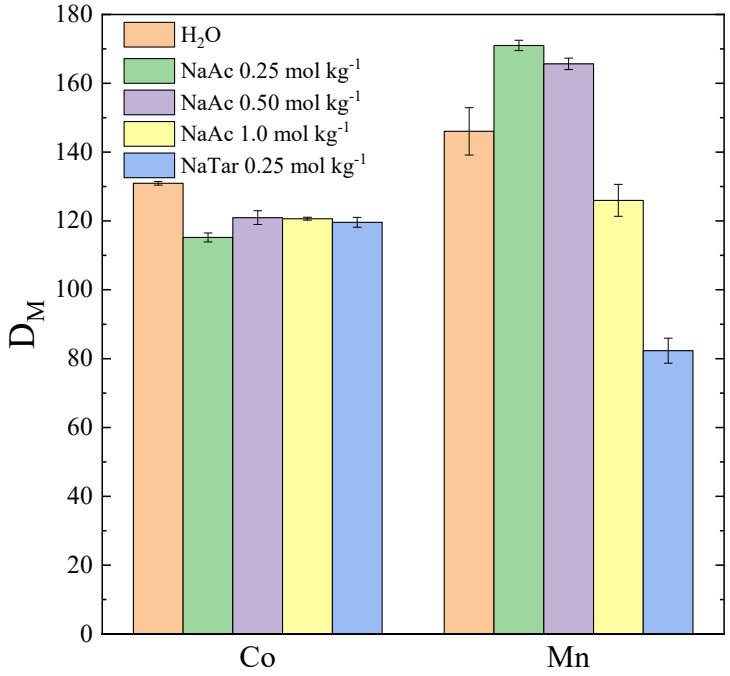


Figura 3.8. Coeficiente de distribuição após contato de ES_{hof} em temperatura ambiente e agitação por 2 minutos com água e sais de sódio em diferentes concentrações.

A formação de um complexo estável em um sistema de extração está associada à afinidade entre os componentes que interagem. Ao analisar as constantes de formação de metais com acetato e tartarato, observa-se um ligeiro aumento na eficiência de extração quando se utiliza o tartarato, pois as constantes de formação para os complexos com cobalto são 1,5 e 2,1 para acetato e tartarato, respectivamente [75–77]. A interação entre água e metal é mais forte do que a interação entre cloro e metal no complexo extraído pelo ES_{hof}, facilitando a migração dos metais para a fase aquosa. Este fenômeno pode ser confirmado visualmente pela mudança na cor da solução, de azul escuro, devido ao complexo $[CoCl4]^{2-}$, para rosa com a formação do complexo $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, o espectro molecular é apresentado no Anexo 1.2. Estudos da literatura indicam que a água pode extrair metais de uma fase HDES mesmo com uma relação A/O inferior a 1:1. Ao analisar a água e os sais de sódio, não foi observada variação significativa na eficiência de decapagem, conforme proposto [78].

Para a escolha do agente de re-extração, deve-se levar em conta, o método de purificação do analito, sendo por precipitação ou eletrodeposição. Pensando na recuperação eletroquímica, a mobilidade iônica dos sais estudados pode ser considerada na seleção. No entanto, os valores para os dois sais estudados são semelhantes ($\mu_{Acetato}$ = 4,09 mS m² mol^{-1} e $\mu_{Tartarato}$ = 5,96 mS m² mol^{-1}) [79], o que tem impacto mínimo na eletrodissolução. Por isso, ao comparar os custos

comerciais, tem-se o tartarato de sódio custando R$ 547,16 por kg, enquanto o citrato de sódio custa R$ 64,32 por kg. Para obter um metal puro com baixo consumo de energia e baixo custo operacional, o acetato de sódio foi utilizado como eletrólito de suporte para a recuperação eletroquímica do cobalto.

3.4.7. Reuso do ES_{hof}

Após a etapa de re-extração com solução aquosa de acetato de sódio 1,0 mol kg^{-1}, a P_{hfob}, composta por TOPO e DA, foi reutilizada em ciclos subsequentes de extração com o objetivo de avaliar sua estabilidade e eficiência ao longo do processo. Os resultados são apresentados na Figura 3.9. O ES_{hof} manteve-se funcional ao longo de três ciclos consecutivos, sem perda significativa de seletividade ou eficiência de extração, indicando que os componentes do sistema (TOPO:DA) conservaram suas propriedades coordenativas e hidrofóbicas mesmo após múltiplas etapas de contato com soluções aquosas. A eficiência de extração para cobalto permaneceu em torno de 80 % nos três ciclos, demonstrando a viabilidade do reuso da fase eutética sem necessidade de regeneração química adicional.

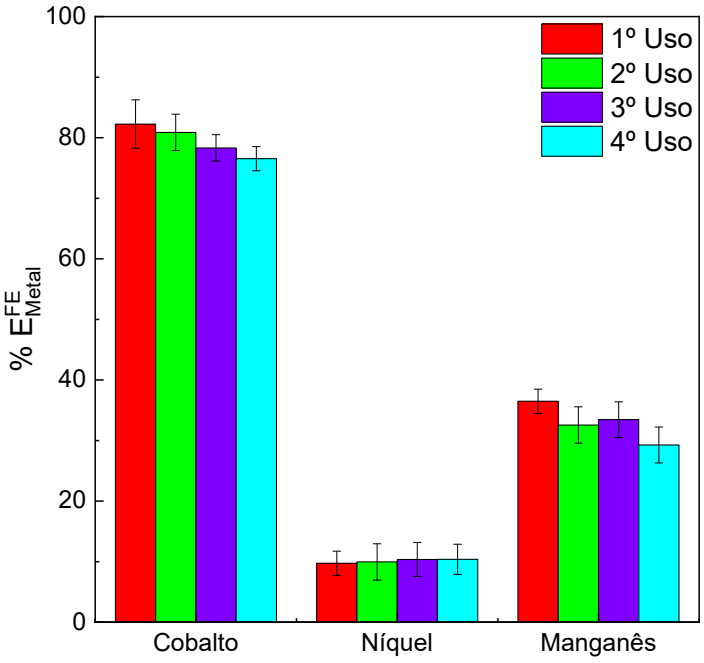


Figura 3.9. Eficiência de extração (%E) dos metais cobalto, níquel, manganês e lítio utilizando P_{hfob} composta por TOPO e DA, ao longo de quatro ciclos consecutivos de reutilização. Condições operacionais: proporção (A/O) de 1:1, tempo de contato de 30 min, temperatura de 25 °C.

Observa-se que, para todos os metais extraídos, o ES_{hof} manteve desempenho consistente, com variações discretas nas eficiências ao longo dos ciclos. A pequena redução observada no quarto uso sugere um leve acúmulo de impurezas ou saturação parcial dos sítios de complexação, mas sem comprometer a funcionalidade do solvente [21]. A manutenção da seletividade do ES_{hof} ao longo dos ciclos também foi corroborada por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 3.10), que demonstrou a preservação das bandas características do sistema TOPO:DA mesmo após os processos de extração, re-extração com NaAc e reuso. As pequenas variações observadas nas regiões 3300–2800 cm^{-1} e abaixo de 700 cm^{-1} indicam interações com espécies metálicas extraídas, sem evidência de degradação dos componentes principais do solvente.

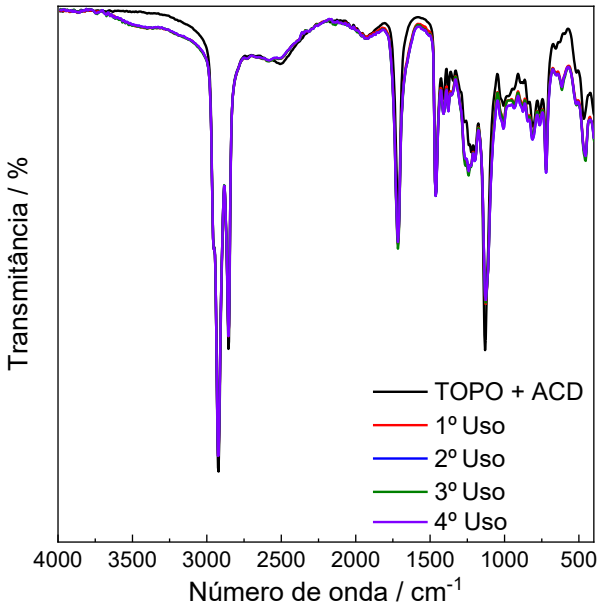


Figura 3.10. Espectros de FTIR da P_{hfob} composta por TOPO e DA, obtidos antes do uso (preto) e após o 1º (vermelho), 2º (verde), 3º (azul) e 4º (magenta) ciclos consecutivos de extração de metais e regeneração via re-extração com solução aquosa de acetato de sódio 1,0 mol kg^{-1}.

Os espectros mostram alta sobreposição entre os perfis espectrais, com preservação das bandas principais mesmo após o quarto ciclo, o que evidencia a estabilidade estrutural do sistema TOPO:DA. As bandas características de estiramento C=O dos grupos carboxílicos do ácido decanoico (1700 cm^{-1}) e das ligações P=O do TOPO (1140–1180 cm^{-1}) permanecem bem definidas e sem deslocamentos significativos, sugerindo que os grupos funcionais responsáveis pela complexação metálica e propriedades hidrofóbicas do ES_{hof} não sofreram degradação ou modificação química expressiva [21].

Além disso, a região de 2800–3000 cm^{-1}, associada aos estiramentos C–H dos grupos alquila, e a região abaixo de 700 cm^{-1}, frequentemente relacionada a deformações de ligações P–O e interações com espécies metálicas coordenadas, mostram apenas variações sutis de intensidade, sem surgimento de novas bandas ou perda de definição espectral. Essas observações sugerem que, embora ocorra interação do ES_{hof} com os íons metálicos ao longo dos ciclos, não há rompimento de ligações químicas relevantes ou degradação dos componentes principais. Esses resultados estão em concordância com os dados de extração (Figura 3.9), que indicam alta eficiência para cobalto e relativa estabilidade para manganês ao longo de quatro ciclos, reforçando a viabilidade de reuso do ES_{hof} sem necessidade de regeneração química complexa.

3.4.8. Recuperação eletroquímica

3.4.8.1. Voltametria cíclica

Para analisar o comportamento eletroquímico dos metais na fase aquosa, foram conduzidos experimentos de voltametria cíclica usando um sistema de três eletrodos. A Figura 3.11A apresenta o voltamograma cíclico e a 3.11B o gráfico de Ipa vs. $v^{1/2}$ e Ipc vs. $v^{1/2}$ obtidos na fase após o re-extração com NaAc 1,0 mol kg^{-1}. Foram observados dois picos de oxidação: um em aproximadamente -0,15 V, correspondente à oxidação do cobre, um contaminante menor na amostra [80], e outro em torno de 0,0 V, relacionado à oxidação do cobalto em ES_{hif} [81]. Observou-se um pico de redução em -0,30 V, correspondendo à redução do cobalto. Não foram detectados picos de redução para o manganês, pois essa reação ocorre em um potencial menor do que o aplicado dentro da janela de potencial escolhida.

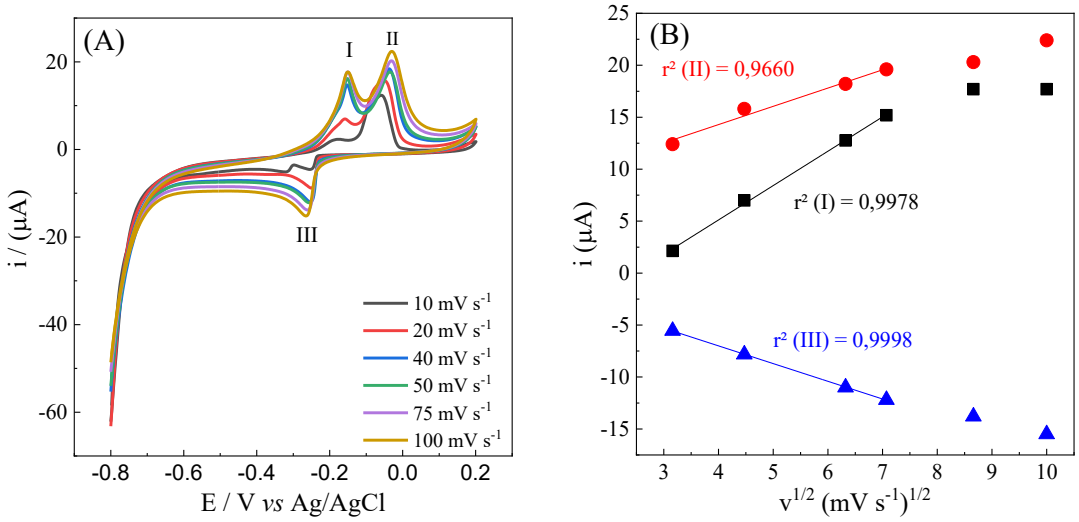


Figura 3.11. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para a fase de decapagem em diferentes taxas de varredura (10 – 100 mV s^{-1}) a 25°C. **(B)** Parcelas de Ipa vs. $v^{1/2}$ e Ipc vs. $v^{1/2}$ obtidas para os respectivos picos.

O estudo da taxa de varredura foi conduzido para entender melhor o mecanismo de eletrodeposição dos metais. A corrente de pico anódica (*Ipa*) e a corrente de pico catódica (*Ipc*) em função da raiz quadrada da taxa de varredura ($v^{1/2}$) são mostradas na Figura 3.11B. As curvas Ipa vs. $v^{1/2}$ e Ipc vs. $v^{1/2}$ exibem um comportamento linear em taxas de varredura mais baixas, sugerindo que os processos de transferência de massa envolvendo cobalto são controlados por difusão. Em taxas de varredura mais altas, os resultados não estão de acordo com o modelo de difusão [82–84].

A eletrodeposição de um metal é diretamente proporcional ao tempo de deposição e ao potencial aplicado. Como mencionado anteriormente, o potencial não foi aplicado o suficiente para reduzir o manganês presente na amostra, permitindo a recuperação do cobalto por meio da modulação do potencial. Mesmo em níveis muito baixos, o cobre continua sendo um contaminante na amostra. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e análise de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) são mostradas na Figura 3.12. Para recuperar o cobalto, a eletrodeposição foi realizada modulando o potencial entre -0,70 V e -0,90 V por 3600 s. Esses potenciais são observados no voltamograma cíclico, e esse ajuste de potencial garante a separação do cobre e do cobalto da solução, pois seus potenciais de redução são distintamente diferentes: $E_{o(Cu^{2+}/Cu)}$ = +0,34 V e $E_{o(Co^{2+}/Co)}$ = -0,30 V.

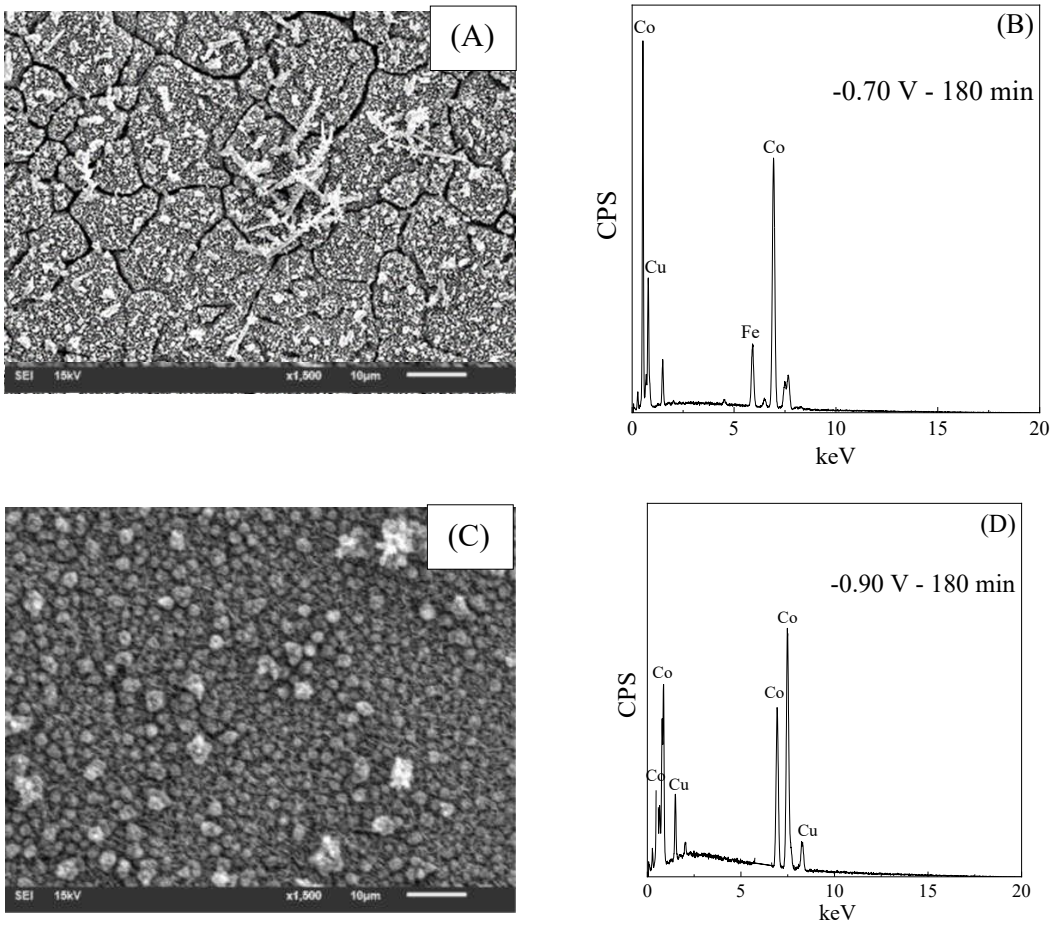


Figura 3.12. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do substrato de aço inoxidável com ampliação de 500x e espectros EDS dos materiais: **(A)** e **(B)** obtidas após eletrodeposição a um potencial de −0,70 V por 180 min, e **(C)** e **(D)** obtidas a um potencial de −0,90 V por 180 min.

O primeiro potencial de −0,70 V foi aplicado por 180 min e, em seguida, o potencial foi ajustado para −0,90 V por mais 180 min. O espectro de energia apresentados na Figura 3.12B mostra que os eletrodepósitos são predominantemente cobre (98,30 % (m/m)) e cobalto (1,70 % (m/m)), indicando que os íons de cobre foram eletrodepositados com sucesso a -0,70V. Com um potencial de −0,90 V, a Figura 3.12D mostra que o cobre representou 11,31 % (m/m) e o cobalto 88,69 % m/m). Esses resultados demonstram que o cobalto pode ser recuperado eliminando elementos interferentes por meio de modulação de potencial, produzindo um produto puro. Cao et al. [85] estudaram o comportamento eletroquímico do cobalto em ES_{hif} à base de cloreto de colina e uréia e descobriram que a aplicação de potenciais inferiores a -0,70 V permitiu o sucesso da eletrodeposição de cobalto, um resultado consistente com os achados deste trabalho, onde a formação de filme de cobalto é predominantemente alcançada em -0,90

V. Li et al. [86] também investigaram a eletrodeposição de cobalto em ES_{hif} e obtiveram filmes de formato esférico quando um potencial de -0,90 V foi aplicado, indicando que o cobalto foi depositado na superfície do eletrodo. Altimari et al. e Schiavi et al. [87,88] realizaram eletrodeposição de cobalto em uma solução de carbonato de sódio aplicando um potencial de −1,0 V e eletrodepositaram cobalto com sucesso. As imagens de MEV fornecidas pelos autores apresentam características semelhantes às obtidas neste estudo, indicando que o cobalto foi eletrodepositado de forma eficiente. Floate et al. [89] usaram um eletrodo de carbono vítreo para eletrodepositar cobalto de uma solução aquosa de sulfatos de cobalto e magnésio. Aplicando um potencial de −1,0 V, os autores conseguiram recuperar o cobalto e formar um depósito com uma estrutura semelhante à observada neste trabalho após 3600 s de eletrodeposição, que é a mesma duração utilizada neste estudo.

3.5. Conclusão

O ES_{hif} formado por MSA e ChCl mostrou-se o mais promissor na lixiviação de baterias íon-Li. Alcançando eficiências de 91 % para cobalto, com apenas 60 min de reação, com uma lixiviação comandada pelo controle de difusão do líquido sobre a partícula do sólido. Posteriormente o ES_{hof} formulado com TOPO e DA apresenta excelente desempenho como fase eutética em sistemas de extração líquido-líquido multimetálicos, aliando alta seletividade para cobalto, estabilidade estrutural frente a múltiplos ciclos de uso e compatibilidade com agentes de re-extração sustentáveis, como o acetato de sódio, tartarato de sódio e água. A fase eutética manteve sua integridade físico-química ao longo de pelo menos quatro ciclos consecutivos de extração e regeneração, com eficiências de extração superiores a 75 % para o cobalto e variações mínimas atribuídas ao acúmulo de impurezas ou à saturação parcial dos sítios coordenativos. A análise por FTIR confirmou a preservação das principais bandas funcionais do ES_{hof} mesmo após reusos sucessivos, evidenciando sua robustez e resistência à degradação química. Além disso, o sistema se mostrou altamente compatível com os princípios da hidrometalurgia circular, permitindo a recuperação eficiente de metais de interesse estratégico sem gerar resíduos orgânicos complexos ou exigir regenerações agressivas, o que reforça seu potencial como alternativa economicamente viável para aplicações em processos industriais de separação e purificação de metais.

3.6. Referências

[1] S. Dhiman, B. Gupta, Co3O4 nanoparticles synthesized from waste Li-ion batteries as photocatalyst for degradation of methyl blue dye, Environ Technol Innov 23 (2021) 101765. https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101765.

[2] M. Mylarappa, V. Venkata Lakshmi, K.R. Vishnu Mahesh, H.P. Nagaswarupa, S.C. Prashantha, K.N. Shravana Kumara, D.M.K. Siddeswara, N. Raghavendra, Resource Recovery and Material Characterization of Metals from Waste Li-ion Batteries by an Eco-Friendly Leaching Agent, Mater Today Proc 4 (2017) 12215–12222. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.152.

[3] X. Chen, L. Cao, D. Kang, J. Li, T. Zhou, H. Ma, Recovery of valuable metals from mixed types of spent lithium ion batteries. Part II: Selective extraction of lithium, Waste Management 80 (2018) 198–210. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.013.

[4] M. Roshanfar, M. Sartaj, S. Kazemeini, A greener method to recover critical metals from spent lithium-ion batteries (LIBs): Synergistic leaching without reducing agents, J Environ Manage 366 (2024) 121862. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121862.

[5] S. Zheng, S. Xu, Z. Wang, H. Duan, D. Chen, M. Long, Y. Li, Efficient leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries using green deep eutectic solvents: Process optimization, mechanistic analysis, and environmental impact assessment, J Clean Prod 480 (2024) 144128. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.144128.

[6] J. Neumann, M. Petranikova, M. Meeus, J.D. Gamarra, R. Younesi, M. Winter, S. Nowak, Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling, Adv Energy Mater 12 (2022). https://doi.org/10.1002/aenm.202102917.

[7] C.K. Lee, K.-I. Rhee, Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes, Hydrometallurgy 68 (2003) 5–10. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00167-6.

[8] Y. Yang, S. Xu, Y. He, Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes, Waste Management 64 (2017) 219–227. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.018.

[9] J.S. Guzolu, M. Gharabaghi, M. Mobin, H. Alilo, Extraction of Li and Co from Li-ion Batteries by Chemical Methods, Journal of The Institution of Engineers (India): Series D 98 (2017) 43–48. https://doi.org/10.1007/s40033-016-0114-z.

[10] M. Filiz, N.A. Sayar, A.A. Sayar, Extraction of cobalt(II) from aqueous hydrochloric acid solutions into alamine 336–m-xylene mixtures, Hydrometallurgy 81 (2006) 167–173. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.12.007.

[11] M. Janiszewska, A. Markiewicz, M. Regel-Rosocka, Hydrometallurgical separation of Co(II) from Ni(II) from model and real waste solutions, J Clean Prod 228 (2019) 746–754. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.285.

[12] C.Y. Cheng, Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA, Hydrometallurgy 56 (2000) 369–386. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00095-5.

[13] S.K. Sahu, A. Agrawal, B.D. Pandey, V. Kumar, Recovery of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction, Miner Eng 17 (2004) 949–951. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.03.009.

[14] R. Golmohammadzadeh, F. Rashchi, E. Vahidi, Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects, Waste Management 64 (2017) 244–254. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.037.

[15] N. Gupta, V. V. Gedam, C. Moghe, P. Labhasetwar, Comparative assessment of batch and column leaching studies for heavy metals release from Coal Fly Ash Bricks and Clay Bricks, Environ Technol Innov 16 (2019) 100461. https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100461.

[16] L. Li, J. Lu, Y. Ren, X.X. Zhang, R.J. Chen, F. Wu, K. Amine, Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries, J Power Sources 218 (2012) 21–27. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.068.

[17] K.B. Gebeyehu, L. Chen, L. Fan, Y. Chao, W. Zhu, Recovery of high-value metals from the cathode of spent lithium-ion batteries via acid leaching: A review, J Environ Chem Eng 13 (2025) 116174. https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116174.

[18] N. Peeters, K. Binnemans, S. Riaño, Solvometallurgical recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode materials using deep-eutectic solvents, Green Chemistry 22 (2020) 4210–4221. https://doi.org/10.1039/D0GC00940G.

[19] M. Jafari, S.Z. Shafaie, H. Abdollahi, A. Entezari-Zarandi, Green recycling of spent Li-ion batteries by deep eutectic solvents (DESs): Leaching mechanism and effect of ternary DES, J Environ Chem Eng 10 (2022) 109014. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109014.

[20] X. He, Y. Wen, X. Wang, Y. Cui, L. Li, H. Ma, Leaching NCM cathode materials of spent lithium-ion batteries with phosphate acid-based deep eutectic solvent, Waste Management 157 (2023) 8–16. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.11.044.

[21] K.A.M.L. Cruz, F.R.P. Rocha, M.C. Hespanhol, Greener Route for Recovery of High-Purity Lanthanides from the Waste of Nickel Metal Hydride Battery Using a Hydrophobic Deep Eutectic Solvent, ACS Sustain Chem Eng 12 (2024) 6169–6181. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07784.

[22] S.L. Perkins, P. Painter, C.M. Colina, Experimental and Computational Studies of Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents, J Chem Eng Data 59 (2014) 3652–3662. https://doi.org/10.1021/je500520h.

[23] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, H.L. Munro, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains, Chemical Communications (2001) 2010–2011. https://doi.org/10.1039/b106357j.

[24] P. Sangsiri, N. Laosiripojana, P. Daorattanachai, Synthesis of sulfonated carbon-based catalysts from organosolv lignin and methanesulfonic acid: Its activity toward esterification of stearic acid, Renew Energy 193 (2022) 113–127. https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.05.012.

[25] S. Mishra, P. Ram Jadhao, V. Pandey, K.K. Pant, D. Harbottle, Exploring deep eutectic solvents of methane sulfonic acid and choline chloride: Formation, properties, and metal solvent effectiveness, J Mol Liq 415 (2024) 126338. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126338.

[26] A.P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids, J Am Chem Soc 126 (2004) 9142–9147. https://doi.org/10.1021/ja048266j.

[27] Y. Jiang, X. Chen, S. Yan, S. Li, T. Zhou, Pursuing green and efficient process towards recycling of different metals from spent lithium-ion batteries through Ferro-chemistry, Chemical Engineering Journal 426 (2021) 131637. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131637.

[28] J. Lie, S. Tanda, J.-C. Liu, Subcritical Water Extraction of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries, Molecules 25 (2020) 2166. https://doi.org/10.3390/molecules25092166.

[29] L. Sun, K. Qiu, Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, Waste Management 32 (2012) 1575–1582. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.03.027.

[30] Y. Luo, L. Ou, C. Yin, A green and efficient combination process for recycling spent lithium-ion batteries, J Clean Prod 396 (2023) 136552. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136552.

[31] D. Carriazo, M.C. Serrano, M.C. Gutiérrez, M.L. Ferrer, F. del Monte, Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials, Chem Soc Rev 41 (2012) 4996. https://doi.org/10.1039/c2cs15353j.

[32] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, Chem Soc Rev 41 (2012) 7108. https://doi.org/10.1039/c2cs35178a.

[33] P.V. de Almeida Pontes, I. Ayumi Shiwaku, G.J. Maximo, E.A. Caldas Batista, Choline chloride-based deep eutectic solvents as potential solvent for extraction of phenolic compounds from olive leaves: Extraction optimization and solvent characterization, Food Chem 352 (2021) 129346. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129346.

[34] O.S. Hammond, D.T. Bowron, A.J. Jackson, T. Arnold, A. Sanchez-Fernandez, N. Tsapatsaris, V. Garcia Sakai, K.J. Edler, Resilience of Malic Acid Natural Deep Eutectic Solvent Nanostructure to Solidification and Hydration, J Phys Chem B 121 (2017) 7473–7483. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.7b05454.

[35] X. Wu, Z. Liu, H. Li, Z. Fu, G. Zhang, H. Zhang, G. Wang, Y. Zhang, Green recycling of spent LiCoO2 cathodes using a water-based deep eutectic solvent, Sep Purif Technol 354 (2025) 128808. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128808.

[36] L. Zhuang, C. Sun, T. Zhou, H. Li, A. Dai, Recovery of valuable metals from LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 cathode materials of spent Li-ion batteries using mild mixed acid as leachant, Waste Management 85 (2019) 175–185. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.034.

[37] H. Chen, S. Gu, Y. Guo, X. Dai, L. Zeng, K. Wang, C. He, G. Dodbiba, Y. Wei, T. Fujita, Leaching of cathode materials from spent lithium-ion batteries by using a mixture of ascorbic acid and HNO3, Hydrometallurgy 205 (2021) 105746. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105746.

[38] B. Lu, R. Du, G. Wang, Y. Wang, S. Dong, D. Zhou, S. Wang, C. Li, High-efficiency leaching of valuable metals from waste Li-ion batteries using deep eutectic solvents, Environ Res 212 (2022) 113286. https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113286.

[39] J. Tang, S. Dong, Q. Feng, M. Su, Y. Wei, J. Liang, H. Zhang, L. Huang, L. Kong, N. Wang, E. Xiao, Y. Liu, X. Tang, T. Xiao, Optimizing critical metals recovery and correlative decontamination from MSWI fly ash: Evaluation of an integrating two-step leaching hydrometallurgical process, J Clean Prod 368 (2022) 133017. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133017.

[40] M. Liu, W. Ma, X. Zhang, Z. Liang, Q. Zhao, Recycling lithium and cobalt from LIBs using microwave-assisted deep eutectic solvent leaching technology at low-temperature, Mater Chem Phys 289 (2022) 126466. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126466.

[41] W. Routray, V. Orsat, Microwave-Assisted Extraction of Flavonoids: A Review, Food Bioproc Tech 5 (2012) 409–424. https://doi.org/10.1007/s11947-011-0573-z.

[42] M.K. Tran, M.-T.F. Rodrigues, K. Kato, G. Babu, P.M. Ajayan, Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries, Nat Energy 4 (2019) 339–345. https://doi.org/10.1038/s41560-019-0368-4.

[43] F. Faraji, A. Alizadeh, F. Rashchi, N. Mostoufi, Kinetics of leaching: a review, Reviews in Chemical Engineering 38 (2022) 113–148. https://doi.org/10.1515/revce-2019-0073.

[44] S.S. Behera, P.K. Parhi, Leaching kinetics study of neodymium from the scrap magnet using acetic acid, Sep Purif Technol 160 (2016) 59–66. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.014.

[45] Kn.C. Liddell, Shrinking core models in hydrometallurgy: What students are not being told about the pseudo-steady approximation, Hydrometallurgy 79 (2005) 62–68. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.07.011.

[46] Octave Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, Third, Wiley, New York, 2000.

[47] L.M.J. Rouquette, L. Altenschmidt, M. Culina, W.R. Brant, B. Ebin, M. Petranikova, Kinetics study of the dissolution of black mass material using oxalic acid as a leaching agent, Journal of Hazardous Materials Advances 18 (2025) 100750. https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100750.

[48] G.E.P. Box, N.R. Draper, Response Surfaces, Mixtures, and Ridge Analyses, Wiley, 2007. https://doi.org/10.1002/0470072768.

[49] J. Ahn, J. Wu, J. Lee, A Comparative Kinetic Study of Chalcopyrite Leaching Using Alternative Oxidants in Methanesulfonic Acid System, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 43 (2022) 390–401. https://doi.org/10.1080/08827508.2021.1893719.

[50] L.-P. He, S.-Y. Sun, X.-F. Song, J.-G. Yu, Leaching process for recovering valuable metals from the LiNi 1/3 Co 1/3 Mn 1/3 O 2 cathode of lithium-ion batteries, Waste Management 64 (2017) 171–181. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.011.

[51] H. Munir, R.R. Srivastava, H. Kim, S. Ilyas, M.K. Khosa, B. Yameen, Leaching of exhausted <scp>LNCM</scp> cathode batteries in ascorbic acid lixiviant: a green recycling approach, reaction kinetics and process mechanism, Journal of Chemical Technology & Biotechnology 95 (2020) 2286–2294. https://doi.org/10.1002/jctb.6418.

[52] X. Chen, H. Ma, C. Luo, T. Zhou, Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid, J Hazard Mater 326 (2017) 77–86. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.021.

[53] A. Pourghasemi Hanza, R. Naderi, E. Kowsari, M. Sayebani, Corrosion behavior of mild steel in H2SO4 solution with 1,4-di [1′-methylene-3′-methyl imidazolium bromide]-benzene as an ionic liquid, Corros Sci 107 (2016) 96–106. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.02.023.

[54] Y. Wang, N. An, L. Wen, L. Wang, X. Jiang, F. Hou, Y. Yin, J. Liang, Recent progress on the recycling technology of Li-ion batteries, Journal of Energy Chemistry 55 (2021) 391–419. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.05.008.

[55] D.J.G.P. van Osch, L.F. Zubeir, A. van den Bruinhorst, M.A.A. Rocha, M.C. Kroon, Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants, Green Chemistry 17 (2015) 4518–4521. https://doi.org/10.1039/C5GC01451D.

[56] B.D. Ribeiro, C. Florindo, L.C. Iff, M.A.Z. Coelho, I.M. Marrucho, Menthol-based Eutectic Mixtures: Hydrophobic Low Viscosity Solvents, ACS Sustain Chem Eng 3 (2015) 2469–2477. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00532.

[57] G. Granata, E. Moscardini, F. Pagnanelli, F. Trabucco, L. Toro, Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations, J Power Sources 206 (2012) 393–401. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.115.

[58] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, K.J. McKenzie, S.U. Obi, Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride, J Chem Eng Data 51 (2006) 1280–1282. https://doi.org/10.1021/je060038c.

[59] S.J.R. Vargas, N. Schaeffer, J.C. Souza, L.H.M. da Silva, M.C. Hespanhol, Green separation of lanthanum, cerium and nickel from waste nickel metal hydride battery, Waste Management 125 (2021) 154–162. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.02.038.

[60] A. Łukomska, A. Wiśniewska, Z. Dąbrowski, D. Kolasa, S. Luchcińska, U. Domańska, Separation of cobalt, lithium and nickel from the “black mass” of waste Li-ion batteries

by ionic liquids, DESs and organophosphorous-based acids extraction, J Mol Liq 343 (2021) 117694. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117694.

[61] Z. Suiyi, L. Xin, Z. Minglin, L. Yingzi, L. Siwen, H.O. Kaung, Y. Weilu, Q. Wensheng, J. Temuujin, Y. Yang, L. Jiancong, L. Wenjing, C. Yu, Hydrometallurgy recycling of heavy metals from electroplating sludge: Recent development and challenge, Chemical Engineering Research and Design 214 (2025) 269–280. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.12.035.

[62] R. Lommelen, T. Vander Hoogerstraete, B. Onghena, I. Billard, K. Binnemans, Model for Metal Extraction from Chloride Media with Basic Extractants: A Coordination Chemistry Approach, Inorg Chem 58 (2019) 12289–12301. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01782.

[63] M. Gras, N. Papaiconomou, N. Schaeffer, E. Chainet, F. Tedjar, J.A.P. Coutinho, I. Billard, Ionic-Liquid-Based Acidic Aqueous Biphasic Systems for Simultaneous Leaching and Extraction of Metallic Ions, Angewandte Chemie 130 (2018) 1579–1582. https://doi.org/10.1002/ange.201711068.

[64] G. Zante, A. Braun, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, M. Boltoeva, Solvent extraction fractionation of manganese, cobalt, nickel and lithium using ionic liquids and deep eutectic solvents, Miner Eng 156 (2020) 106512. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106512.

[65] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallographica Section A 32 (1976) 751–767. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551.

[66] Y. Marcus, Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87 (1991) 2995–2999. https://doi.org/10.1039/FT9918702995.

[67] N. Peeters, K. Binnemans, S. Riaño, Recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode material by combining solvoleaching and solvent extraction, Green Chemistry 24 (2022) 2839–2852. https://doi.org/10.1039/D1GC03776E.

[68] J. Cheng, C. Zheng, K. Xu, Y. Zhu, Y. Song, C. Jing, Sequential separation of critical metals from lithium-ion batteries based on deep eutectic solvent and electrodeposition, J Hazard Mater 465 (2024) 133157. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133157.

[69] A.M. Wilson, P.J. Bailey, P.A. Tasker, J.R. Turkington, R.A. Grant, J.B. Love, Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 123–134. https://doi.org/10.1039/C3CS60275C.

[70] N.T.T. Do, M.K. Vo, D.T. Nguyen, L.C. Le, D.H.C. Do, Q.N. Tran, H.-Q. Nguyen, M.-C. Nguyen, J. Lee, H.S. Truong-Lam, Green efficient dual-strategy for critical metal recovery from spent LIBs: Nipa palm shell-derived cellulose and [C4H9NH3][Cyanex 272] ionic liquid extraction, Results Chem 18 (2025) 102702. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2025.102702.

[71] A. Kaur, J. Alarco, A.P.O. Mullane, Investigating the Potential Use of Ni-Mn-Co (NMC) Battery Materials as Electrocatalysts for Electrochemical Water Splitting, ChemPhysChem 25 (2024). https://doi.org/10.1002/cphc.202400124.

[72] P. Linder, Formation constants for the complexes of levulinate and acetate with manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) and hydrogen ions, Talanta 30 (1983) 295–298. https://doi.org/10.1016/0039-9140(83)80069-1.

[73] M.H. Mihailov, V.Ts. Mihailova, V.A. Khalkin, A correlation between the overall stability constants of metal complexes—III, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 36 (1974) 121–125. https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80669-X.

[74] M. Bremer, J. Sandstrom, P. Jeppson, B. Anderson, M. Kaderbhai, O. Kizilkaya, S. Zinoveva, S. Liu, D.L. Schulz, A.N. Caruso, The low temperature magnetic response of a layered manganese acetate benzoate complex, Polyhedron 26 (2007) 2110–2116. https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.10.023.

[75] S.A. Shaikh, S.S. Bhat, V.K. Revankar, S. Naveen, Mahesha, N.K. Lokanath, V. Kumbar, Dinuclear copper(II) complexes bridged with acetate and nitrate anions: Study of protein binding and in-vitro anticancer activity, Inorganica Chim Acta 559 (2024) 121799. https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121799.

[76] D. Tanwar, P. Jain, D. Ahluwalia, A. Sudheendranath, S.P. Thomas, P.P. Ingole, U. Kumar, A novel cobalt (II) acetate complex bearing lutidine ligand: a promising electrocatalyst for oxygen evolution reaction, RSC Adv 13 (2023) 24450–24459. https://doi.org/10.1039/D3RA04709A.

[77] A.R.F. Carreira, A. Nogueira, A.P.S. Crema, H. Passos, N. Schaeffer, J.A.P. Coutinho, Super concentrated HCl in a deep eutectic solvent as media for the integrated leaching and separation of metals from end-of-life lithium-ion batteries, Chemical Engineering Journal 475 (2023) 146374. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146374.

[78] R. Selwin Joseyphus, E. Viswanathan, C. Justin Dhanaraj, J. Joseph, Dielectric properties and conductivity studies of some tetradentate cobalt(II), nickel(II), and copper(II) Schiff base complexes, J King Saud Univ Sci 24 (2012) 233–236. https://doi.org/10.1016/j.jksus.2011.03.004.

[79] A. Sorgho, E.A. Mernissi Cherigui, M. Bougouma, F.K. Aldibaja, B. Nisol, F. Reniers, C. Buess-Herman, T. Doneux, Electrochemical formation and stability of copper selenide thin films in the choline chloride-urea deep eutectic solvent at gold electrode, Electrochim Acta 424 (2022) 140676. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140676.

[80] T. Le Manh, E.M. Arce-Estrada, M. Romero-Romo, I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, M. Palomar-Pardavé, On Wetting Angles and Nucleation Energies during the Electrochemical Nucleation of Cobalt onto Glassy Carbon from a Deep Eutectic Solvent, J Electrochem Soc 164 (2017) D694–D699. https://doi.org/10.1149/2.1061712jes.

[81] E. Gómez, P. Cojocaru, L. Magagnin, E. Valles, Electrodeposition of Co, Sm and SmCo from a Deep Eutectic Solvent, Journal of Electroanalytical Chemistry 658 (2011) 18–24. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.04.015.

[82] A. Sorgho, E.A. Mernissi Cherigui, M. Bougouma, F.K. Aldibaja, B. Nisol, F. Reniers, C. Buess-Herman, T. Doneux, Electrochemical formation and stability of copper selenide thin films in the choline chloride-urea deep eutectic solvent at gold electrode, Electrochim Acta 424 (2022) 140676. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140676.

[83] Y. Wu, Z. Zhou, Q. Yao, J. Wang, Y. Tian, S. Liu, C. Wang, Electrodeposition nanoarchitectonics of nickel cobalt phosphide films from methyltriphenylphosphonium bromide-ethylene glycol deep eutectic solvent for hydrogen evolution reaction, J Alloys Compd 942 (2023) 169070. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169070.

[84] X. Cao, L. Xu, Y. Shi, Y. Wang, X. Xue, Electrochemical behavior and electrodeposition of cobalt from choline chloride-urea deep eutectic solvent, Electrochim Acta 295 (2019) 550–557. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.163.

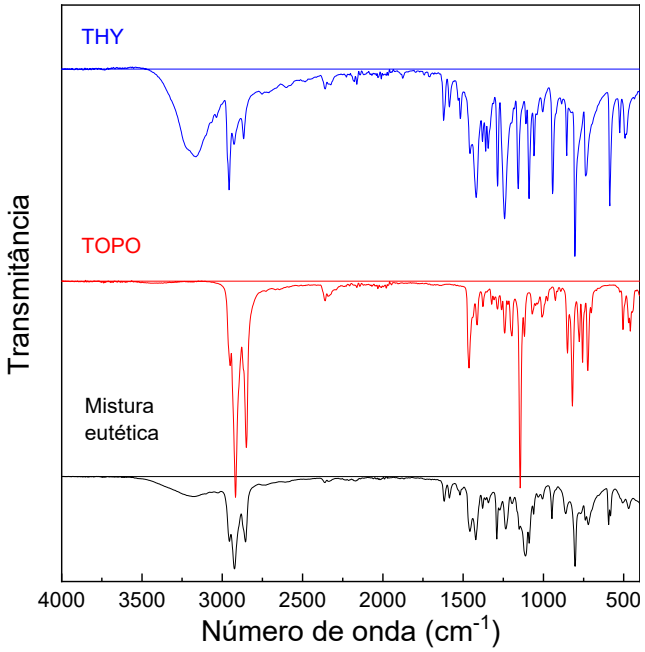
[85] M. Li, Z. Wang, R.G. Reddy, Cobalt electrodeposition using urea and choline chloride, Electrochim Acta 123 (2014) 325–331. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.052.

[86] P. Altimari, P.G. Schiavi, A. Rubino, F. Pagnanelli, Electrodeposition of cobalt nanoparticles: An analysis of the mechanisms behind the deviation from three-dimensional diffusion-control, Journal of Electroanalytical Chemistry 851 (2019) 113413. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113413.

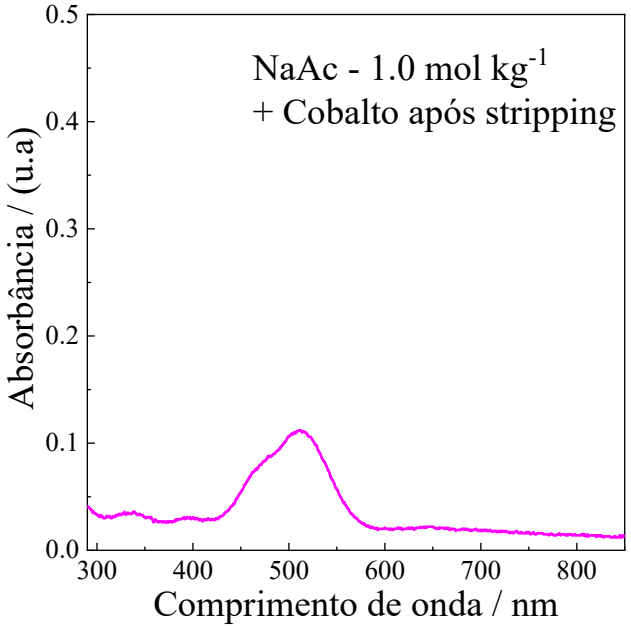
[87] P.G. Schiavi, P. Altimari, R. Zanoni, F. Pagnanelli, Morphology-controlled synthesis of cobalt nanostructures by facile electrodeposition: transition from hexagonal nanoplatelets to nanoflakes, Electrochim Acta 220 (2016) 405–416. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.117.

[88] S. Floate, M. Hyde, R.G. Compton, Electrochemical and AFM studies of the electrodeposition of cobalt on glassy carbon: an analysis of the effect of ultrasound, Journal of Electroanalytical Chemistry 523 (2002) 49–63. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00709-X.

Anexos



Anexo I. Espectro de FTIR do ES_{hof} composto por TOPO e THY.



Anexo II. Espectros de absorção molecular na região do visível da solução aquosa após re-extração da EP_{hof}.

Capítulo 4. Utilização de ânodo de cobre e ácido fórmico para favorecer a lixiviação de cobalto a partir de resíduos de baterias íon-lítio

4.1. Introdução

O crescente avanço tecnológico tem ocasionado o aumento exponencial do consumo de metais, em especial os metais para produção de energia renovável como lítio, níquel, manganês, cobalto, cobre e terras raras. Dentre as fontes de energia renováveis as baterias íon-lítio (LIB) se destacam [1], sendo gerado a cada ano grande quantidade de LIBs obsoletas, com potencial delas se tornarem fontes secundárias de lítio, níquel, manganês, cobalto e cobre [1–3]. Diversos trabalhos têm reportado diferentes caminhos para a extração dos metais a partir dos resíduos de LIBs [4–7]. Entretanto, existem ainda lacunas que necessitam de soluções. A primeira, é que o cobalto presente no cátodo das LIBs encontra-se na forma de Co(III), dificultando sua lixiviação ácida sem o auxílio de agentes redutores. Os agentes redutores mais utilizados são o peróxido de hidrogênio [8], o ácido ascórbico [9], metabissulfato de sódio ($Na_2S_2O_5$) [10] bissulfito de sódio ($NaHSO_3$) [11], D-glicose [12] e sacarose [13]. De modo geral, estes agentes auxiliares promovem a redução do Co(III) a Co(II) contribuindo para a melhora da lixiviação de cobalto, sem prejudicar a lixiviação dos demais metais de interesse presentes nos resíduos de LIBs. Entretanto, os agentes redutores propostos não são de fontes renováveis, alguns são perigosos de serem transportados ou armazenados, podem gerar subprodutos indesejáveis que não são passíveis de reutilização, e por serem reagentes de fonte primária tornam o processo menos sustentável ambientalmente e economicamente [11,14].

O cobre metálico é capaz de reduzir Co(III) a Co(II), resultando em espécies de cobre com estados de oxidação maiores, solúveis em meio aquoso [15]. Portanto, o cobre metálico, presente em abundância como coletor de corrente no ânodo da LIB pode ser reusado como agente redutor *in situ* para reduzir o cobalto presente no cátodo da LIB, dissolvendo-se e permitindo a lixiviação do cobalto, conforme relatado na literatura [16,17]. Nestes trabalhos, utilizam-se ácido sulfúrico para lixiviação que é considerada uma matéria-prima com alta disponibilidade, portanto, de baixo custo. O ácido sulfúrico é ideal do ponto de vista econômico, mas apresenta alguns problemas do ponto de vista ambiental devido aos subprodutos indesejáveis produzidos no processo de lixiviação. Uma alternativa interessante que pode substituir o uso do ácido sulfúrico nos processos de lixiviação é o uso de um biossolvente ácido, como por exemplo, o ácido fórmico (HFor).

O ácido fórmico é um dos ácidos orgânicos mais simples, que pode ser obtido a partir de biomassa lignocelulósica oxidada com CO_2, sendo uma síntese renovável e limpa na

obtenção do ácido [18,19]. Além da obtenção sustentável, o ácido fórmico é um acido organico forte (pK_a ~ 3,8) e pode atuar duplamente no processo de lixiviação de metais [20]. Em meio ácido, ele fornece prótons para lixiviar compostos metálicos, e, adicionalmente, sob condições adequadas, ele se decompõe em CO_2 e H_2 [21,22], fornecendo um agente redutor *in situ* para auxiliar na redução de espécies, permitindo assim, que metais na forma de óxidos de metais de transição refratários a dissolução ácida convencional possam ser lixiviados. Essa propriedade redutora do ácido fórmico é particularmente útil no tratamento de materiais catódicos ricos em cobalto, que, conforme citado, requerem ambiente redutor para liberação do metal.

Apesar dos benefícios do ácido fórmico, a presença de um agente auxiliar redutor continua sendo crucial para lixiviação de cobalto de cátodos pois, como mencionado anteriormente, nos cátodos de LIBs tipo NMC, o cobalto encontra-se principalmente no estado de oxidação +3, formando óxidos estáveis [23]. Portanto, neste trabalho, é investigada a viabilidade de realizar a lixiviação de metais de resíduos de cátodos de LIBs, associando o biossolvente ácido fórmico com o cobre oriundo de resíduos de ânodos de LIBs, buscando maior eficiência na lixiviação de cobalto sem prejuízo da eficiência de lixiviação dos demais metais presentes no resíduo a ser reaproveitado. Um planejamento experimental baseado no delineamento do Composto Central Rotacional (CCR) foi proposto afim de otimizar o processo de lixiviação, avaliando as variáveis que contribuem para a lixiviação dos metais, sendo elas tempo de lixiviação, concentração da solução de HFor e razão Co:Cu. Assim como, o mecanismo envolvido no processo de lixiviação através de estudos cinéticos.

4.2. Objetivo Geral

Investigar a lixiviação de cobalto e demais metais presentes em resíduos de cátodos de LIBs, pela associação de um biossolvente ácido, o ácido fórmico, e folhas de cobre oriundas dos resíduos de ânodos de LIBs.

4.2.1. Objetivos específicos

- Propor um planejamento experimental baseado no delineamento do Composto Central Rotacional (CCR) para otimizar a recuperação minimizando experimentos.
- Otimizar a lixiviação com o auxílio do CCR
- Estudar a cinética de lixiviação em diferentes temperaturas e propor o mecanismo que rege a lixiviação
- Determinar obtenção da energia de ativação através dos parâmetros termodinâmicos que regem o mecanismo de lixiviação

4.3. Seção experimental

4.3.1. Materiais

Ácido fórmico, HCOOH (> 95 %), HNO_3 (65 %) e carbonato de lítio (> 99 %) foram obtidos da empresa Sigma Aldrich. Soluções-padrão de cobalto (9483 mg kg^{-1}), cobre (9737 mg kg^{-1}), níquel (9548 mg kg^{-1}), alumínio (9548 mg kg-1) e manganês (9539 mg kg^{-1}) em 1 % de HNO_3 foram fornecidas pela SpecSol. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Milli-Q, Millipore, com resistividade >18 MΩ cm a 25 °C). As baterias de íon-lítio com fim de vida útil foram desmanteladas. Os ânodos foram separados dos cátodos, em seguida o pó do cátodo foi lavado com água destilada, seco, calcinado à 550 °C por 4 h e moídos (tamanho médio de partícula 100 μm). O pó do cátodo obtido foi dissolvido em uma mistura de 1 HNO_3:3 HCl à 90 °C por 8 h. A solução resultante foi analisada por espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP-OES). A concentração dos metais encontrados na amostra de pó de cátodo é mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Teor dos metais na amostra de pó de cátodo de LIBs

metal	Co	Ni	Mn	Li	Al	Cu
teor / % (m/m)	24±1	18,2±0,8	10,8±0,5	4,5±0,1	6,2±0,6	0,054±0,006

4.3.2. Otimização dos parâmetros experimentais

Um delineamento Composto Central Rotacional com seis pontos axiais e três repetições no ponto central totalizando 17 ensaios foi realizado, visando a otimização das condições experimentais para a lixiviação de cobalto e os demais metais. As variáveis investigadas foram razão molar entre Co e Cu (X_1), tempo de lixiviação (X_2) e concentração da solução de ácido fórmico (X_3). A razão Co:Cu foi baseada na quantidade de cobalto previamente determinada nos resíduos de cátodo de LIBs (ver composição do cátodo na Tabela 4.1). A Tabela 4.2 mostra os níveis codificados para cada variável estudada e a Tabela 4.3 mostra a matriz do planejamento experimental. Os ensaios 1 à 8 correspondem aos pontos fatoriais, os ensaios de 9 à 14 são os 6 pontos axiais e os ensaios 15 à 17 são as réplicas do ponto central.

Tabela 4.2. Níveis codificados de variáveis independentes usadas no planejamento fatorial da metodologia de superfície de resposta

Variáveis independentes	Axial	Fatorial	Central	Fatorial	Axial
	-1,682	-1	0	1	1,682
X_1 - Co:Cu	0,98	16,80	40,00	63,20	79,02
X_2 – Tempo (min)	21	65	130	195	239
X_3 – HFor (mol kg^{-1})	1,8	2,1	2,6	3,1	3,4

Tabela 4.3. Planejamento fatorial 2^3 com níveis codificados e variáveis reais

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	X_1	X_2	X_3	Co:Cu	Tempo	HFor
1	-1	-1	-1	16,80	65	2,1
2	1	-1	-1	63,20	65	2,1
3	-1	1	-1	16,80	195	2,1
4	1	1	-1	63,20	195	2,1
5	-1	-1	1	16,80	65	3,1
6	1	-1	1	63,20	65	3,1
7	-1	1	1	16,80	195	3,1
8	1	1	1	63,20	195	3,1
9	-1,68	0	0	0,98	130	2,6
10	1,68	0	0	79,02	130	2,6
11	0	-1,68	0	40,00	21	2,6
12	0	1,68	0	40,00	239	2,6
13	0	0	-1,68	40,00	130	1,8
14	0	0	1,68	40,00	130	3,4
15	0	0	0	40,00	130	2,6
16	0	0	0	40,00	130	2,6
17	0	0	0	40,00	130	2,6

Para encontrar as condições ótimas de lixiviação, os resultados de eficiência de lixiviação obtidos foram submetidos à análise estatística utilizando metodologia de superfície de resposta, com o auxílio do software Protimiza Experimental Designer. Modelos polinomiais de segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais, avaliando-se a significância estatística pelo teste F e pela análise de variância (ANOVA), adotando-se nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$). Os efeitos lineares, quadráticos e interativos dos fatores foram considerados na interpretação dos resultados. A adequação dos modelos obtidos foi avaliada pelo coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado) e pela análise gráfica dos resíduos.

4.3.3. Lixiviação dos metais

Os ensaios de lixiviaçao foram realizados em balão de fundo redondo com controle de temperatura (85 ± 2) °C por 2 h. Após o tempo estabelecido, o lixiviado foi filtrado imediatamente através de membranas com porosidade de 0,45 μm e posteriormente analisado. A razão sólido-líquido foi mantida em 0,02 g g^{-1}, pois estudos realizados previamente mostraram que esta razão permitia maior eficiência de lixiviação (ver anexo I e II). As concentrações de Co, Ni, Mn, Li, Al e Cu nos lixiviados, obtidos em cada ensaio, foram determinadas por (MIP-OES), utilizando o método de adição de padrão com soluções certificadas. As linhas de emissão utilizadas foram 345,351, 341,476, 403,076, 610,365, 396,152 e 324,754 nm para Co, Ni, Mn, Li, Al e Cu, respectivamente. Todas as análises foram realizadas em triplicata. A variável resposta denominada de eficiência de lixiviação (%L) foi determinada pela Equação 4.1.:

$$\%L_M = \frac{m_{metal\ lixiviado}}{m_{metal\ inicial}} \times 100 \quad (4.1)$$

onde $\%L_M$ é a eficiência de lixiviação do metal, $m_{metal\ lixiviado}$ e $m_{metal\ inicial}$ é a é a massa de metal no lixiviado e de metal inicial no pó do cátodo, respectivamente, ambas em mg.

4.3.4. Modelo cinético e parâmetros termodinâmicos

Os experimentos para determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos foram realizados em três temperaturas 55, 70 e 85 °C. O intervalo de tempo para as análises cinéticas foi definido entre 1 e 720 min. Após cada tempo de lixiviação, o lixiviado obtido foi filtrado imediatamente através de membranas com porosidade de 0,45 μm e posteriormente analisado por MIP-AES para quantificação dos metais. Seis modelos foram avaliados a fim de encontrar o mecanismo que rege a cinética de lixiviação. Após obtenção da constante cinética de cada metal com a variação da temperatura, foi calculada a energia de ativação (Ea).

4.4. Resultados e discussão

4.4.1. Modelagem e Análise Estatística dos Dados

4.4.1.1. Cobalto

A interação entre as variáveis independentes para o cobalto foi avaliada. Assim, o ajuste do modelo de regressão, em relação a resposta $\%L_{Co}$, considerando os efeitos principais, termos quadráticos e interações entre a razão Co:Cu (X_1), tempo de lixiviação (X_2) e concentração de ácido fórmico (X_3) sendo possível, portanto, estimar os coeficientes, e seus respectivos erros

padrão, t- e p-valores associado (Tabela 4.4). A significância estatística dos termos do modelo foi avaliada ao nível de confiança de 95%, sendo considerados significativos aqueles com $p < 0,05$.

Tabela 4.4. Coeficiente estimado, erro padrão, $t_{calculado}$ e p-valores para o modelo de regressão ajustado à $\%L_{Co}$ em função da razão Co:Cu (X_1), tempo de lixiviação (X_2) e concentração de ácido fórmico (X_3), incluindo termos quadráticos e interações

Nome	Coeficiente	Erro Padrão	$t_{calculado}$	p-valor
Média	60,63	4,01	15,13	0,0000
X_1	-5,14	1,88	-2,73	0,0293
X_1^2	3,19	2,07	1,54	0,1678
X_2	9,64	1,88	5,12	0,0014
X_2^2	-3,88	2,07	-1,88	0,1028
X_3	5,98	1,88	3,18	0,0155
X_3^2	-2,71	2,07	-1,31	0,2324
$X_1 X_2$	-2,76	2,46	-1,12	0,2984
$X_1 X_3$	1,82	2,46	0,74	0,4823
$X_2 X_3$	-2,24	2,46	-0,91	0,3928

Com base nos dados experimentais e na análise estatística realizada, foi possível ajustar um modelo matemático capaz de descrever a $\%L_{Co}$ em função das variáveis estudadas. A equação geral obtida, que incorpora os efeitos principais, os termos quadráticos e as interações entre razão Co:Cu (X_1), tempo de lixiviação (X_2) e concentração de ácido fórmico (X_3), é apresentada como Equação 4.2 e representa a relação quantitativa entre os fatores investigados e a resposta do sistema.

$$\%\ L_{Co} = 60,63 - 5,14x_1 + 3,19x_1^2 + 9,64x_2 - 3,88x_2^2 + 5,98x_3 - 2,71x_3^2 - 2,76x_1x_2 + 1,82x_1x_3 - 2,24x_2x_3 \quad (4.2)$$

A Tabela 4.5 apresenta os resultados de análise de variância (ANOVA) para a $\%L_{Co}$ utilizando cobre como agente redutor. A ANOVA foi empregada para avaliar a significância estatística do modelo proposto e a adequação do ajuste aos dados experimentais. O modelo de regressão demonstrou ser estatisticamente significativo, com um valor de $F_{calculado}$ de 6,3 e p-valor igual a 0,0121. Esses resultados indicam que, ao nível de confiança de 95%, o modelo é capaz de explicar a maior parte da variabilidade observada na resposta, atribuindo-a às variáveis e interações incluídas no planejamento experimental. O coeficiente de determinação (R^2 =

0,8898) reforça a qualidade do ajuste, evidenciando que cerca de 89 % da variabilidade experimental pode ser atribuída aos fatores analisados, enquanto apenas 11 % são decorrentes de variações não explicadas pelo modelo [24,25].

Tabela 4.5. Análise de variância dos resultados experimentais para o modelo de regressão ajustado

Variação	∑ Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{Calculado}$	p-valor	R^2
Regressão	2733,9	9	303,8	6,3	0,0121	
Resíduos	338,5	7	48,4			
Falta de Ajuste	318,2	5	63,6	6,3	0,1423	0,8898
Erro puro	20,3	2	10,1			
Total	3072,3	16				

A análise de falta de ajuste resultou em um p-valor de 0,1423, superior ao limite convencional de 0,05. Dessa forma, não há evidências de inadequação do modelo para os dados experimentais na faixa estudada. O erro puro, calculado a partir das repetições dos experimentos centrais, apresentou valor consideravelmente inferior ao quadrado médio dos resíduos, indicando que a maior parte da variância residual decorre de efeitos não modelados, mas que não comprometem a robustez do modelo. Em conjunto, os resultados da ANOVA confirmam que o modelo ajustado é estatisticamente confiável, apresenta bom poder preditivo e pode ser empregado com segurança na interpretação dos fenômenos estudados e na otimização das variáveis operacionais [26].

A Figura 4.1 apresenta o gráfico de Pareto para a importância e significância das três variáveis bem como a interação entre elas e suas importâncias com um nível de confiança de 95 %. A análise do gráfico de Pareto mostra que o tempo de lixiviação (X_2) é o fator determinante para a lixiviação de cobalto a partir do pó de cátodo de resíduos utilizando cobre metálico como agente redutor em meio ácido fórmico. Quanto maior o tempo de lixiviação mais favorecida é a reação redox, levando ao aumento da conversão do Co(III) a Co(II), e consequentemente, aumentando a $\%L_{Co}$. Resultados similares são observados em alguns trabalhos [27–30], nos quais o tempo é apontado como variável crítica para garantir a difusão adequada dos reagentes e a completa dissolução do cobalto, especialmente em sistemas sólidos heterogêneos.

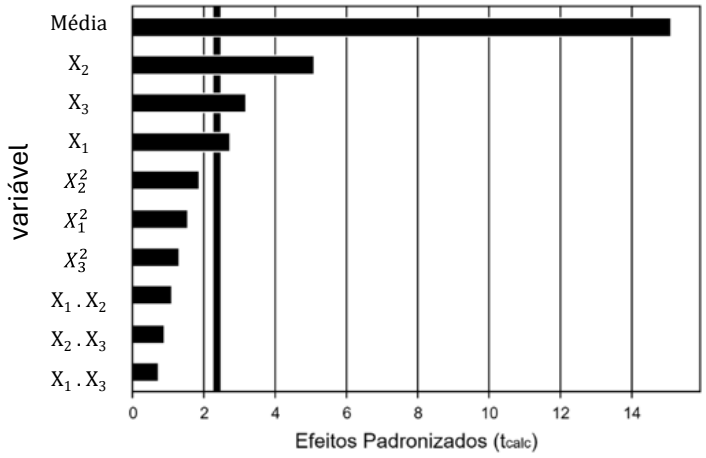


Figura 4.1. Gráfico de Pareto dos efeitos estimados dos fatores e interações no modelo fatorial 2^3 para a eficiência de lixiviação de cobalto. As barras destacam os efeitos mais influentes, sendo a linha tracejada o limite de significância estatística ao nível de 95 % de confiança.

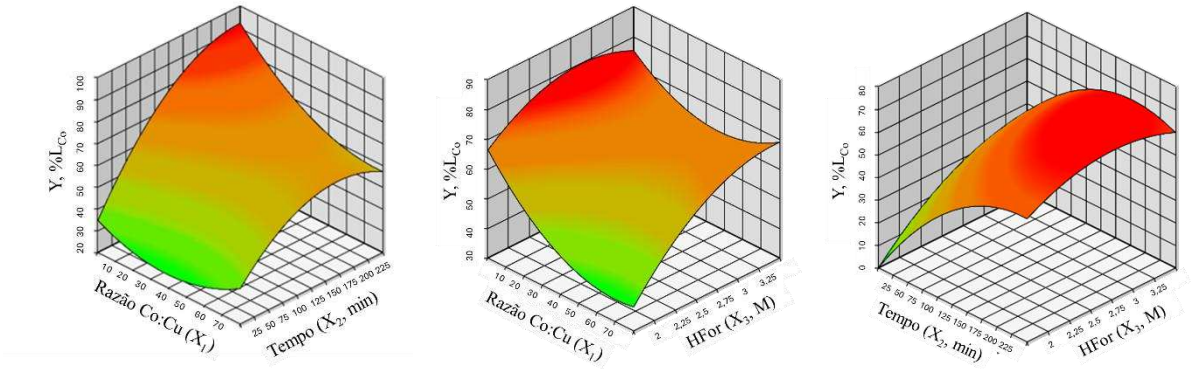
O segundo fator mais relevante é a concentração de H_{For} (X_3), o papel do H_{For} vai além da simples acidificação do meio, ele atua como fonte de prótons necessários para a oxidação do cobre e redução do cobalto, além de favorecer a formação de complexos solúveis de Co(II) [31,32]. Trabalhos recentes demonstram que concentrações mais elevadas de ácidos orgânicos podem intensificar a lixiviação de metais de transição, aumentando a disponibilidade de espécies redox ativas e otimizando a eficiência do processo [30,33,34].

Em terceiro lugar, destaca-se a razão entre Co:Cu (X_1), embora seja intuitivo imaginar que a quantidade de cobre metálico em relação ao cobalto teria o maior impacto, os dados indicam que, sob as condições do planejamento experimental, o efeito deste parâmetro, apesar de relevante, é superado pelo tempo de reação e pela concentração ácida. Isso pode ser atribuído ao fato de que, uma vez que haja excesso suficiente de cobre para promover a reação redox, aumento adicional de cobre passa a ter efeito marginal. Além disso, o cobre acaba disputando com os demais metais pelo H_{For} para ser também lixiviado, fazendo com que a adição de um redutor não seja o fator limitante do processo [35].

Os termos quadráticos (X_2^2, X_1^2, X_3^2) e as interações (X_1X_2, X_2X_3, X_1X_3) apresentam influência consideravelmente menor, indicando que o sistema responde de forma predominantemente linear dentro da faixa estudada, com poucos efeitos sinérgicos ou comportamentos não lineares significativos. Isso é consistente com análises estatísticas de experimentos de lixiviação que utilizam modelagens de superfície de resposta (RSM), nas quais

geralmente os efeitos principais são responsáveis pela maior parte da variância observada [24–26].

A Figura 4.2 apresenta os gráficos de superfície para as interações entre as variáveis experimentais: (A) influência do tempo e da razão sólido-líquido (B) influência da razão Co:Cu e concentração do ácido fórmico e (C) influência do tempo e da concentração do ácido fórmico sobre a $\%L_{Co}$. O aumento do tempo combinado com a diminuição da razão Co:Cu, proporciona o aumento da $\%L_{Co}$ passando de cerca de 20 para 91 %. A diminuição da razão Co:Cu e o aumento da concentração do ácido fórmico, proporciona uma maior $\%L_{Co}$ passando de 30 para 80 %. Da mesma forma que em tempos maiores, à medida que se aumenta a concentração do ácido fórmico, a $\%L_{Co}$ aumenta de 0 para 65 %, mesmo em baixas concentrações de ácido.



(A) **(B)** **(C)**

Figura 4.2. Efeito da interação dos parâmetros experimentais sobre a eficiência de lixiviação de cobalto: (A) tempo e razão Co:Cu, (B) razão Co:Cu e concentração do ácido fórmico e (C) tempo e concentração do ácido fórmico. T = 85 °C, razão S/L = 0,02 g g^{-1}.

O tempo de lixiviação exerce papel determinante na $\%L_{Co}$. Ensaios realizados em tempos mais elevados (por exemplo, 195 e 239 min) apresentam, em sua maioria, maiores percentuais de lixiviação. Este comportamento sugere que o aumento do tempo favorece a interação entre o cobalto da matriz sólida e o cobre da folha do ânodo em meio a solução ácida, facilitando a reação redox e a aumentando a $\%L_{Co}$ [28,29]. Já a razão Co:Cu, embora tenha apresentado a maior eficiência de lixiviação (88,75 %), não mostra uma influência significativa, pois em maiores proporções, não é obtida menor $\%L_{Co}$, ficando em torno de 56,7 %. Esse resultado está relacionado a cinética lenta de interação de reação redox, que mesmo sendo espontânea, de acordo com as Equações 4.3 e 4.4 as reações químicas envolvidas não ocorrem rapidamente.

$$Co^{3+} + e^- \leftrightarrow Co^{2+} \quad E° = 1{,}84\ V \tag{4.3}$$

$$Cu^0 \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^- \quad E° = -\ 0{,}34\ V \tag{4.4}$$

Analisando a variável concentração de H_{For}, os resultados sugerem que influência desta variável, embora positiva, não é tão expressiva quanto o tempo de lixiviação. Ensaios com concentração de HFor mais elevada (3,1 e 3,4) apresentam aumento moderado na $\%L_{Co}$, como observado nos ensaios. No entanto, o efeito da concentração do H_{For} parece estar condicionado à interação com os demais fatores, uma vez que aumento isolado da concentração, sem o ajuste concomitante do tempo ou da razão Co:Cu, nem sempre resultam em maior $\%L_{Co}$.

A Figura 4.3 apresenta o gráfico da $\%L_{Co}$ predita vs. a $\%L_{Co}$ obtida dos ensaios realizados e obtidos pelo modelo estatístico.

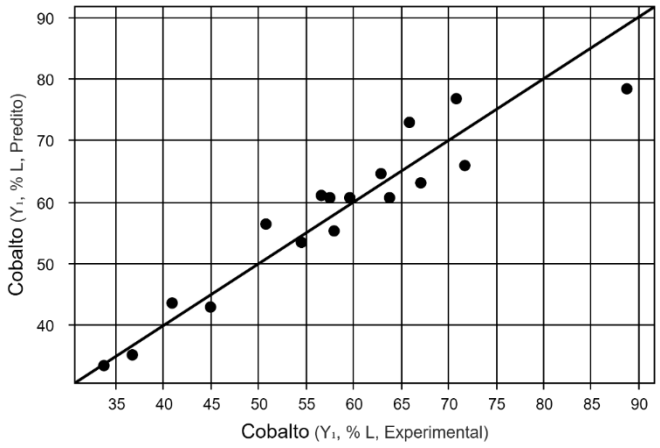


Figura 4.3. Gráfico de dispersão entre os valores de eficiência de lixiviação de cobalto preditos pelo modelo estatístico e os valores experimentais obtidos. A linha de identidade (y = x) indica o ajuste ideal.

A $\%L_{Co}$ predita vs. a $\%L_{Co}$ obtida nos ensaios concordam fortemente entre si, conforme observado pela proximidade dos pontos à linha de identidade (y=x), ou seja, o R2 é igual a 0,89 A distribuição dos dados ao redor dessa linha sugere que o modelo é capaz de captar, com elevada precisão, o comportamento do sistema de lixiviação de cobalto nas diferentes condições experimentais testadas. A ausência de desvios sistemáticos ou de padrões evidentes nos resíduos reforça a adequação do modelo, indicando que não há tendências não explicadas pelos fatores incluídos.

A boa correlação dos valores preditos com os obtidos experimentalmente é fundamental para validar a capacidade preditiva do modelo, especialmente em processos hidrometalúrgicos multivariados, como observado por Meshram et al. [36] e Mazarji et al. [37], que relataram

excelentes ajustes em planejamentos experimentais de lixiviação de metais estratégicos, com valores de R^2 superiores a 0,85. Os modelos de superfície de resposta e regressão multivariada, quando adequadamente ajustados e validados, proporcionam predições confiáveis para processos de lixiviação de metais, inclusive em sistemas mais complexos contendo múltiplos metais e variáveis operacionais [38].

4.4.1.2. Níquel e manganês

A Tabela 4.6 apresenta os dados de regressão da análise das variáveis do planejamento experimental para lixiviação de níquel e manganês, levando em consideração a importância e significância das três variáveis e da interação entre elas em um nível de confiança de 95 %.

Após análise e a otimização do processo de lixiviação de níquel e de manganês as Equações 4.5 e 4.6, respectivamente, são:

$$\%L_{Ni} = 93{,}31 + 5{,}44x_2 - 4{,}02x_2^2 - 0{,}07x_1x_2 - 2{,}27x_2x_3 \quad (4.5)$$

$$\%\ L_{Mn} = 84{,}65 + 5{,}09x_2 - 3{,}94x_2^2 - 0{,}35x_1x_2 - 2{,}43x_2x_3 \quad (4.6)$$

Tabela 4.6. Coeficiente estimado, erro padrão, $t_{calculado}$ e p-valor para o modelo de regressão ajustado à $\%L_{Ni}$ e $\%L_{Mn}$ em função da razão Co:Cu (X_1), tempo de lixiviação (X_2) e concentração de ácido fórmico (X_3), incluindo termos quadráticos e interações. Valores de $p < 0{,}05$ indicam significância estatística ao nível de 95% de confiança

	Coeficiente		Erro Padrão		$t_{calculado}$		p-valor	
	Ni	Mn	Ni	Mn	Ni	Mn	Ni	Mn
Média	93,31	84,65	1,42	1,54	65,79	54,94	0,0000	0,0000
X_2	5,44	5,09	1,17	1,27	4,67	4,02	0,0005	0,0017
X_2^2	-4,02	-3,94	1,19	1,30	-3,37	-3,04	0,0056	0,0103
$X_1\ X_2$	-0,07	-0,35	1,52	1,65	-0,05	-0,21	0,9647	0,8372
$X_2\ X_3$	-2,27	-2,43	1,52	1,65	-1,49	-1,47	0,1626	0,1673

A Tabela 4.7 apresenta os resultados de ANOVA para $\%L_{Ni}$ e $\%L_{Mn}$ utilizando cobre como agente redutor em meio de solução de ácido fórmico. A ANOVA demonstra, de forma consistente, a validade e a robustez do planejamento experimental adotado. Para ambos os metais, o modelo de regressão ajustado apresenta alta significância estatística, com valores de p de 0,00145 e 0,00401 para o Ni e o Mn, respectivamente. Isso indica que, nos dois casos, as variáveis avaliadas exercem influência relevante sobre a eficiência da extração, validando a abordagem metodológica usada [39,40].

O R^2 é 0,7465 e 0,6970 para Ni e Mn, respectivamente, o que significa que os modelos foram capazes de explicar aproximadamente 75 e 70 % da variabilidade experimental, respectivamente. Os modelos são, portanto, considerados satisfatórios e estão em conformidade com a literatura, onde valores de R^2 entre 0,65 e 0,80 são frequentemente reportados em estudos de lixiviação de metais de transição a partir de matrizes complexas [23,26,37]. Por exemplo, Zhang et al. [38] e Meshram et al. [36] obtiveram R^2 de 0,73 e 0,69, respectivamente, em sistema de lixiviação de baterias íon-Li e chumbo ácido com ácido sulfúrico e ácidos orgânicos, corroborando a adequação dos resultados obtidos. A adequação dos modelos foi reforçada pela análise de falta de ajuste (*lack of fit*), que se mostrou não significativa para ambos os elementos (p = 0,29885 e 0,34249 para Ni e Mn, respectivamente). Os p-valores confirmam que os modelos são estatisticamente adequados para descrever o comportamento dos sistemas na faixa de condições avaliadas, sem indícios de incompatibilidade com os dados experimentais [25,26]. Adicionalmente, o baixo erro puro observado nas repetições experimentais para o Mn reforça a qualidade e a reprodutibilidade do delineamento.

Tabela 4.7. Análise de variância dos resultados experimentais para o modelo de regressão ajustado para níquel e manganês

Variação	∑ quadrados		Grau de liberdade		Quadrado médio		$F_{Calculado}$		p-valor		R^2	
	Ni	Mn	Ni	Mn	Ni	Mn	Ni	Mn	Ni	Mn	Ni	Mn
Regressão	656	604,7	4	4	164	151,2	8,8	6,9	0,00145	0,00401		
Resíduos	222,7	262,8	12	12	18,6	21,9						
Falta de Ajuste	207,5	241,7	10	10	20,7	24,2	2,7	2,3	0,29885	0,34249	0,7465	0,6970
Erro puro	15,3	21,1	2	2	7,6	10,6						
Total	878,7	867,5	16	16								

Apesar do bom desempenho de ambos os modelos, a parcela de variabilidade não explicada (aproximadamente 25 e 30 % para o Ni e Mn, respectivamente) sugere a possível influência de fatores não controlados no planejamento. Entre estes, pode-se citar a variabilidade inerente ao processo de lixiviação, a morfologia da matriz, a presença de impurezas ou efeitos de difusão em estágios mais avançados da lixiviação [23,41–43].

A Figura 4.4 apresenta o gráfico de Pareto para a importância e significância das três variáveis bem como a interação entre elas e suas importâncias com um nível de confiança de 95 % para Ni e Mn. A análise dos gráficos de Pareto revela o mesmo comportamento para ambos metais, o tempo de reação é a variável do processo mais significativa. Esta

predominância estatística sugere que a $\%L_{Ni}$ e $\%L_{Mn}$ a partir do pó de cátodo dos resíduos é fortemente governada por limitações cinéticas ou de transferência de massa, em detrimento de outros fatores como a concentração do agente lixiviante [1,28,44].

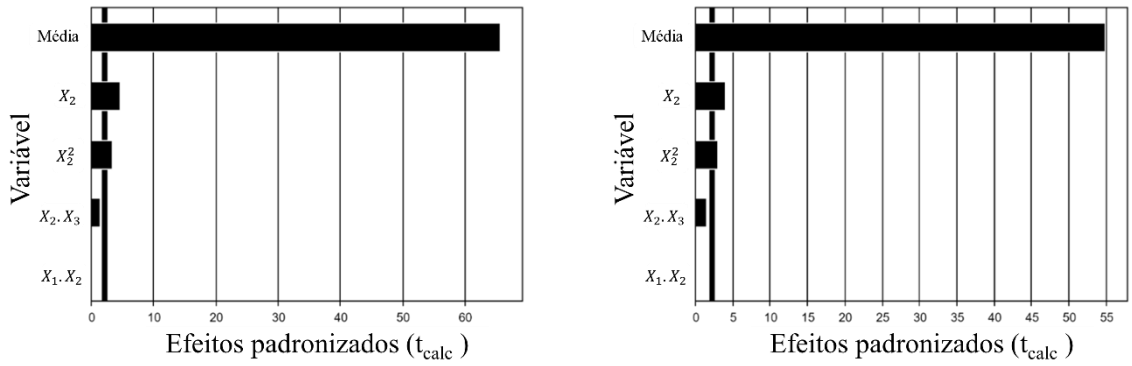
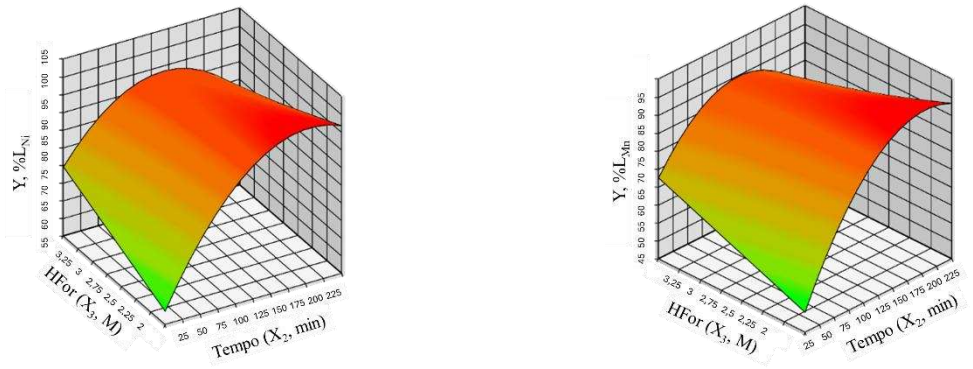


Figura 4.4. Gráfico de Pareto dos efeitos estimados dos fatores e interações no modelo fatorial 2^3 para a eficiência de lixiviação de (A) níquel e (B) manganês. As barras destacam os efeitos mais influentes, sendo a linha tracejada o limite de significância estatística ao nível de 95 % de confiança.

Quimicamente, a dissolução dos óxidos metálicos presentes no cátodo da LIBs envolve etapas consecutivas, como a desestruturação da matriz e reações redox, que são dependentes do tempo para se completarem [45]. Um período de reação mais longo permite que o agente lixiviante ataque uma maior área de partículas e que os íons metálicos (Ni^{2+} e Mn^{2+}) se difundam da fase sólida para a solução aquosa, maximizando a lixiviação. A interação do agente lixiviante com maior número de partículas é característico de processos controlados pela reação química na superfície do sólido, especialmente em matrizes complexas onde a concentração do agente lixiviante já é suficiente para não ser o fator limitante [44,46].

Apesar da semelhança no fator dominante sobre a $\%L_{Ni}$ e $\%L_{Mn}$, as superfícies de resposta mostradas na Figuras 4.5A e 4.5B, ilustram nuances no mecanismo de lixiviação de cada metal. Para o Ni, a influência do tempo é tão proeminente que praticamente anula o efeito da concentração de H_{For} na faixa estudada, com a $\%L_{Ni}$ atingindo um platô de estabilização a partir de 150 min (Figura 4.5A). No caso do Mn, embora o tempo também seja a variável principal, a concentração de H_{For} ainda exerce uma influência positiva (Figura 4.5B). A análise dos resultados da Figura 4.5B revela a importância do tempo, pois ao manter a concentração de H_{For} baixa e aumentar o tempo, a $\%L_{Mn}$ alcança 87 %, um ganho muito superior ao obtido ao aumentar a concentração de H_{For} em um tempo fixo (que eleva a $\%L_{Mn}$ de 45 para 67 %). Embora o efeito positivo do tempo domine estatisticamente dentro do intervalo avaliado,

tempos excessivamente longos podem ser prejudiciais na prática, onde períodos prolongados podem levar a efeitos secundários indesejados, como a re-precipitação de sais metálicos (formiatos), o que poderia reduzir a concentração final dos metais em solução [32].



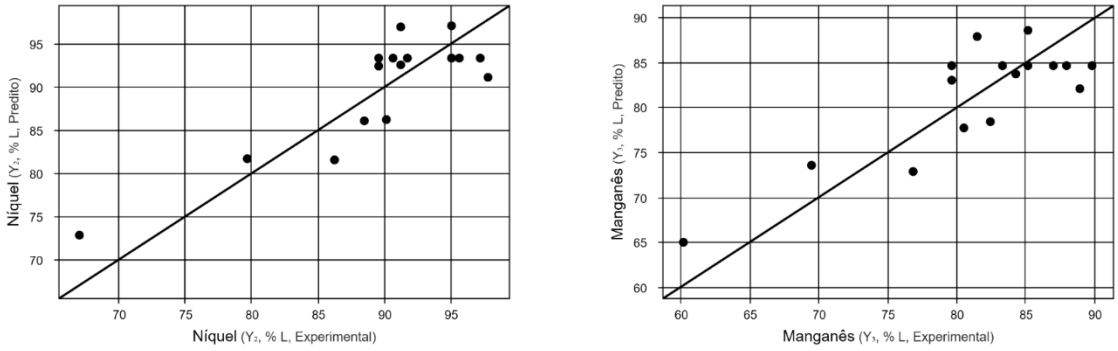
(A) (B)

Figura 4.5. Superfície de resposta tridimensional mostrando o efeito combinado do tempo e da concentração de ácido fórmico mantendo-se a razão Co:Cu constante sobre a eficiência de lixiviação de: (A) níquel e (B) manganês.T = 85 °C, razão S/L = 0,02 g g^{-1}.

A análise da superfície de resposta para a lixiviação de níquel e manganês reforça de maneira consistente que o tempo de contato é o fator determinante para a $\%L_{Ni}$ e $\%L_{Mn}$. Para o níquel, observa-se que mesmo em baixas concentrações de H_{For}, o aumento do tempo de reação promove uma elevação significativa na sua lixiviação, indicando que o processo não é limitado pela disponibilidade do reagente, mas sim pela duração necessária para a reação e a difusão dos íons metálicos da matriz para a solução [38,45]. A mesma análise pode ser espelhada para o manganês, cuja superfície de resposta exibe uma inclinação suave e sem um platô definido.

A dominância da variável tempo de lixiviação sobre a $\%L_{Ni}$ e $\%L_{Mn}$ é característico de sistemas controlados por mecanismos de transferência de massa ou pela cinética de lixiviação, sugerindo que o ponto de saturação não foi atingido e que incrementos adicionais nas variáveis poderiam levar a eficiência de lixiviação ainda maior [28,46,47]. A relativa independência do processo de lixiviação em relação à concentração de H_{For}, observada para Ni e Mn, sugere que a quantidade de agente lixiviante na faixa estudada já é suficiente, e que a etapa limitante reside na cinética da reação superficial [48–50]. Zhang et al. [38] observaram superfície de resposta semelhante ao otimizar a lixiviação de manganês, concluindo que a eficiência da lixiviação está mais associada à duração da etapa reacional do que ao simples aumento da concentração do agente lixiviante.

A Figura 4.6 mostra a dispersão entre a $\%L_{Ni}$ e $\%L_{Mn}$ preditas pelo modelo estatístico e a $\%L_{Ni}$ e $\%L_{Mn}$ experimentais obtidas e a linha de identidade (y = x).



(A) (B)

Figura 4.6. Gráfico de dispersão entre a eficiência de lixiviação de níquel (A) e manganês (B) preditas pelo modelo estatístico e experimentais obtidas. A linha de identidade (y = x) indica o ajuste ideal.

A dispersão entre a $\%L_{Ni}$ e $\%L_{Mn}$ preditas pelo modelo estatístico e a $\%L_{Ni}$ e $\%L_{Mn}$ experimentais obtidas revela que, na maior parte dos casos, os pontos se distribuem próximos à linha de identidade, indicando que o modelo estatístico ajustado apresenta boa capacidade de predição para as condições experimentais avaliadas[26,42,51]. Isso sugere que as principais fontes de variação do sistema foram corretamente incluídas no modelo, permitindo descrever e antecipar o comportamento do processo com confiabilidade [25]. Entretanto, observa-se que alguns pontos, especialmente para maiores %L obtidas experimentalmente, se distanciam da linha de identidade, sugerindo que o modelo apresenta ligeira tendência à subestimação em faixas superiores da resposta [43]. A maior dispersão para %L mais altas pode indicar a presença de variáveis não modeladas, efeitos não-lineares adicionais, ou até mesmo variação experimental inerente ao sistema. Apesar disso, a concentração dos dados próximos ao topo do gráfico e à linha de 45° reforça que o modelo se mostra robusto para a maior parte da faixa de operação, especialmente em condições de alto desempenho do processo de lixiviação [25,37,43].

A maior dispersão encontrada para altas %L é comum em estudos de otimização envolvendo modelos multivariados ou de superfície de resposta, conforme discutido por Meshram et al. [36] e Mazarji et al. [37], onde os ajustes tendem a ser mais precisos nas regiões próximas ao ponto ótimo, podendo perder acurácia nas extremidades da faixa experimental. Ferreira et al. [43] ressaltam a importância de considerar a análise de resíduos e a dispersão dos pontos em tais gráficos para identificar possíveis limitações do modelo e sugerir aprimoramentos futuros, como a inclusão de novos fatores ou a expansão da faixa experimental.

4.4.1.3. Lítio e alumínio

A Tabela 4.8 mostra os coeficientes estimados, erros padrões e níveis de significância estatística para a lixiviação de lítio e alumínio, considerando as variáveis tempo (X_2) e concentração do H_{For} (X_3), bem como suas interações.

A otimização do processo de lixiviação para o lítio e o alumínio fornecem as Equações gerais do processo que são dada por:

$$\%L_{Li} = 77,95 + 2,94x_2 - 1,93x_2^2 + 1,80x_3 - 1,53x_3^2 - 0,56x_1x_2 + 1,11x_1x_3 - 1,11x_2x_3 \quad (4.7)$$

$$\%L_{Al} = 43,42 + 8,93x_2 - 2,38x_2^2 + 3,32x_3 - 1,24x_3^2 - 1,61x_1x_2 + 1,61x_1x_3 - 1,61x_2x_3 \quad (4.8)$$

Tabela 4.8. Coeficiente estimado, erro padrão, $t_{calculado}$ e p-valores para o modelo de regressão ajustado à eficiência de lixiviação de lítio e alumínio em função da razão Co:Cu (X_1), tempo de lixiviação (X_2) e concentração de ácido fórmico (X_3), incluindo termos quadráticos e interações. Valores de $p < 0,05$ indicam significância estatística ao nível de 95 % de confiança

	Coeficiente		Erro Padrão		$t_{calculado}$		p-valor	
	Li	Al	Li	Al	Li	Al	Li	Al
Média	77,95	43,42	0,94	1,43	82,89	30,33	0,0000	0,0000
X_2	2,94	8,93	0,59	0,90	5,00	9,98	0,0007	0,0000
X_2^2	-1,93	-2,38	0,62	0,94	-3,12	-2,52	0,0124	0,0326
X_3	1,80	3,32	0,59	0,90	3,06	3,71	0,0136	0,0049
X_3^2	-1,53	-1,24	0,62	0,94	-2,48	-1,31	0,0349	0,2212
X_1 X_2	-0,56	-1,61	0,77	1,17	-0,73	-1,38	0,4866	0,2013
X_1 X_3	1,11	1,61	0,77	1,17	1,45	1,38	0,1816	0,2013
X_2 X_3	-1,11	-1,61	0,77	1,17	-1,44	-1,38	0,1825	0,2013

A Tabela 4.9 mostra os resultados de ANOVA para a $\%L_{Li}$ e $\%L_{Al}$ utilizando cobre como agente redutor em meio de ácido fórmico. A ANOVA confirma a robustez e a significância estatística dos modelos desenvolvidos para a lixiviação de Li e de Al. O modelo para a lixiviação de Li demonstra uma boa capacidade explicativa, com um R^2 de 0,8527, indicando que aproximadamente 85 % da variabilidade experimental foi capturada pelo ajuste. O modelo para a lixiviação de Al apresenta um desempenho ainda superior, com a regressão explicando 93,3 % da variabilidade total ($R^2 = 0,9333$). Ambos os coeficiente de determinação são considerados satisfatórios em processos hidrometalúrgicos, confirmando uma correlação robusta entre as variáveis e as respostas [36,52].

Tabela 4.9. Análise de variância dos resultados experimentais para o modelo de regressão ajustado para lítio e alumínio

Variação	∑ Quadrados		Graus de liberdade		Quadrado médio		$F_{Calculado}$		p-valor		R^2	
	Li	Al	Li	Al	Li	Al	Li	Al	Li	Al	Li	Al
Regressão	246,2	1378,2	7	7	35,2	196,9	7,4	18	0,00380	0,00013		
Resíduos	42,5	98,5	9	9	4,7	10,9						
Falta de Ajuste	32,7	96,8	7	9	4,7	13,8	0,9	16	0,60268	0,06006	0,8527	0,9333
Erro puro	9,9	1,7	2	2	4,9	0,9						
Total	288,7	1476,7	16	16								

A significância global dos modelos foi validada por valores de F calculados elevados e p-valores baixos: F = 7,4 (p = 0,00380) para lítio e F = 18 (p = 0,00013) para alumínio. Os valores de F e p obtidos pelo modelo confirmam, com mais de 95 % de confiança, que pelo menos uma das variáveis estudadas exerce efeito significativo sobre a $\%L_{Li}$ e $\%L_{Al}$ [52–54]. A precisão dos ajustes foi reforçada pelos baixos valores dos quadrados médios residuais (4,7 e 10,9 para Li e Al, respectivamente), sinalizando um pequeno desvio entre a %L experimentais e as %L previstas.

A prova decisiva de adequação dos modelos foi obtida através do teste de falta de ajuste, que se mostrou não significativo para ambos os modelos. Para lítio, um p-valor elevado (0,60268) descartou claramente a falta de ajuste. Para alumínio, embora o valor de F tenha sido relativamente alto (16), o p-valor de 0,060 excedeu o limiar convencional de 0,05, indicando que as discrepâncias não são sistemáticas, mas comparáveis à variabilidade do erro puro [40,43,54]. Conforme preconizado por Box e Draper [39], o conjunto de evidências como R^2 elevado, regressão altamente significativa e falta de ajuste não significativa que os modelos são apropriados para prever a resposta (%L) e orientar a otimização do processo.

A Figura 4.7 apresenta o gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para lítio e alumínio, que avalia a influência relativa das variáveis estudadas na eficiência da lixiviação de lítio (Fig 4.7A) e alumínio (Fig. 4.7B). A linha vertical destacada representa o valor crítico de significância, permitindo uma avaliação visual da relevância estatística das variáveis e suas interações.

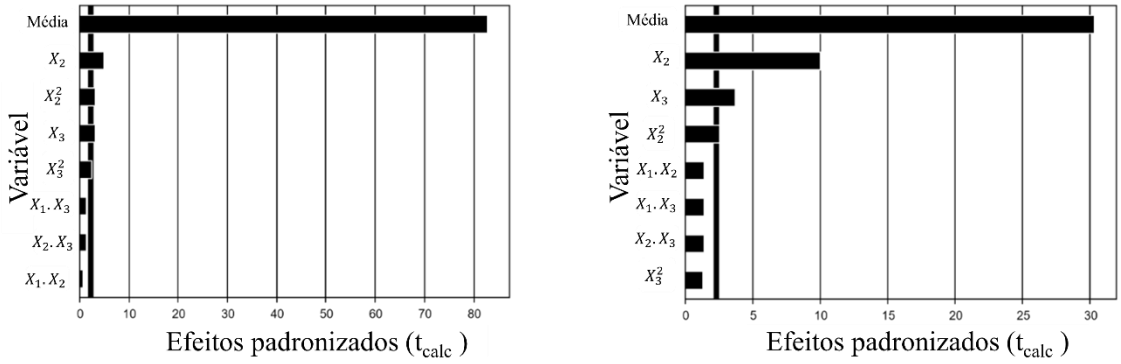


Figura 4.7. Gráfico de Pareto dos efeitos estimados dos fatores e interações no modelo fatorial 2^3 para a eficiência de lixiviação de (A) lítio e (B) alumínio. As barras destacam os efeitos mais influentes, sendo a linha tracejada o limite de significância estatística ao nível de 95 % de confiança.

A análise dos coeficientes de regressão para a lixiviação de Li e de Al revela consistentemente que o tempo de lixiviação (X_2) é a variável mais preponderante, exercendo a mais forte influência positiva sobre a $\%L_{Li}$ e $\%L_{Al}$. Isso é evidenciado pelos seus coeficientes lineares, que foram os maiores e mais significativos em ambos os casos (+2,94; $p = 0,0007$ para o primeiro sistema e um ainda mais expressivo +8,93; $p < 0,0001$ para o alumínio). Este resultado reforça a natureza cinética da lixiviação, onde um maior tempo de contato permite a completa interação do H_{For} com a superfície do óxido metálico e, no caso específico do alumínio, facilita a remoção de bolhas de hidrogênio que podem passivar a reação [37,48,55,56].

Por outro lado, o efeito do tempo de lixiviação não é ilimitado. Ambos os modelos apresentaram um coeficiente quadrático negativo e significativo para o tempo (X_2^2), indicando a existência de um ponto ótimo. Após este período, a %L tende a diminuir, por causa de fenômenos como a saturação do meio lixiviante ou a formação de camadas passivantes na superfície do sólido, como precipitados de formiato de alumínio, que bloqueiam os sítios reativos [57,58].

A concentração de H_{For} (X_3) também influencia positivamente e significativamente a $\%L_{Li}$ e $\%L_{Al}$, corroborando que uma maior disponibilidade de prótons e íons formiato acelera a dissolução e complexação dos metais [30,59]. Contudo, uma distinção notável surge na análise de seu efeito não linear. Enquanto o modelo para lixiviação de Li exibiu um coeficiente quadrático negativo e significativo para a concentração (X_3^2), sugerindo uma redução da $\%L_{Li}$ em concentrações excessivamente altas de H_{For} devido a fatores como aumento da viscosidade

[33,60]; o modelo para a lixiviação de alumínio não apresentou significância para este termo (p = 0,22). Indicando, que para o alumínio, a dependência da concentração de H_{For} é essencialmente linear dentro da faixa experimental avaliada.

Finalmente, para a lixiviação de Li como para Al, as interações entre as variáveis (como X_2X_3) não alcançaram significância estatística ($p > 0,05$). O valor de $p > 0,05$ sugere que, sob as condições estudadas, os efeitos do tempo e da concentração de H_{For} atuam de forma predominantemente independente, uma característica particularmente evidente para o alumínio, em contraste com metais mais eletroquimicamente ativos, nos quais sinergias entre essas variáveis costumam emergir com maior clareza [57,61].

A Figura 4.8 apresenta o gráfico de superfície das interações entre as variáveis estudadas para a lixiviação de lítio e de alumínio. A primeira interação, mostrada na Figura 4.8A e 4.8D, correspondente a razão Co:Cu e o tempo de lixiviação, para essa interação o tempo influencia muito mais, tendo um aumento de 62 para 82 % (lítio) e 10 para 60 % (alumínio) quando o tempo aumenta de 20 para 230 min. Já para a interação entre as variáveis razão Co:Cu e concentração de H_{For} (Figura 4.8B e 4.8D), o incremento na $\%L_{Li}$ e $\%L_{Al}$ é menos atenuado, sendo quase linear para a faixa estudada, aumentando a concentração de H_{For} de 2,0 para 3,5 mol L^{-1} a $\%L_{Li}$ passa de 66 para 79 % e a $\%L_{Al}$ aumenta de 27 para 50 %. A terceira interação apresentada na Figura 4.8C e 4.8F, mostra que a concentração de H_{For} praticamente não influencia no processo de lixiviação, onde o tempo é o fator determinante. Quando a concentração de H_{For} aumenta, a $\%L_{Li}$ e $\%L_{Al}$ permanecem praticamente constantes em torno de 75 e 50 %, respectivamente no tempo é 225 min. Contudo, se diminuir o tempo para 1 min, a $\%L_{Li}$ e $\%L_{Al}$ caem para 50 e 2 %, respectivamente.

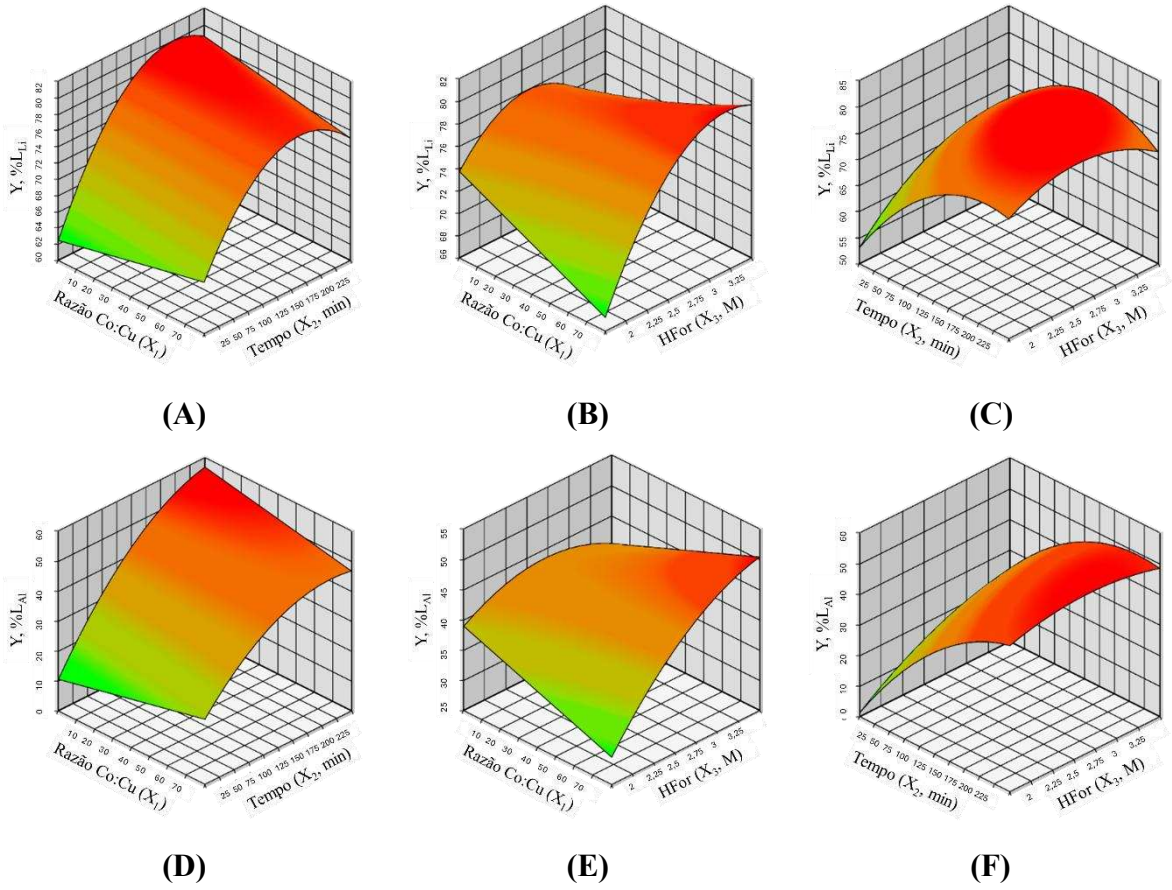


Figura 4.8. Efeito da interação dos parâmetros experimentais sobre a eficiência de lixiviação para lítio e alumínio, respectivamente, (A,D) tempo e razão Co:Cu, (B,E) razão Co:Cu e concentração do ácido fórmico e (C,F) tempo e concentração do ácido fórmico. T = 85 °C, razão S/L = 0,02 g g^{-1}.

A análise das superfícies de resposta revela que a $\%L_{Li}$ e $\%L_{Al}$ são fortemente influenciadas pelas interações sinérgicas entre as variáveis de modelo, embora os mecanismos subjacentes apresentem particularidades para cada metal.

A influência combinada da razão Co:Cu e do tempo de lixiviação (Figuras 4.8A e 4.8D) demonstra que o aumento simultâneo de ambos os fatores elevam significativamente a $\%L_{Li}$ e $\%L_{Al}$. Para a lixiviação de lítio, o efeito está associado à maior disponibilidade de ácido por quantidade de metal e ao tempo prolongado que garante a completa interação e dissolução. Para a lixiviação de alumínio, o mecanismo é mais específico; a razão Co:Cu intensifica a corrosão galvanicamente acoplada, onde o Al atua como ânodo sacrificial, enquanto o tempo adicional permite a remoção de bolhas de hidrogênio que passivam a superfície. Em ambos os casos, as superfícies exibem um achatamento ou arqueamento em níveis elevados, indicando um limite prático onde a formação de camadas passivantes ou de precipitados (como formiato-alumínio)

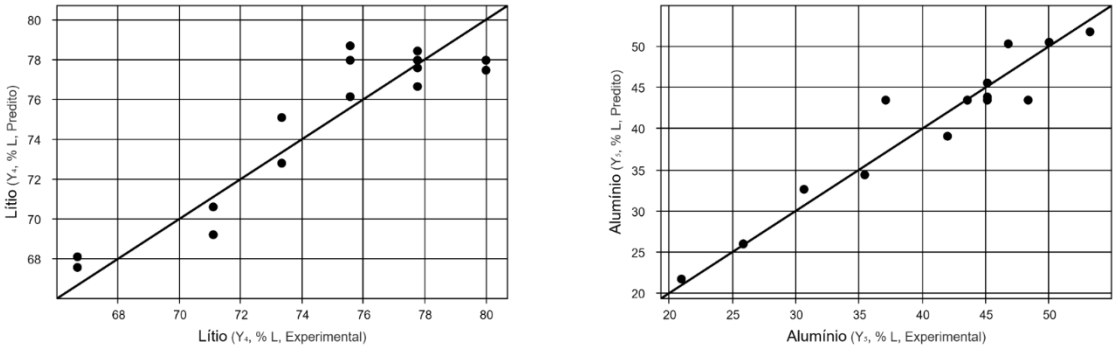
restringe a continuidade da reação [16,56,58,61]. De forma análoga, a interação entre a razão Co:Cu e a concentração de H_{For} (Figuras 4.8B e 4.8E) também se mostrou sinérgica para a lixiviação de ambos os metais. A maior concentração de H_{For} fornece prótons para o ataque químico e íons formiato para a complexação dos cátions metálicos. Enquanto a maior razão Co:Cu amplia o efeito redutor ou, mais marcadamente para o Al, o potencial eletroquímico para a corrosão galvânica. Novamente, ambas as superfícies atingem um platô convexo em valores elevados, delimitando uma zona ótima além da qual ganhos marginais são observados. Esse fenômeno é atribuído à saturação local de íons em solução e à formação de filmes adsorvidos na superfície metálica, que limitam a cinética do processo e demonstram a necessidade de um balanço entre a força eletroquímica e a disponibilidade do agente complexante [30,33,57].

A interação entre tempo e concentração de H_{For} (Figuras 4.8C e 4.8F) revela um comportamento sinérgico clássico para a lixiviação de Li e Al. Ambos os sistemas progridem de uma região de baixa eficiência, controlada pela cinética de superfície e pela limitada disponibilidade de reagentes, para um platô de máxima lixiviação. A elevação simultânea de tempo e concentração de H_{For} garante que haja reagente suficiente para atacar o pó do cátodo e tempo para que o lixiviante difunda e reaja com as camadas internas. O platô alcançado em ambos os casos representam a condição em que as fases reativas são esgotadas. Acima desses patamares, observa-se um leve achatamento, atribuído consistentemente à formação de filmes passivantes, precipitados de metal-formiato, aumento da viscosidade da solução ou consumo do ácido [40,57,62].

A comparação entre a $\%L_{Li}$ e $\%L_{Al}$ preditas e obtidas experimentalmente é apresentada na Figura 4.9. Os pontos se distribuem majoritariamente em torno da bissetriz de 45°, denotando alta correlação entre os valores experimentais e os previstos ($R^2 \approx 0,85$ para o lítio e 0,93 para alumínio) e a ausência de tendências sistemáticas de superestimação ou subestimação, uma condição essencial para aplicações de engenharia de processo [54].

Em ambos os gráficos de dispersão existe a presença de um ligeiro espalhamento ou pequenos desvios residuais na faixa %L intermediária (aproximadamente 70-76 % para o lítio e 50-70 % para o alumínio). Este pequeno espalhamento, sugere que fenômenos secundários não explicitamente capturados pelos modelos como a formação transitória de filmes passivantes (formiato-alumínio), variações na morfologia das partículas ou na microestrutura da matriz metálica podem influenciar a cinética nessas condições. No entanto, é fundamental notar que tais discrepâncias permanecem dentro do intervalo de confiança ou do erro puro determinado experimentalmente e, portanto, não comprometem a robustez global dos ajustes [39,40].

A confiabilidade dos modelos é reforçada nas faixas de alta %L, onde a coincidência entre os valores previstos e observados se torna quase perfeita, confirmando que as variáveis selecionadas (razão Co:Cu, tempo e concentração de H_{For}) explicam adequadamente a cinética de lixiviação. Resultados semelhantes foram reportados por Xhanari et al. [63] ao modelar a corrosão de Al em ácidos orgânicos. Dessa forma, a validação gráfica sustenta a pertinência de ambos os modelos como ferramentas confiáveis para a otimização do processo e como base para projeções em futuras escalas piloto ou industriais [40,52].



(A) (B)

Figura 4.9. Gráfico de dispersão entre os valores de eficiência de lixiviação de (A) lítio e (B) alumínio preditos pelo modelo estatístico e os valores experimentais observados. A linha de identidade (y = x) indica o ajuste ideal.

4.4.2. Otimização do processo de lixiviação

A otimização de processo de lixiviação é etapa fundamental para maximizar a recuperação seletiva de metais críticos e, ao mesmo tempo, racionalizar o consumo de reagentes e energia. Por meio de metodologias estatísticas robustas, como o Delineamento Composto Central acoplado à Metodologia de Superfície de Resposta, torna-se possível avaliar simultaneamente os efeitos principais, termos quadráticos e interações entre variáveis operacionais como, razão redutor/metal, tempo de contato e concentração de ácido estabelecendo regiões de máxima eficiência em um espaço multifatorial de processo [39,54]. A partir dos modelos obtidos, derivam-se as condições ótimas que equilibram cinética de lixiviação, formação de complexos solúveis e minimização de fenômenos adversos, como passivação superficial ou precipitação secundária [30,36].

A Tabela 4.10 mostra a comparação entre a %L prevista pelo modelo e a obtida experimentalmente para todos os metais nas condições otimizadas: razão Co:Cu de 0,98, tempo de lixiviação igual a 213 min e concentração de HFor 2,35 mol L^{-1}. Os pontos ótimos preditos

validados estatisticamente pelo elevado R^2 (> 0,90) e falta de ajuste não significativa servindo de base para os experimentos de confirmação, evidenciando a confiabilidade do modelo para a etapa de lixiviação do hidrometalúrgico.

Tabela 4.10. Eficiência de lixiviação dos metais previsto pelo modelo e obtida experimentalmente nas condições otimizadas*

	Eficiência de lixiviação / (%)					
	Co	Ni	Mn	Li	Al	Desejabilidade
prevista	89,6	97,3	88,9	82,2	54,8	0,923
experimental	87,9 ± 0,9	92,3 ± 0,6	86,1 ± 0,9	77,8 ± 0,7	50 ± 1	0,89

*variáveis otimizadas razão Co:Cu 0,98; tempo 213 min; concentração de HFor 2,35 mol kg^{-1}

A $\%L_M$ nas condições ótimas alcançadas com o planejamento experimental (razão Co:Cu 0,98; tempo 213 min; concentração de HFor 2,35 mol kg^{-1}) confirmam, em grande parte, a exatidão do ajuste estatístico, uma vez que a $\%L_M$ é muito próxima à prevista pelo modelo. As diferenças absolutas variaram de –1,7 (Co) a –4,8 (Al), o que corresponde a desvios relativos entre 2 e 9 %, diferenças estas compatíveis com o erro puro determinado nas repetições. Esses resultados corroboram o elevado R^2 (0,923) e a falta de ajuste não significativa apresentados anteriormente, indicando que o modelo capturou adequadamente as relações cinéticas e termodinâmicas do sistema, conforme recomendado em aplicações de metodologia de superfície de resposta [39,40,54].

A leve subestimação da $\%L_{Ni}$ e $\%L_{Li}$ (5 %) pode ser atribuída à adsorção transitória de complexos metálico-formiato na superfície do sólido, fenômeno já descrito por Yang et al. [52] para ácidos orgânicos fortes. Para Al, o desvio um pouco maior (–4,8 %) e o maior erro relativo (9 %) são coerentes com a tendência do alumínio metálico de formar filmes gelatinosos de formiato-Al^{3+} em concentrações elevadas de ácido, o que reduz a área ativa disponível e retarda a etapa final de lixiviação [64]. No entanto, tais variações não comprometem a desejabilidade global do processo, que permanece alta (predita = 0,923; experimental = 0,89), refletindo um excelente compromisso entre alta recuperação dos metais valiosos (Co, Ni, Mn, Li) e remoção simultânea do coletor de alumínio. Desvios residuais pontuais podem ser minimizados, em futuras otimizações, pela inclusão de variáveis hidrodinâmicas (agitação, razão sólido/líquido) ou pela introdução de termos de interação de ordem superior que considerem efeitos de passivação superficial, conforme sugerem Meshram et al. [36] em estudos semelhantes com resíduos de baterias.

4.4.3. Cinética de lixiviação

A Figura 4.10 mostra as curvas cinéticas obtidas para todos os metais em três temperaturas 55, 70 e 85 °C. À 55 °C os metais apresentam comportamento de lixiviação distintos em função do tempo, refletindo diferenças em suas propriedades químicas e termodinâmicas. Inicialmente, verifica-se um rápido aumento da $\%L_{Co}$, $\%L_{Ni}$, $\%L_{Mn}$ e $\%L_{Li}$ nos primeiros minutos, indicando que a etapa inicial é governada por uma rápida dissolução superficial dos compostos metálicos em função da elevada concentração inicial de cobre metálico e H_{For} disponíveis. Esse fenômeno pode ser atribuído à forte interação do ácido fórmico com os óxidos metálicos presentes no pó do cátodo das LIBs, formando complexos metálicos solúveis e facilitando sua rápida transferência para a fase líquida [65]. Após cerca de 100 a 200 min de lixiviação, observa-se a estabilização $\%L_{Co}$, $\%L_{Ni}$, e $\%L_{Li}$, alcançando valores superiores a 80 %. A $\%L_{Co}$, $\%L_{Ni}$, e $\%L_{Li}$ praticamente constante após este tempo pode ser explicada pela exaustão da superfície metálica mais reativa, resultando em uma diminuição da taxa de lixiviação devido à formação de uma camada passivante sobre o resíduo sólido remanescente [44,66].

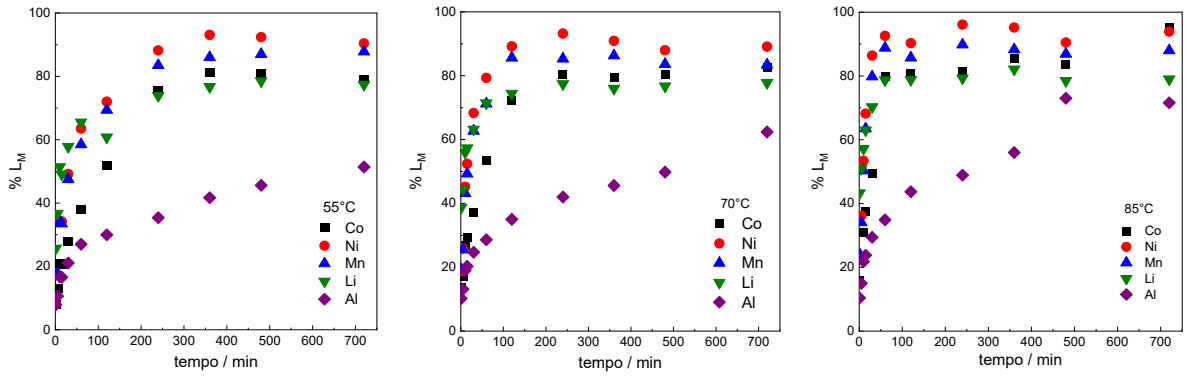


Figura 4.10. Perfil cinético de lixiviação dos metais Co, Ni, Mn, Li e Al a partir dos resíduos de pó do cátodo das baterias de íon-lítio utilizando cobre metálico e ácido fórmico como meio lixiviante, em função do tempo. (A) 55 °C, (B) 70 °C e (C) 85 °C.

Em contraste, o alumínio atinge valores intermediários (aproximadamente 60 %) com um comportamento semelhante a Co, Ni e Li, porém, com estabilização da $\%L_{Al}$ em valores menores. A diferença na lixiviação de Al em relação à Co, Ni e Li está relacionada à menor afinidade do ácido fórmico pelos compostos de manganês e à formação de produtos insolúveis ou passivantes mais efetivos [46,67].

Já a lixiviação de alumínio apresenta um comportamento distinto dos demais metais, apresentando baixas porcentagens de lixiviação ao longo de todo o experimento. Esse comportamento pode ser atribuído à presença de camadas protetoras de óxidos ou hidróxidos de alumínio, altamente estáveis e pouco solúveis sob essas condições experimentais, como já relatado anteriormente por pesquisadores que estudaram sistemas similares [57,63].

A elevação da temperatura para 70 °C acelera de forma pronunciada a cinética de lixiviação de todos os metais em comparação com a cinética de lixiviação à 55 °C. A $\%L_{Co}$ e $\%L_{Ni}$ atingem 85 % em 120 min e se aproximam de 90 – 95 % após 200 min, enquanto a 55 °C esses patamares só eram alcançados perto de 300 min. O aumento da $\%L_{Co}$ e $\%L_{Ni}$ confirma que a etapa determinante para esses metais ainda é a reação de superfície, cujo controle químico exibe energias de ativação de 30–50 kJ mol^{-1} em ácidos orgânicos, valores reportados para óxidos de Co/Ni em baterias [44,49,66].

A temperatura influencia favoravelmente a $\%L_{Li}$, pois à 70 °C atinge-se 80 % já nos primeiros 60 min, sugerindo rápida solvatação do Li^+ e complexação com formiato. Este comportamento está coerente com sua baixa energia de ligação cristalina e elevado coeficiente de difusão em meio aquoso [68].

A lixiviação de Mn exibe resposta intermediária ao aumento térmico que favorece a redução de Mn(IV/III) a Mn(II), mas a $\%L_{Mn}$ fica praticamente constante em 78 % porque parte do Mn precipita como formiato/hidróxido à medida que o pH local sobe após o consumo de prótons [46].

Já o Al metálico, embora continue sendo o menos extraído, mostra incremento relativo significativo (55 % em 700 min versus 45 % a 55 °C), evidenciando que a corrosão anódica é fortemente dependente da temperatura, ainda assim, a formação de um filme gelatinoso de formiato-Al^{3+} em concentrações elevadas de Al limita a progressão da reação nos estágios finais [57]. O conjunto de dados reforça a transição de um regime químico controlado por reação de superfície nos primeiros minutos para um regime difusional/passivante nas fases finais, especialmente para Mn e Al [44,69].

Aumentando a temperatura para 85 °C, a cinética de lixiviação acelera-se de forma ainda mais pronunciada, confirmando o papel decisivo da temperatura na superação das barreiras de energia de ativação que limitam o processo em 55 e 70 °C. A $\%L_{Co}$ e $\%L_{Ni}$ ultrapassam 90 % em menos de 60 min e após 120 min tornam-se constantes em torno de 95 – 98 %, indicando que a etapa determinante passa a ser a difusão residual através de uma película de produto extremamente fina [44,69].

A $\%L_{Mn}$, em 85 ºC, sobe para 85 % em 120 min e após 240 min tende a permanecer em cerca de 90 % por causa do controle difusional e do aumento da energia cinética das moléculas que interagem com os metais do pó de cátodo.. A $\%L_{Li}$ atinge 90 % em 90 min, demonstrando que o transporte na fase líquida se torna o gargalo principal, pois a solvatação/complexação de Li^+ é rápida [70]. Finalmente, a $\%L_{Al}$ sofre o maior salto relativo para 70 % em 360 min e quase 80 % em 720 min, evidenciando que a corrosão anódica de Al metálico⁰ é altamente sensível à temperatura [63].

A convergência dos perfis em patamares elevados sugere que, acima de 80 °C, o processo migra de um regime misto para um controle difusional através de camada de produto bastante fina para todos os metais.

4.4.3.1. Modelo cinético

Para identificar corretamente o mecanismo limitante a partir das formas lineares dos modelos cinéticos, utiliza-se apenas o trecho inicial da curva (tipicamente até 20–30 % de conversão ou os primeiros 2–3 pontos de tempo que ainda exibem comportamento linear). Há dois motivos principais para escolha da região da curva cinética a ser escolhida; no início da curva cinética o regime dominante permanece isolado e as equações clássicas do modelo de "núcleo encolhido" (apresentado na Tabela 4.11) advém da hipótese de que um único fenômeno controla a taxa em dado intervalo. À medida que a lixiviação avança, a resistência pode mudar ocasionado pela formação de camada de produto, precipitados, variação do pH ou bolhas de H_2 que cobrem a superfície. Incluir pontos tardios onde outro mecanismo passa a governar gera curvatura no gráfico linearizado, reduzindo R^2 e mascarando o regime inicial relevante [44,69]. Já nos estágios finais a fração lixiviada se aproxima de 1, fazendo com que os termos $(1 - x)^n$ das Equações, apresentadas na Tabela 4.11, tendam a zero. Portanto, qualquer pequena incerteza experimental em "x" se amplifica, provocando forte dispersão no ajuste linear [28,44].

Ao restringir o estudo cinético aos tempos iniciais, minimizam-se erros numéricos e assegura-se que o gradiente de concentração externo permaneça aproximadamente constante, condição assumida nas deduções das Equações 4.9 a 4.14. Um prática comum em estudos cinéticos de processo hidrometalúrgico é calcular a inclinação usando os pontos até, no máximo, 30 – 40 % de conversão, depois se verifica se a projeção da linha descreve razoavelmente os dados subsequentes; se não, considera-se que ocorre transição de regime e analisa-se a parte intermediária com outro modelo [39,44,69,71]. Sendo assim a Figura 4.11 mostra os ajustes linerares dos seis modelos investigados para cada metal em cada temperatura estudada, (A) 55 °C, (B) 70 °C e (C) 85 °C.

Tabela 4.11. Equações dos modelos cinéticos estudados neste trabalho

Modelo	Equação	
Controle de difusão do filme	$y = x$	(4.9)
Controle de reação química de superfície (partículas esféricas pequenas ou grandes)	$y = 1 - (1 - x)^{1/3}$	(4.10)
Controle de difusão através de uma camada de produto (partículas esféricas)	$y = 1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x)$	(4.11)
Controle de difusão no filme (pequenas partículas esféricas)	$y = 1 - (1 - x)^{2/3}$	(4.12)
Controle de difusão no filme (partículas esféricas grandes)	$y = 1 - (1 - x)^{1/2}$	(4.13)
Controle de difusão através de uma camada de produto (partículas cilíndricas)	$y = x + (1 - x)\ln(1 - x)$	(4.14)

O coeficiente de determinação obtido para cada um dos seis modelos investigados nas temperaturas 55, 70 e 85 °C sugere que a lixiviação de Co, Ni, Mn, Li e Al é controlada, após a fase inicial de ataque ácido, pela difusão através de uma camada de produto. Tanto a forma esférica, quanto a cilíndrica, fornecem os maiores coeficientes de determinação ($R^2 > 0,90$) para todos os metais, indicando que a barreira difusional imposta pela película sólida recém-formada domina a taxa global de lixiviação. Resultados análogos foram relatados por Rouquette et al. [28] que observaram a transição rápida de regime químico para difusional durante a regeneração de óxidos $Li(Ni,Co,Mn)O_2$ em meio oxálico.

A película de produto origina-se da precipitação *in situ* de formiatos metálicos e/ou hidróxidos à medida que a dissolução avança. Esse recobrimento reduz progressivamente a área ativa e cria um meio poroso através do qual prótons e complexos de formiato necessitam se difundirem para continuar o ataque. Mesmo o aumento da temperatura para 85 °C, que acelera a solubilização e diminui a viscosidade do meio, não é suficiente para suprime esse fenômeno. A temperatura maior apenas reduz a espessura efetiva da película, tornando a fase difusional mais estreita, porém ainda assim é o mecanismo determinante da lixiviação dos metais [28,44,71].

A geometria do modelo reflete a morfologia do sólido onde, partículas catódicas fragmentadas comportam-se como esferas, enquanto a folha coletora de alumínio, após laminação/trituração, aproxima-se de cilindros ou lâminas, justificando o bom ajuste do modelo cilíndrico para Al [72]. Estudo de Li et al. sobre reciclagem simultânea de metais críticos e folha de Al reforça essa interpretação, atribuindo a limitação cinética à difusão de Al^{3+} através de um gel de formiato-alumínio aderido à superfície [69].

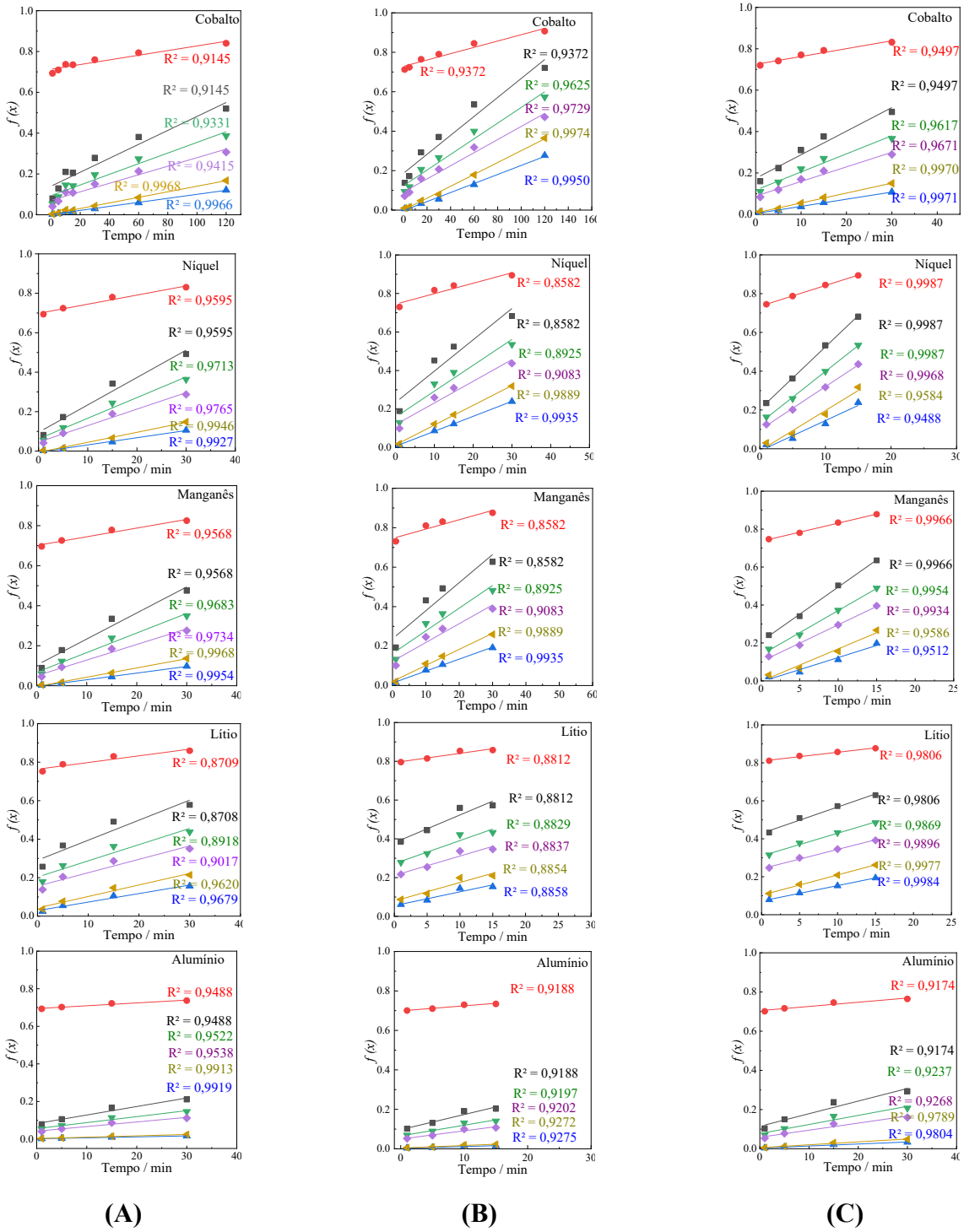


Figura 4.11. Coeficiente de determinação dos modelos cinéticos para temperatura de: (A) 55 °C, (B) 70 °C e (C) 85 °C. Modelo cinético: (●) Controle de reação química de superfície; (■) Controle de difusão no filme; (▼) Controle de difusão no filme (pequenas partículas esféricas); (◆) Controle de difusão no filme (partículas esféricas grandes); (◀) Controle de difusão através de uma camada de produto (partículas cilíndricas); (▲) Controle de difusão através de uma camada de produto (partículas esféricas). Razão S/L 0,02 g g^{-1}; Co:Cu 0,98; concentração H_{For} 2,3 mol kg^{-1}.

4.4.3.2. Energia de ativação

A avaliação da energia de ativação (E_a) associada ao transporte difusional por meio da película de produto auxilia a compreender o mecanismo que rege a lixiviação dos metais. A partir do coeficiente de velocidade (k) obtido para cada metal nas três temperaturas 55, 70 e 85 °C, obteve-se a E_a com o auxílio da equação de Arrhenius (Equação 4.15).

A Figura 4.12 mostra os parâmetros termodinâmicos obtidos para a determinação da E_a, de (A) Cobalto, (B) Níquel, (C) Manganês, (D) Lítio e (E) Alumínio. O valor da E_a discrimina o mecanismo de lixiviação, E_a de 10 a 20 kJ mol^{-1} corroboram domínio difusional em camada porosa, enquanto $E_a > 40$ kJ mol^{-1} indicam limitação química de superfície [44,48,66,73].

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (4.15)$$

onde k é a constante de velocidade aparente, A é o fator pré-exponencial, Ea é a energia de ativação em J mol^{-1}, R é a constante universal dos gases (8,314 J mol^{-1}·K^{-1}) e T é a temperatura em K.

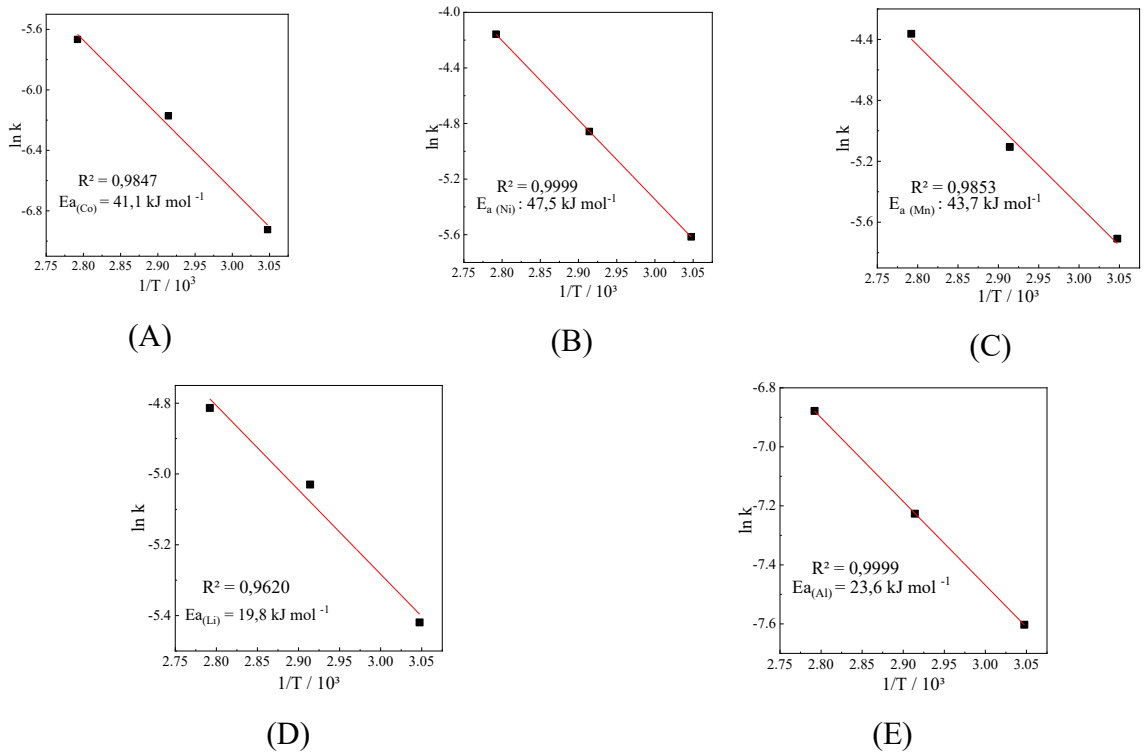


Figura 4.12. Gráfico de 1/T *vs.* lnK com o respectivo valor de energia de ativação. Condições fixas: razão S/L 0,02 g g^{-1}; Co:Cu 0,98; Conc. 2,3 mol kg^{-1}; Temp. 55 °C, 70 °C e 85 °C; para (A) Cobalto, (B) Níquel, (C) Manganês, (D) Lítio e (E) Alumínio.

Os valores de energia de ativação aparente obtidos para os cinco metais consolidam o quadro cinético delineado ao longo deste trabalho. Ni exibe a maior E_a (47,5 kJ mol^{-1}), seguido de Mn (43,7 kJ mol^{-1}) e de Co (41,1 kJ mol^{-1}). Por outro lado, Li (19,8 kJ mol^{-1}) e Al (23,6 kJ mol^{-1}) apresentam E_a menores. A E_a encontrada para Co, Ni e Mn é superior à típica Ea (< 25 kJ mol^{-1}) relacionada a difusão pura em película. Entretanto a Ea para os três metais em questão é inferior à de controle químico estrito de superfície (> 60 kJ mol^{-1}). Portanto, a E_a obtida para Co, Ni e Mn corrobora que o mecanismo de lixiviação é um regime misto em que a reação na interface sólido/solução e a difusão através da película de formiato-metal atuam em série [44,69]. O ligeiro aumento de E_a para Ni sugere que a camada de produto formada por Ni-formiato é mais compacta ou menos permeável que a de Co, elevando a resistência total. Já o valor da E_a de Mn reflete, além da difusão, o requisito energético adicional para a redução de Mn(IV/III) a Mn(II) antes da solubilização [48,49,66].

A menor E_a encontrada para Li e Al indicam domínio predominantemente difusional, para Li a baixa energia de ativação indica que o metal é facilmente lixiviado, resultado que pode ser observado nos gráficos de tempo, com menores tempo já possui máxima lixiviação de Li, os demais metais possuem energias intermediárias que explicam a eficiência de lixiviação superior a 80 %. Para lítio, a barreira de apenas 19,8 kJ mol^{-1} é compatível com seu pequeno raio iônico e alta mobilidade em meio aquoso, de modo que a resistência limita-se à migração do cátion através de um filme relativamente poroso. O Al metálico, embora protegido por um gel de formiato-Al^{3+}, apresenta E_a de 23,6 kJ mol^{-1}, também típico de difusão em camada porosa, confirmando que a corrosão anódica propriamente dita, se torna rápida uma vez que a película é removida pelo aumento da temperatura [44,69].

A Tabela 4.12 apresenta a comparação dos resultados obtidos no presente estudo com os reportados na literatura. Pode-se perceber que o método de lixiviação eletroquímica utilizando cobre de resíduo foi eficaz na lixiviação de cobalto sem prejudicar os demais metais, [14] resultados bem semelhantes aos reportados na literatura utilizando ácidos orgânicos com peróxido de hidrogênio e cobre como agente redutor.

Tabela 4.12. Utilização de agentes redutores para a recuperação de metais de resíduos de LIBs

		%EF				
Ácido	**Redutor**	**Co**	**Ni**	**Mn**	**Li**	**Ref.**
H_2SO_4	$NaHSO_3$	91,6	96,4	87,9	96,7	[14]
H_2SO_4	H_2O_2	99,6	99,4	97,8	98,8	[74]
H_2SO_4	Glicose	98	-	-	96	[13]
H_2SO_4	Sacarose	96	-	-	100	[13]
H_2SO_4	Cu^0 e Al^0	100	100	100	100	[75]
H_2SO_4	Cu^0 e Al^0	96,7	-	-	98,7	[76]
H_2SO_4	FeS_2	99,5	98,9	98	99,9	[77]
2ChCl:1HCit	Cu^0	98	-	-	93	[78]
HLev	H_2O_2	86	85	69	99	[79]
HFor	Cu^0	87,9 ± 0,9	92,3 ± 0,6	86,1 ± 0,9	77,8 ± 0,7	Este trabalho

Nota-se que os resultados encontrados no presente estudo estão de acordo com os resultados encontrados na literatura, mesmo com altas eficiências na utilização de ácido sulfúrico, a utilização do ácido vai contra a proposta de um método ambientalmente seguro, uma vez que libera gases tóxicos durante o processo. Comparando os resultados obtidos no presente trabalho com os HLev, observa-se um pequeno decréscimo na recuperação de lítio, que pode ser aprimorada ainda mais buscando melhores condições, reforçando que a utilização de um solvente verde acoplado com o ânodo do próprio resíduo é uma forma eficiente na recuperação de metais de LIBs.

4.5. Conclusão

A utilização de ácido fórmico e do ânodo de resíduos de bateria como agente redutor no processo de recuperação de cobalto de LIBs foi investigado, o método proposto demonstrou ser um processo de alto valor e promissor para implementação em escala industrial. A otimização através do planejamento experimental central, com uma desejabilidade global (0,92), ou seja, o modelo consegue prever 92 % dos resultados com confiança, confirmou a viabilidade técnica do sistema, alcançando extrações de Co, Ni e Mn em torno de 90 %. A principal vantagem do processo reside no seu diferencial ambiental e técnico com a utilização do cobre metálico do próprio ânodo como agente redutor sacrificial. Essa abordagem elimina a necessidade de reagentes redutores perigosos e custosos como o H_2O_2, minimiza a geração de efluentes perigosos e evita a perigosa evolução de H_2. Os estudos cinéticos identificaram um controle difusional através de uma camada de produto nos modelos de "núcleo encolhido" fornecem os parâmetros de engenharia (energias de ativação na faixa de 20-48 kJ mol^{-1}) essenciais e confiáveis para o design e o dimensionamento de reatores contínuos. Com eficiências competitivas e uma base de sustentabilidade superior, ele pode ser implementado com sucesso como uma rota crucial para a economia circular, com potencial para melhorias futuras, como a adição de complexantes verdes.

4.6. Referências

[1] C. Lee, D.S. Arby, C. Kim, J. Lim, K. Kwon, E. Chung, Hydrometallurgical process of spent lithium-ion battery recycling Part. 1 Chemical leaching of valuable metals from cathode active materials: Review and case study, Hydrometallurgy 235 (2025) 106494. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2025.106494.

[2] E. Gerold, C. Schinnerl, H. Antrekowitsch, Critical Evaluation of the Potential of Organic Acids for the Environmentally Friendly Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries, Recycling 7 (2022) 4. https://doi.org/10.3390/recycling7010004.

[3] S. Moon, W. Chae, B.-M. Jun, Y. Yoon, H. Rho, Comparative study on the leaching behavior of lithium-ion battery black mass using sulfuric and organic acids combined with hydrogen peroxide, Sep Purif Technol 376 (2025) 133991. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.133991.

[4] J. Shuai, W. Liu, S. Rohani, Z. Wang, M. He, C. Ding, X. Lv, Efficient extraction and separation of valuable elements from spent lithium-ion batteries by leaching and solvent extraction: A review, Chemical Engineering Journal 503 (2025) 158114. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158114.

[5] K.B. Gebeyehu, L. Chen, L. Fan, Y. Chao, W. Zhu, Recovery of high-value metals from the cathode of spent lithium-ion batteries via acid leaching: A review, J Environ Chem Eng 13 (2025) 116174. https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116174.

[6] H. Shi, J. Zhang, L. Ou, A comprehensive review on the separation and purification of valuable metals from the leachate of spent lithium-ion batteries, Sep Purif Technol 360 (2025) 130847. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130847.

[7] C. Lee, D.S. Arby, C. Kim, J. Lim, K. Kwon, E. Chung, Hydrometallurgical process of spent lithium-ion battery recycling Part. 1 Chemical leaching of valuable metals from cathode active materials: Review and case study, Hydrometallurgy 235 (2025) 106494. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2025.106494.

[8] S. Moon, W. Chae, B.-M. Jun, Y. Yoon, H. Rho, Comparative study on the leaching behavior of lithium-ion battery black mass using sulfuric and organic acids combined with hydrogen peroxide, Sep Purif Technol 376 (2025) 133991. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.133991.

[9] C. Peng, J. Hamuyuni, B.P. Wilson, M. Lundström, Selective reductive leaching of cobalt and lithium from industrially crushed waste Li-ion batteries in sulfuric acid system, Waste Management 76 (2018) 582–590. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.052.

[10] N. Vieceli, C.A. Nogueira, C. Guimarães, M.F.C. Pereira, F.O. Durão, F. Margarido, Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite, Waste Management 71 (2018) 350–361. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.032.

[11] P. Meshram, Abhilash, B.D. Pandey, T.R. Mankhand, H. Deveci, Comparision of Different Reductants in Leaching of Spent Lithium Ion Batteries, JOM 68 (2016) 2613–2623. https://doi.org/10.1007/s11837-016-2032-9.

[12] G. Granata, E. Moscardini, F. Pagnanelli, F. Trabucco, L. Toro, Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations, J Power Sources 206 (2012) 393–401. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.115.

[13] X. Chen, C. Guo, H. Ma, J. Li, T. Zhou, L. Cao, D. Kang, Organic reductants based leaching: A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries, Waste Management 75 (2018) 459–468. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.021.

[14] P. Meshram, B.D. Pandey, T.R. Mankhand, Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching, Chemical Engineering Journal 281 (2015) 418–427. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.071.

[15] N. Peeters, K. Binnemans, S. Riaño, Recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode material by combining solvoleaching and solvent extraction, Green Chemistry 24 (2022) 2839–2852. https://doi.org/10.1039/D1GC03776E.

[16] A. Chernyaev, J. Partinen, L. Klemettinen, B.P. Wilson, A. Jokilaakso, M. Lundström, The efficiency of scrap Cu and Al current collector materials as reductants in LIB waste leaching, Hydrometallurgy 203 (2021) 105608. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105608.

[17] J. Partinen, P. Halli, S. Helin, B.P. Wilson, M. Lundström, Utilizing Cu+ as catalyst in reductive leaching of lithium-ion battery cathode materials in H2SO4–NaCl solutions, Hydrometallurgy 208 (2022) 105808. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105808.

[18] J.-H. Park, Y.-H. Noh, J.S. Kim, G.-S. Song, S.-J. Park, J.W. Choi, Y.-C. Choi, Y.-J. Lee, Biomass–formic acid–hydrogen conversion process: sustainable production of formic acid from biomass using greenhouse gas, Green Chemistry 27 (2025) 4750–4765. https://doi.org/10.1039/D4GC06611A.

[19] X. Chen, Y. Liu, J. Wu, Sustainable production of formic acid from biomass and carbon dioxide, Molecular Catalysis 483 (2020) 110716. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110716.

[20] A. Sonoc, R. Marthi, J. Jeswiet, A zero-liquid discharge process to recover all critical metals from spent NCM111 cathode material of end-of-life lithium-ion batteries: statistically optimized leaching with formic acid and in-situ crystallization, Hydrometallurgy 230 (2024) 106362. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106362.

[21] A.R.A. Astuti, D. Ariono, I.G. Wenten, D. Sasongko, W.H. Saputera, K.A. Kurnia, Mechanistic insights into CO2 photoreduction to formic acid using ZnO catalysts, Chemical Engineering Research and Design 218 (2025) 664–673. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2025.05.011.

[22] Z. Ding, X. Ge, S. Ren, X. Bi, R. Wang, Comparison of methanol and formic acid as hydrogen carriers: From acquisition to utilization, Mater Today Commun 47 (2025) 113150. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.113150.

[23] I.D. Yulamda, W. Widyastuti, L. Noerochim, R. Asih, M.B. Ananda, A.T. Wibisono, Y. Pradesar, R. Pornprasertsuk, U. Hashim, S. Sudaryanto, L.L. Zulfa, E.N. Falah, N. Safrida, Potential regulation strategy of molar ratio and solid-state sintering temperature on regeneration of spent lithium nickel manganese cobalt oxides (NMC 111) cathode, Mater Chem Phys 338 (2025) 130658. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130658.

[24] M. Jamshidi, M. Ghaedi, K. Dashtian, A.M. Ghaedi, S. Hajati, A. Goudarzi, E. Alipanahpour, Highly efficient simultaneous ultrasonic assisted adsorption of brilliant green and eosin B onto ZnS nanoparticles loaded activated carbon: Artificial neural network modeling and central composite design optimization, Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc 153 (2016) 257–267. https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.08.024.

[25] H. Sohbatzadeh, A.R. Keshtkar, J. Safdari, F. Fatemi, U(VI) biosorption by bi-functionalized Pseudomonas putida @ chitosan bead: Modeling and optimization using RSM, Int J Biol Macromol 89 (2016) 647–658. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.017.

[26] J. Lan, M. Liang, K. Yang, K. Zhu, Nitric acid dissolution of germanium overlay in hard zinc slag to enhance germanium leaching and optimization of response surface methodology, Journal of Saudi Chemical Society 28 (2024) 101925. https://doi.org/10.1016/j.jscs.2024.101925.

[27] G. Wen, S. Yuan, J. Liu, Z. Dong, R. Han, H. Ding, S. Lei, Z. Li, W. Wang, Y. Cao, Process optimization for recycling spent lithium iron phosphate batteries based on leaching kinetics and mechanism study, Sep Purif Technol 370 (2025) 133263. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.133263.

[28] L.M.J. Rouquette, L. Altenschmidt, M. Culina, W.R. Brant, B. Ebin, M. Petranikova, Kinetics study of the dissolution of black mass material using oxalic acid as a leaching agent, Journal of Hazardous Materials Advances 18 (2025) 100750. https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100750.

[29] C. Lee, D.S. Arby, C. Kim, J. Lim, K. Kwon, E. Chung, Hydrometallurgical process of spent lithium-ion battery recycling Part. 1 Chemical leaching of valuable metals from cathode active materials: Review and case study, Hydrometallurgy 235 (2025) 106494. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2025.106494.

[30] J. de Oliveira Demarco, J. Stefanello Cadore, F. da Silveira de Oliveira, E. Hiromitsu Tanabe, D. Assumpção Bertuol, Recovery of metals from spent lithium-ion batteries using organic acids, Hydrometallurgy 190 (2019) 105169. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105169.

[31] C. Liu, J. Yu, J. Hu, J. Xu, A. Yu, T. Liu, Z. Wang, X. Luo, C. Deng, F. Luo, J. He, G. Zeng, Ultra-low viscosity betaine hydrochloride-formic acid deep eutectic solvent for leaching critical metals from spent NCM lithium-ion batteries, J Environ Chem Eng 12 (2024) 112586. https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112586.

[32] A. Sonoc, R. Marthi, J. Jeswiet, A zero-liquid discharge process to recover all critical metals from spent NCM111 cathode material of end-of-life lithium-ion batteries: statistically optimized leaching with formic acid and in-situ crystallization, Hydrometallurgy 230 (2024) 106362. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106362.

[33] B. Musariri, G. Akdogan, C. Dorfling, S. Bradshaw, Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium ion batteries, Miner Eng 137 (2019) 108–117. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.027.

[34] M. Cera, G.P. De Gaudenzi, S. Tedeschi, A. Muntoni, G. De Gioannis, A. Serpe, Valorisation of hard metal wastes using organic acids in an eco-friendly process, Int J Refract Metals Hard Mater (2025) 107062. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2025.107062.

[35] C. Peng, F. Liu, A.T. Aji, B.P. Wilson, M. Lundström, Extraction of Li and Co from industrially produced Li-ion battery waste – Using the reductive power of waste itself, Waste Management 95 (2019) 604–611. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.048.

[36] S. Meshram, R.S. Thakur, G. Jyoti, C. Thakur, A.B. Soni, Optimization of lead adsorption from lead-acid battery recycling unit wastewater using H2SO4 modified activated carbon, Journal of the Indian Chemical Society 99 (2022) 100469. https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100469.

[37] M. Mazarji, G. Li, A. Li, Z. Ren, M. Li, A. James, J. Zhang, Y. Li, X. Yang, J. Pan, Optimized nitrate removal using reduced graphene oxide-decorated magnetic biochar: A continuous leaching experiment-based response surface methodology, J Clean Prod 521 (2025) 146159. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.146159.

[38] Z. Zhang, R. Lu, T. Li, Z. Liu, H. Nie, R. Wang, Z. Xu, K. Yan, Green and sustainable recycling of spent lithium batteries: synergistic leaching of SLFP and SLMO for valuable metal extraction and environmental benefits, Green Chemistry 27 (2025) 4688–4705. https://doi.org/10.1039/D5GC00385G.

[39] G.E.P. Box, N.R. Draper, Response Surfaces, Mixtures, and Ridge Analyses, Wiley, 2007. https://doi.org/10.1002/0470072768.

[40] R.H.. Myers, D.C.. Montgomery, C.M.. Anderson-Cook, Response surface methodology : process and product optimization using designed experiments, Wiley, 2016.

[41] F. Duarte Castro, M. Vaccari, L. Cutaia, Valorization of resources from end-of-life lithium-ion batteries: A review, Crit Rev Environ Sci Technol 52 (2022) 2060–2103. https://doi.org/10.1080/10643389.2021.1874854.

[42] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escaleira, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, Talanta 76 (2008) 965–977. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019.

[43] S.L.C. Ferreira, R.E. Bruns, E.G.P. da Silva, W.N.L. dos Santos, C.M. Quintella, J.M. David, J.B. de Andrade, M.C. Breitkreitz, I.C.S.F. Jardim, B.B. Neto, Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems, J Chromatogr A 1158 (2007) 2–14. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.051.

[44] F. Faraji, A. Alizadeh, F. Rashchi, N. Mostoufi, Kinetics of leaching: a review, Reviews in Chemical Engineering 38 (2022) 113–148. https://doi.org/10.1515/revce-2019-0073.

[45] A. Bhagaskara, D.A. Saputra, A.J. Saviola, K. Wijaya, W.-C. Oh, S. Rahayu, M.D. Gumelar, A.U. Saudi, A. Agustanhakri, A.H. Budiman, S. Indrijarso, Recycling of nickel metal from spent nickel-manganese-cobalt (NMC) cathode batteries using H3PO4–H2C2O4 solution combination as an efficient leaching agent, Case Studies in Chemical and Environmental Engineering 10 (2024) 100844. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100844.

[46] X. Zhou, Y. Ma, X. Liu, J. Tang, C. Zhou, L. Guo, J. Yang, Synergistic leaching mechanism of chloride ions for extracting manganese completely from manganese carbonate ores, J Environ Chem Eng 9 (2021) 104918. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104918.

[47] G.D.T. Özdemir, N. Demirkıran, Leaching Kinetics of Manganese Oxides Obtained from Waste Alkaline Batteries in Sulfuric Acid Solutions Containing Molasses, Journal of Sustainable Metallurgy 8 (2022) 927–941. https://doi.org/10.1007/s40831-022-00541-9.

[48] S.S. Behera, P.K. Parhi, Leaching kinetics study of neodymium from the scrap magnet using acetic acid, Sep Purif Technol 160 (2016) 59–66. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.014.

[49] R. Golmohammadzadeh, F. Rashchi, E. Vahidi, Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects, Waste Management 64 (2017) 244–254. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.037.

[50] R. Golmohammadzadeh, F. Faraji, F. Rashchi, Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review, Resour Conserv Recycl 136 (2018) 418–435. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024.

[51] F. Golaghaei, A. Mohadesi, S.A. Ataei, M.A. Karimi, M. Torabi, Optimizing the leaching conditions of chalcopyrite/pyrite concentrate in Sarcheshmeh Copper Complex using response surface methodology, Chem Eng Commun 211 (2024) 221–228. https://doi.org/10.1080/00986445.2023.2230563.

[52] X. Yang, Y. Zhang, Q. Meng, P. Dong, P. Ning, Q. Li, Recovery of valuable metals from mixed spent lithium-ion batteries by multi-step directional precipitation, RSC Adv 11 (2021) 268–277. https://doi.org/10.1039/D0RA09297E.

[53] X. Chen, L. Cao, D. Kang, J. Li, T. Zhou, H. Ma, Recovery of valuable metals from mixed types of spent lithium ion batteries. Part II: Selective extraction of lithium, Waste Management 80 (2018) 198–210. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.013.

[54] D.C.. Montgomery, Design and analysis of experiments, Wiley, 2020.

[55] J. Tang, S. Dong, Q. Feng, M. Su, Y. Wei, J. Liang, H. Zhang, L. Huang, L. Kong, N. Wang, E. Xiao, Y. Liu, X. Tang, T. Xiao, Optimizing critical metals recovery and correlative decontamination from MSWI fly ash: Evaluation of an integrating two-step

leaching hydrometallurgical process, J Clean Prod 368 (2022) 133017. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133017.

[56] S. Niu, P. Liang, Z. Zhang, J. Tang, M. Su, H. Bao, J. Xu, Selective leaching and magnetic separation for efficient recovery of lithium and iron phosphate from Aluminum-Contaminated cathode materials of spent LiFePO4 batteries, Sep Purif Technol 372 (2025) 133350. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.133350.

[57] J. Pinaya, Y. Boiko, M. Ismail, J. Wahlberg, S.-H. Pyo, V.A. Vargas, R. Hatti-Kaul, Leaching of aluminium from post-consumer beverage packaging residual PolyAl using biogenic organic acids: Towards low-cost, sustainable recycling, Waste Management 204 (2025) 114913. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2025.114913.

[58] R. Lerchbammer, E. Gerold, H. Antrekowitsch, High yield gluconic acid leaching and recovery of valuable metals from End-of-Life Lithium-Ion Batteries, Case Studies in Chemical and Environmental Engineering (2025) 101271. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2025.101271.

[59] A. Łukomska, A. Wiśniewska, Z. Dąbrowski, D. Kolasa, S. Luchcińska, U. Domańska, Separation of cobalt, lithium and nickel from the “black mass” of waste Li-ion batteries by ionic liquids, DESs and organophosphorous-based acids extraction, J Mol Liq 343 (2021) 117694. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117694.

[60] M.H. Mihailov, V.Ts. Mihailova, V.A. Khalkin, A correlation between the overall stability constants of metal complexes—III, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 36 (1974) 121–125. https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80669-X.

[61] S. Li, J. Zhu, Leaching kinetics of fluorine during the aluminum removal from spent Li-ion battery cathode materials, Journal of Environmental Sciences 138 (2024) 312–325. https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.03.017.

[62] D. Das, S. Mukherjee, M.G. Chaudhuri, 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 39 (2021) 242–249. https://doi.org/10.1177/0734242X20931929.

[63] K. Xhanari, M. Finšgar, M. Knez Hrnčič, U. Maver, Ž. Knez, B. Seiti, Green corrosion inhibitors for aluminium and its alloys: a review, RSC Adv 7 (2017) 27299–27330. https://doi.org/10.1039/C7RA03944A.

[64] Y. Yang, S. Xu, Y. He, Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes, Waste Management 64 (2017) 219–227. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.018.

[65] A.M. Tita, E.A. Mends, U. Kar, S. Hussaini, P. Chu, Leaching of Li-bearing sedimentary claystones using organic acids, Green and Smart Mining Engineering 2 (2025) 156–167. https://doi.org/10.1016/j.gsme.2025.06.002.

[66] F.F.N. Petraglia, T.A.G. Martins, H. Hashimoto, J.A.S. Tenório, D.C.R. Espinosa, Acetic acid leaching of rare earth elements from e-waste magnets: process optimization

and kinetic evaluation, Waste Management 205 (2025) 115001. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2025.115001.

[67] N. Chandra, S.S. Amritphale, D. Pal, Manganese recovery from secondary resources: A green process for carbothermal reduction and leaching of manganese bearing hazardous waste, J Hazard Mater 186 (2011) 293–299. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.109.

[68] G. Zhang, X. Yuan, C.Y. Tay, Y. He, H. Wang, C. Duan, Selective recycling of lithium from spent lithium-ion batteries by carbothermal reduction combined with multistage leaching, Sep Purif Technol 314 (2023) 123555. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123555.

[69] Octave Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, Third, Wiley, New York, 2000.

[70] E. Mossali, N. Picone, L. Gentilini, O. Rodrìguez, J.M. Pérez, M. Colledani, Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments, J Environ Manage 264 (2020) 110500. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110500.

[71] J. Ahn, J. Wu, J. Lee, A Comparative Kinetic Study of Chalcopyrite Leaching Using Alternative Oxidants in Methanesulfonic Acid System, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 43 (2022) 390–401. https://doi.org/10.1080/08827508.2021.1893719.

[72] J. Neumann, M. Petranikova, M. Meeus, J.D. Gamarra, R. Younesi, M. Winter, S. Nowak, Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling, Adv Energy Mater 12 (2022). https://doi.org/10.1002/aenm.202102917.

[73] R. Winarko, D.B. Dreisinger, A. Miura, C. Tokoro, W. Liu, Kinetic modelling of chalcopyrite leaching assisted by iodine in ferric sulfate media, Hydrometallurgy 197 (2020) 105481. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105481.

[74] A.A. Nayl, R.A. Elkhashab, S.M. Badawy, M.A. El-Khateeb, Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries, Arabian Journal of Chemistry 10 (2017) S3632–S3639. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.04.001.

[75] M. Joulié, E. Billy, R. Laucournet, D. Meyer, Current collectors as reducing agent to dissolve active materials of positive electrodes from Li-ion battery wastes, Hydrometallurgy 169 (2017) 426–432. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.010.

[76] C. Peng, F. Liu, A.T. Aji, B.P. Wilson, M. Lundström, Extraction of Li and Co from industrially produced Li-ion battery waste – Using the reductive power of waste itself, Waste Management 95 (2019) 604–611. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.048.

[77] F. Su, X. Zhou, X. Liu, J. Yang, J. Tang, W. Yang, Z. Li, H. Wang, Y. Ma, Efficient recovery of valuable metals from spent Lithium-ion batteries by pyrite method with hydrometallurgy process, Chemical Engineering Journal 455 (2023) 140914. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140914.

[78] N. Peeters, K. Binnemans, S. Riaño, Solvometallurgical recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode materials using deep-eutectic solvents, Green Chemistry 22 (2020) 4210–4221. https://doi.org/10.1039/D0GC00940G.

[79] K. Charzewska, J. Adamek, F. Kateusz, J. Piątek, W. Zając, Levulinic acid as a sustainable and selective leaching agent for hydrometallurgical recycling of commercial Li-ion batteries: Towards greener critical metal recovery, Sep Purif Technol 380 (2026) 135196. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.135196.

4.7. Anexos

Anexo I. Planejamento fatorial 2^3 com variáveis reais e as eficiências de lixiviação utilizando HFor.

Eficiência de lixiviação com HFor / %								
Razão / (g g^{-1})	**Temp. (°C)**	**[HFor] / (mol kg^{-1})**	**Co**	**Ni**	**Mn**	**Li**	**Al**	**Cu**
0.04	**37**	**0.8**	25	28	34	64	34	32
0.08	**37**	**0.8**	21	22	25	52	27	27
0.04	**73**	**0.8**	44	71	53	73	63	41
0.08	**73**	**0.8**	42	28	25	62	39	17
0.04	**37**	**2.8**	27	63	59	71	45	35
0.08	**37**	**2.8**	20	52	49	60	39	29
0.04	**73**	**2.8**	50	96	81	85	76	68
0.08	**73**	**2.8**	32	73	71	77	75	23
0.02	**55**	**1.8**	37	83	70	78	75	41
0.10	**55**	**1.8**	16	33	41	69	55	23
0.06	**24.7**	**1.8**	19	30	47	59	34	24
0.06	**85.3**	**1.8**	46	85	74	79	76	53
0.06	**55**	**0.1**	0,006	0,001	0,008	25	0,1	0,1
0.06	**55**	**3.5**	30	69	66	75	68	44
0.06	**55**	**1.8**	27	77	67	71	64	56
0.06	**55**	**1.8**	29	71	63	68	56	35
0.06	**55**	**1.8**	30	72	63	70	60	53

Anexo II. Condições otimizadas do planejamento experimental utilizando HFor como agente de lixiviação

				Eficiência de lixiviação com HFor / %					
	Razão / (g g^{-1})	**Temp. (°C)**	**[HFor] / (mol kg^{-1})**	**Co**	**Ni**	**Mn**	**Li**	**Al**	**Cu**
Esperado	0,02	85	2,6	52	100	93	92	93	88
Obtido	0,02	85	2,6	53±1	76±2	69,2±0,1	73,2±0,9	62±6	72±9

Capítulo 5. Sistema bifásico constituído por solvente eutético hidrofóbico natural e solução aquosa de ácido orgânico: separação de cobalto e cobre e obtenção dos metais via eletrodeposição

5.1. Introdução

Os metais críticos cobalto e cobre têm sido altamente demandados por causa do crescente avanço tecnológico, tendência global e exigências para minimização de impactos ao clima e implementação de fontes de energia renováveis. Normalmente as fontes primárias desses metais contam com minerais, nos quais tipicamente não se encontra cobalto misturado com cobre. Por outro lado, quando se trata de fontes secundárias, como resíduos eletrônicos, cobalto e cobre são tipicamente encontrados juntos, além de outros metais. Apesar de existirem relatos da separação de metais oriundos de fontes secundárias [1–7] existem desafios que ainda necessitam de maiores investigações para solucioná-los, como por exemplo: (i) evitar o uso de ácidos inorgânicos na etapa de dissolução, (ii) evitar o uso de solventes agressivos à saúde e ao ambiente na etapa de extração e voláteis e (iii) utilizar processos eletroquímicos para a obtenção do metal com alta pureza na etapa de purificação [8–10].

Os ácidos inorgânicos têm sido substituídos por ácidos orgânicos com sucesso para a lixiviação de metais [11,12]. Porém, ainda não é bem estabelecido o mecanismo de extração de metais presentes em solução aquosa de ácido orgânico para uma fase orgânica constituída por solvente orgânico e por agente complexante típicos. Ou seja, ainda pouco se conhece se a solubilidade de ácidos orgânicos em solventes orgânicos tradicionais, afetariam a extração de metais, devido às interações mais intensas as moléculas orgânicas [13].

Outras iniciativas têm sido na direção de substituir os solventes orgânicos tradicionais por solventes verdes, tornando a etapa de extração mais sustentável. Como, por exemplo, a utilização de solvente eutético hidrofóbico (ES_{hfo}) para extrair metais de soluções aquosas de ácidos inorgânicos [14–16]. Entretanto, a extração de metais utilizando ES_{hfo} a partir de soluções aquosas de ácidos orgânicos carece de investigações para futuras aplicações no setor de mineração urbana.

A purificação dos metais via processo eletroquímico utilizando eletrólitos inorgânicos é bem estabelecida [17–21]. O uso de eletrólitos alternativos tem sido proposto na busca de melhorar a eficiência de eletrodeposição, utilizar eletrólitos mais amigáveis e possibilitar que a eletrodeposição seja realizada diretamente em uma das fases advindas da etapa de extração [22,23]. No processo de eletrodeposição um filme metálico é depositado sobre um suporte. Entretanto, para atingir elevada pureza a eletrodeposição é realizada a partir de solução, cuja pureza do metal de interesse é também alta. Por isso, é necessário em muitos casos separar os

metais antes que a eletrodeposição for ser empregada.

Um exemplo da necessidade de separação de metais antes do processo de eletrodeposição é quando se tem concomitantemente os cátions cobalto e cobre em uma solução. O potencial padrão de redução de cobalto ($E^0_{Co^{2+},Co^0}$) versus eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) é –0,28 V e o $E^0_{Cu^{2+},Cu^0}$ = +0,34 V [24]. Como o $E^0_{Cu^{2+},Cu^0}$ é maior que o $E^0_{Co^{2+},Co^0}$ o Cu^{2+} é muito mais facilmente reduzido do que o Co^{2+}. Essa diferença de potencial redox pode ser explorada de forma vantajosa em um sistema contendo ambos os cátions, onde condições eletroquímicas apropriadas permitem eletrodepositar seletivamente o cobre metálico, enquanto o cátion cobalto permanece em solução [25–27]. Por outro lado, quando se deseja eletrodepositar o cobalto, a presença do cátion cobre, mesmo que em pequenas quantidades impossibilita a eletrodeposição de cobalto com alta pureza. Sendo, portanto, necessário separar previamente o cátion cobre antes da eletrodeposição de Co [28,29]. Quando concentração de Cu^{2+} é baixa é possível remover o cobre por eletrodeposição. Entretanto, para altas concentrações de cobre em presença de cobalto, é estratégico remover o cobre via extração líquido-líquido (LLE).

A LLE utilizando solvente eutético hidrofóbico é uma alternativa mais amigável devido à baixa volatilidade e toxicidade como é o caso do ES_{hfo} composto por timol (THY) e ácido decanóico (DA), cujo $LD50_{(oral, rat)}$ = 980 e $LD50_{(oral, rat)}$ >10000 [30], respectivamente. O THY e o DA são substâncias de origem natural obtidas de plantas e óleos vegetais, respectivamente, o que lhes confere biodegradabilidade. Como uma das características do ES_{hfo} é que ele mantém as propriedades de suas substâncias precursoras [31,32], o ES_{hfo} THY+DA é um solvente natural biodegradável, não tóxico e não volátil. Além dessas características relevantes, o ES_{hof} THY+DA foi utilizado com sucesso para extrair cobre de soluções aquosas de ácido clorídrico e nítrico [4,32,33].

Com o objetivo de aprofundar as investigações na (i) utilização de ácidos orgânicos, menos impactantes ao meio ambiente, para lixiviação de metais a partir de fontes secundárias, (ii) utilização de ES_{hof} para separação de metais a partir de soluções aquosas de ácidos orgânicos e (iii) utilização de técnicas eletroquímicas para purificar metais em meio de ácido orgânico e sal orgânico; este trabalho investigou a separação dos cátions cobalto e cobre em meio de solução aquosa de ácido fórmico utilizando o ES_{hof} THY+DA e a obteve cobalto e cobre metálicos através da eletrodeposição em meio de ácido fórmico (H_{For}) e citrato de sódio, respectivamente. Para isso, foram investigados a influência de alguns parâmetros: (i) influência da concomitância de cobre e cobalto no processo de extração e eletrodeposição, (ii) proporção

mássica de lixiviado e solvente eutético no processo de extração, (iii) influência do tipo de agente auxiliar para re-extração de cobre da fase eutética, (iv) tempo de eletrodeposição, (v) caracterização dos metais eletrodepositados e a extração de cobalto e cobre.

5.2. Objetivo Geral

Investigar a resposta eletroquímica de ácidos organicos após contato com ES_{hof} e a recuperação e separação de cobalto e cobre via LLE e eletrodeposição.

5.2.1. Objetivos específicos

- Avaliar a estabilidade eletroquímica de ácido fórmico e acético após contato com ES_{hof};
- Avaliar a eficiência de extração de cobalto e cobre utilizando THY:DA como ES_{hof};
- Avaliar a eficiência de re-extração dos metais do ES_{hof} utilizando diferentes sais orgânicos;
- Avaliar a recuperação eletroquímica dos metais alterando os potenciais de redução aplicado.

5.3. Materiais e Métodos

5.3.1. Reagentes, Soluções e Materiais

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (resistividade >18,2 MΩ·cm, sistema Millipore-Milli-Q). Soluções de ácido fórmico (HCOOH, 85 %, Vetec) e ácido acético glacial (CH_3COOH, 99,7 %, Vetec) foram preparadas nas concentrações de 0,10 – 4,0 mol·L^{-1}. A solução de hexacianoferrato de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$, 99,5 %, Êxodo Científica) foi preparada na concentração de 1,0 × 10^{-3} mol·L^{-1} e empregada como sonda redox nos ensaios de voltametria cíclica. Para o preparo do ES_{hof}, foram utilizados timol (99 %, Sigma Aldrich) e ácido decanóico (99 %, Sigma Aldrich). O citrato de sódio (99 %), acetato de sódio (99 %), succinato de sódio (98 %) e tartarato de sódio (99 %) foram obtidos de Vetec. Padrão metálico de cobre e cobalto foram obtidos de Sigma Aldrich.

5.3.2. Equipamentos

Para construção dos sistemas, massas de cada constituinte foram pesadas em utilizando balança analítica Shimadzu AY220 com erro de 0,001 g. Após pesadas, as amostras foram misturadas por 2 min utilizando agitador Vórtex Prolab Vixar. Após mistura, foram centrifugadas a 3000 rpm por 20 min em centrífuga Daiki 80-2BDW.

Os metais presentes no sistema antes e após extração foram determinados via espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP-OES) Agilent 4200, e as linhas espectrais utilizadas foram de 345,351 nm para cobalto e 327,395 nm para cobre.

Para Estudos do comportamento eletroquímico foram conduzidos com o auxílio de um potenciostato/galvanostato PGSTAT128N (Methrom) controlado pelo software NOVA 2.1.5. utilizando uma célula de vidro de três eletrodos, contendo um eletrodo de trabalho de carbono vítreo (GCE, 3 mm de diâmetro), eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3,0 mol·L^{-1}) e contra-eletrodo de platina (Pt). A limpeza do eletrodo foi realizada com banho ultrassônico (Lucadema). A quantificação de Cu e Co nas fases foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES, Agilent Technologies), utilizando as linhas espectrais 324,754 nm (Cu) e 345,351 nm (Co).

As análises de MEV foram realizadas com um microscópio JEOL JSM-6010LA, com ampliações variando de 30x a 300.000x e uma tensão de aceleração de 0,5 a 20 kV, equipado com um canhão de elétrons de filamento de tungstênio. As imagens foram adquiridas usando

elétrons secundários com um detector de Everhart-Thornley. A análise de EDS foi realizada com um detector de desvio de silício (SDD) com resolução de 0,133 keV.

5.3.3. Preparo do solvente eutético hidrofóbico

O ES_{hof} foi preparado pela mistura de massas apropriadas de DA e THY de tal modo que a proporção molar fosse 1:1. O THY e o DA foram pesados e aquecidos à 50 °C sob agitação por 1 h. Obtendo-se um líquido incolor que foi armazenado até o uso.

5.3.4. Ensaios eletroquímicos

5.3.4.1. Comportamento eletroquímico dos ácidos orgânicos

Para verificar a resposta eletroquímica dos ácidos orgânicos, foram preparadas soluções de ácido fórmico e acético em quatro diferentes concentrações (0,50; 1,0; 2,0 e 4,0 mol kg^{-1}), após preparo, 5,0 mL da solução foi colocada em uma célula eletroquímica com 3 eletrodos. Os ensaios foram conduzidos com varredura entre – 2,4 V e + 1,0 V, velocidades entre 10 e 300 $mV \cdot s^{-1}$, à temperatura ambiente. Após leitura da solução ácida pura, foi adicionado hexacianoferrato(III) (0,001 M) como sonda redox e avaliada a resposta eletroquímica do ácido.

5.3.4.2. Comportamento eletroquímico da fase aquosa após contato com ES_{hof}

Em um tubo foi adicionado, uma massa apropriada de solução de ácido fórmico 0,50 – 4,0 mol kg^{-1} e uma massa adequada de ES_{hof}, de tal forma que a proporção mássica sempre fosse 1:1. Então, o tubo foi agitado em vórtex por 2 min e centrifugado a 3.000 rpm por 20 min. Obtendo-se, assim, duas fases límpidas, uma fase aquosa (WP) e uma fase eutética (EP).

As WPs obtidas foram diretamente transferidas para a cela voltamétrica e a voltametria cíclica, com varreduras de –1,2 V a +1,4 V e velocidades de 10 a 50 $mV \cdot s^{-1}$ foram conduzidas.

5.3.5. Lixiviação de cobre e cobalto com ácido fórmico

Inicialmente, 0,10 g de metal foi adicionado a 2,5 mL de ácido fórmico 0,50 $mol \cdot L^{-1}$, seguido da adição de 200 µL de H_2O_2 (30 %) para acelerar a oxidação. As concentrações finais cobalto e cobre nas soluções foram de $4{,}11 \times 10^{-2}$ $mol \cdot kg^{-1}$ e $2{,}52 \times 10^{-2}$ $mol \cdot kg^{-1}$, respectivamente.

5.3.6. Extração líquido-líquido

Em um tubo foi adicionado, uma massa apropriada de lixiviado de formiato de cobre —

CuFor — (ou formiato de cobalto — CoFor), ambos obtidos na sessão 4.3.5, e uma massa adequada de ES_{hof}, de tal forma que a proporção mássica sempre fosse 1:1. Então, o tubo foi agitado em vórtex por 2 min e centrifugado a 3.000 rpm por 20 min. Obtendo-se, assim, duas fases límpidas (Figura 5.1A). A fase aquosa (WP), Figura 5.1B, foi separada da fase eutética (EP), Figura 5.1C. A WP foi apropriadamente diluída e analisada por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP-OES) para determinar o teor de metal e a porcentagem de extração (%E), Equação 5.1. Por balanço de massa o teor de metal foi encontrado na EP. Três sistemas bifásicos foram preparados: (i) CuFor + ES_{hof}, (ii) CoFor + ES_{hof}, e (iii) CuFor:CoFor + ES_{hof}. As fases aquosas foram denomidas WP_{Cu}, WP_{Co} e WP_{Cu+Co}, respectivamente. As fases eutéticas foram denominadas EP_{Cu}, EP_{Co} e EP_{Cu+Co}, respectivamente.

$$\%E = \frac{m_{Co/Cu_{EP}}}{m_{Co/Cu_i}} * 100 \qquad (5.1)$$

Onde $m_{Co/Cu_{EP}}$ é a massa de metal extraído para a fase eutética calculado por diferença e m_{Co/Cu_i} é a massa de metal inicial no sistema

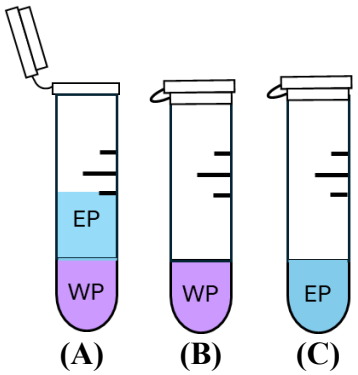


Figura 5.1. (A) Esquema do sistema bifásico, (B) fase aquosa (WP), (C) e fase eutética hidrofóbica.

5.3.7. Re-extração de cobre da fase eutética hidrofóbica

A fase eutética contendo o cobre (EP_{Cu+Co}), previamente separada, foi pesada e uma massa igual de solução de acetato de sódio ou citrato de sódio, ou succinato de sódio, ou tartarato de sódio (1,0 mol kg^{-1}) ou água deionizada foram adicionados, para estudos preliminares do melhor agente de re-extração. Então, o tubo foi agitado em vórtex por 2 min e centrifugado a 3.000 rpm por 20 min. Obtendo-se, assim, duas fases límpidas, uma aquosa e outra eutética. Como o citrato de sódio apresentou maior eficiência de re-extração o mesmo procedimento acima foi repetido, porém a concentração da solução aquosa de citrato de sódio foi variada de 0,25 a 1,5 mol·kg^{-1}. A fase aquosa foi separada e analisada através do MIP-OES para quantificação de cobre.

5.3.8. Eletrodeposição de cobre e de cobalto

Duas eletrodeposições foram realizadas, uma em duas etapas e a outra em uma única etapa. Para a eletrodeposição em duas etapas, primeiramente a WP_{Cu+Co} após extração foi transferida para a célula de três eletrodos, e um primeiro potencial fixo de –1,0 V vs Ag/AgCl foi aplicado durante 330 min, posteriormente, o potencial aplicado foi alterado para -2,0 V por mais 370 min, totalizando 700 min de eletrodeposição, que tiveram alíquotas coletadas a cada 30 min para construção da curva cinética de eletrodeposição. Para a eletrodeposição em etapa única, a fase aquosa de citrato de sódio após re-extração com EP_{Cu+Co} foi posta na célula contendo três eletrodos e o potencial fixo aplicado foi de -1,50 V por 160 min. Após eletrodeposoição, foram coletados novamente os CVs para confirmação da eletrodeposição. A eficiência de deposição foi avaliada com base na equação 5.2.

$$\%ED = 100 - \left(\frac{m_{M\,\mathrm{WPCu+Co\ final}}}{m_{M\,\mathrm{WPCu+Co\ inicial}}} * 100\right) \qquad (5.2)$$

Onde $m_{M\,\mathrm{WPCu+Co\ final}}$ é a massa de Co e Cu final na solução após eletrodeposição e $m_{M\,\mathrm{WPCu+Co\ inicial}}$é a massa de Co e Cu inicial antes de começar a eletrodeposição.

5.4. Resultados e discussão

5.4.1. Voltametria cíclica

O comportamento eletroquímico de soluções de ácido fórmico e de ácido acético foi avaliado utilizando o íon ferricianeto ($[Fe(CN)_6]^{3-}$) como sonda redox. Este reagente é clássico para investigar a cinética de eletrodos e a eficiência de eletrólitos. A Figura 5.2 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades para solução de ácido fórmico (Figura 5.2A) e de ácido acético (Figura 5.2B). Os voltamogramas indicam uma resposta mais definida e reversível na presença de ácido fórmico do que de ácido acético. A Figura 5.2C e 5.2D fornecem ajuste linear para os dois ácidos através dos gráficos de I_{pa} *vs.* $v^{1/2}$ e I_{pc} *vs.* $v^{1/2}$

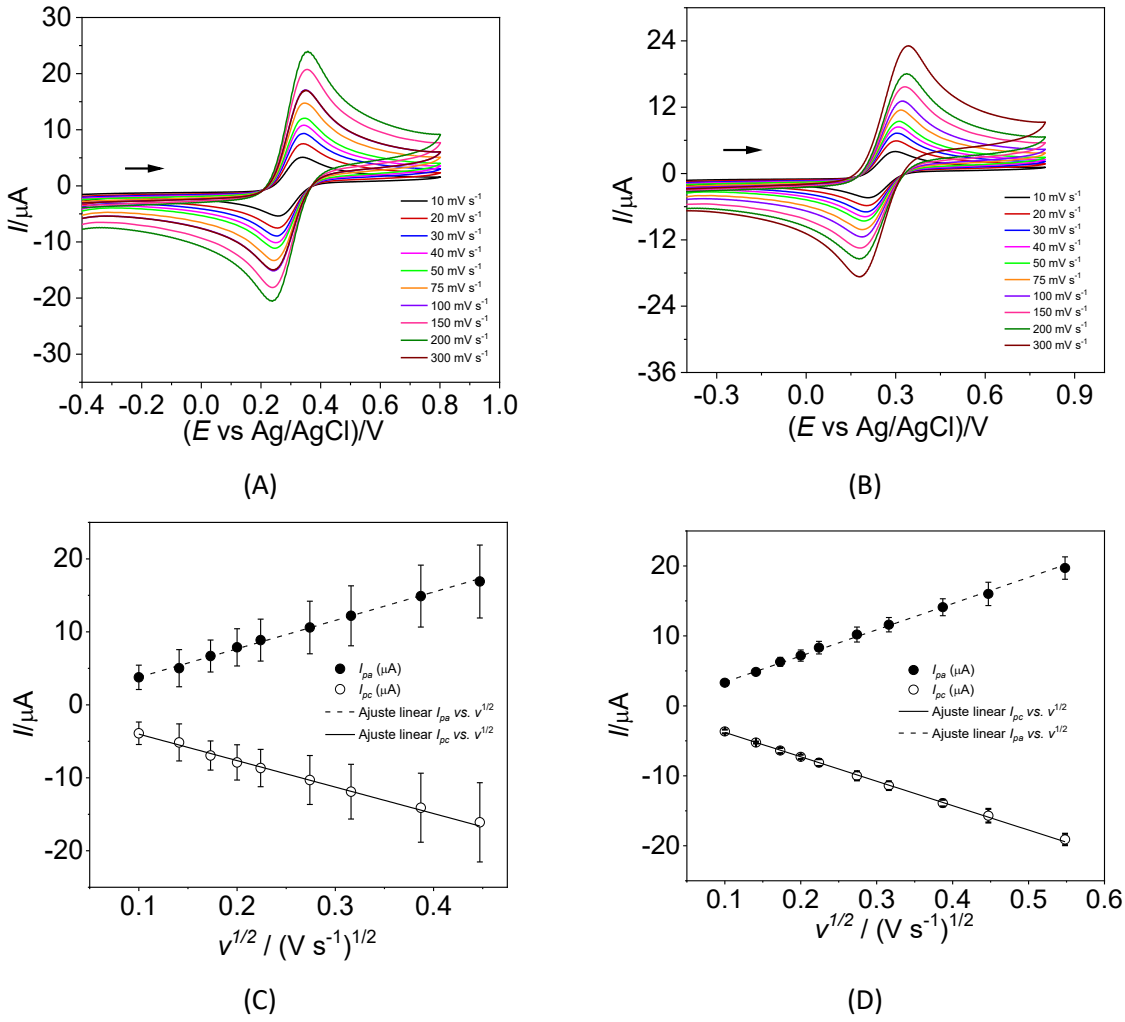


Figura 5.2. Influência da velocidade de varredura para o $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,001 M em (A) ácido fórmico e (B) ácido acético 0,50 mol kg^{-1}; Gráficos de Ipa vs. $v^{1/2}$ e Ipc vs. $v^{1/2}$ obtidos para o $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,001 M em (C) ácido fórmico e (D) ácido acético 0,50 mol kg^{-1}.

A condutividade da solução eletrolítica é um dos fatores cruciais na resposta eletroquímica. O ácido fórmico apresenta constante de dissociação ácida (K_a 1.77×10^{-4}) maior do que a do ácido acético (K_a 1.75×10^{-5}) [34,35], o que implica em maior grau de ionização em meio aquoso e, consequentemente, maior concentração de íons H^+ disponíveis. Essa maior condutividade favorece a migração iônica eficiente, reduzindo a resistência da solução e promovendo um transporte mais eficaz da espécie redox até o eletrodo[36].

Embora ácidos orgânicos possuam janelas eletroquímicas limitadas em relação a eletrólitos inorgânicos, o ácido fórmico apresenta maior estabilidade em potencial negativo em comparação ao ácido acético como apresentado no anexo 1, o que possibilita uma faixa de operação útil ligeiramente mais ampla. Isso é relevante quando se deseja explorar reações redox que ocorrem em potenciais mais negativos, como reações de eletrodeposição de metais [37]. A

diferença de potencial entre os picos anódico e catódico (ΔEp) e a razão entre as correntes de pico (Ipa/Ipc) obtidas para o sistema $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ indicam que o ácido fórmico propicia um ambiente mais reversível [22]. Esse comportamento é consistente com um meio eletrolítico onde a difusão é dominante, e não há interferência significativa de adsorção de espécies ou complexação com o eletrólito. Já o ácido acético pode interagir com a espécie redox por meio de ligações de hidrogênio ou coordenação fraca, dificultando ligeiramente o processo de transferência eletrônica [38].

A fim de demonstrar a influência do contato do ácido fraco com o ES_{hof}, foi construído um sistema bifásico, contendo como WP o HFor (WP_{HFor}) e o HAc (WP_{HAc}) na concentração de 0,50 mol kg^{-1}, (as demais concentrações de ácido são apresentadas no anexo I) e como ES_{hof} o THY+DA. A Figura 5.3 mostra os voltamogramas para a fase aquosa após contato com ES_{hof}. A curva em vermelho representa o ácido fórmico, e a azul o ácido acético. Em comparação com o sistema não contaminado, observa-se uma queda significativa na corrente de pico. A Tabela 5.1 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos antes e após contato dos ácidos com o ES_{hof}, apresentando a relação entre as correntes de pico e a variação do potencial de pico.

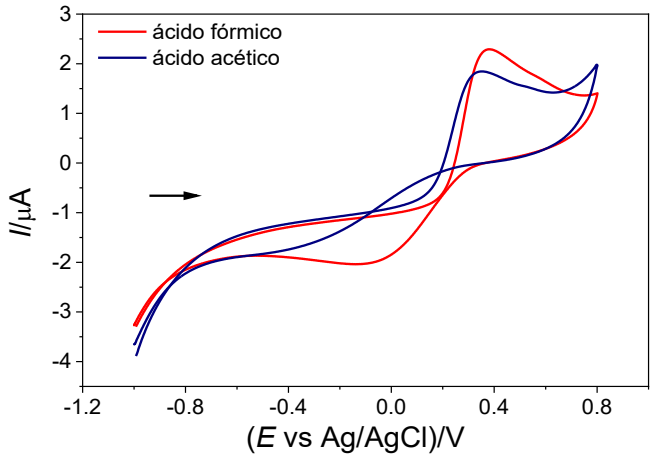


Figura 5.3. Voltamogramas cíclicos comparativos obtidos em fase de ácido acético (linha tracejada azul) e fórmico (linha sólida vermelha) 0,50 mol L^{-1} na presença de $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,001 M. v = 10 mV s^{-1}.

Tabela 5.1. Parâmetros eletroquímicos obtidos para $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,001 M durante o estudo

parâmetros	ácido acético	ácido fórmico	fase de ácido acético	fase de ácido fórmico
I_{pa} / I_{pc}	0,90 ± 0,05	0,95 ± 0,07	2,99 ± 2,58	1,70 ± 0,70
$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ (mV)	74,05 ± 6,14	68,36 ± 6,46	535,48 ± 263,19	482,58 ± 69,07

O contato da WP contendo ácido fórmico com o ES_{hof} composto por THY e DA resulta em uma leve diminuição na corrente de pico do sistema redox, embora a resposta eletroquímica seja preservada. Esse comportamento pode ser atribuído a dois efeitos principais. Primeiramente, moléculas de DA presentes no ES_{hof} se organizam preferencialmente na interface com a água, com as cabeças carboxílicas voltadas para a fase aquosa e as cadeias hidrofóbicas voltadas para o interior do solvente, formando uma barreira interfacial estruturada e rica em ligações de hidrogênio [39].

Essa barreira dificulta, mas não impede, o transporte de espécies redox como $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ em direção ao eletrodo, contribuindo para a atenuação da corrente observada. Em paralelo, o ácido fórmico tende a formar dímeros estáveis por meio de ligações de hidrogênio em ambientes parcialmente hidrofóbicos, reduzindo a disponibilidade de íons livres e, consequentemente, a condutividade da fase aquosa [40]. Apesar desses efeitos limitarem a difusão iônica e a mobilidade de cargas, a continuidade da resposta voltamétrica indica que o sistema ainda mantém concentração suficiente de espécies eletroativas para sustentar o processo redox, evidenciando que os impactos interfaciais são moderados e reversíveis.

Além disso, o ácido acético, sendo menos ionizável que o ácido fórmico, apresenta menor condutividade e mobilidade iônica, o que já limita parcialmente a corrente eletroquímica. Contudo, diferentemente do ácido fórmico, o ácido acético possui menor tendência à dimerização em meio aquoso, mantendo uma fração relativamente constante de espécies dissociadas mesmo após o contato com o ES_{hof}. Como resultado, a resposta eletroquímica é menos afetada, apresentando apenas uma leve atenuação na corrente de pico, mas sem comprometer a reversibilidade do processo redox. Devido a maior reversibilidade eletroquímica, o ácido fórmico 0,50 mol kg^{-1} foi escolhido para os próximos passos.

5.4.2. Extração líquido-líquido de cobalto e cobre

O próximo passo consistiu na realização de um processo de extração líquido-líquido utilizando o ES_{hof} composto por THY e DA, tendo como fase aquosa uma solução de ácido fórmico 0,50 mol kg^{-1} contendo os metais cobalto e cobre. Essa condição foi escolhida com base nos resultados eletroquímicos prévios, que demonstraram boa estabilidade da fase aquosa mesmo após o contato com o ES_{hof}, preservando a resposta redox do sistema. A análise comparativa permitiu inferir o comportamento eletroquímico da fase aquosa frente à remoção dos metais e forneceu subsídios para entender os efeitos do equilíbrio de extração sobre a disponibilidade eletroativa de cobalto e cobre em meio ácido orgânico. A Figura 5.4A apresenta as fotos dos sistemas de extração de cobalto antes da extração e a Figura 5.4B após a extração,

nota-se que visualmente nada ocorre com o sistema, indicando que o cobalto é preferencialmente extraído pela fase aquosa, resultando em uma baixa extração para a fase eutética, (9,0 ± 0,3) % para esse metal. Em contrapartida, a Figura 5.4C apresenta o sistema de extração de cobre antes da extração e a Figura 5.4D apresenta o sistema após a extração. Pode-se perceber que, visualmente o cobre é preferencialmente extraído pela fase eutética, (67 ± 1) %, indicando uma seletividade para esse metal em meio de ácido fórmico.

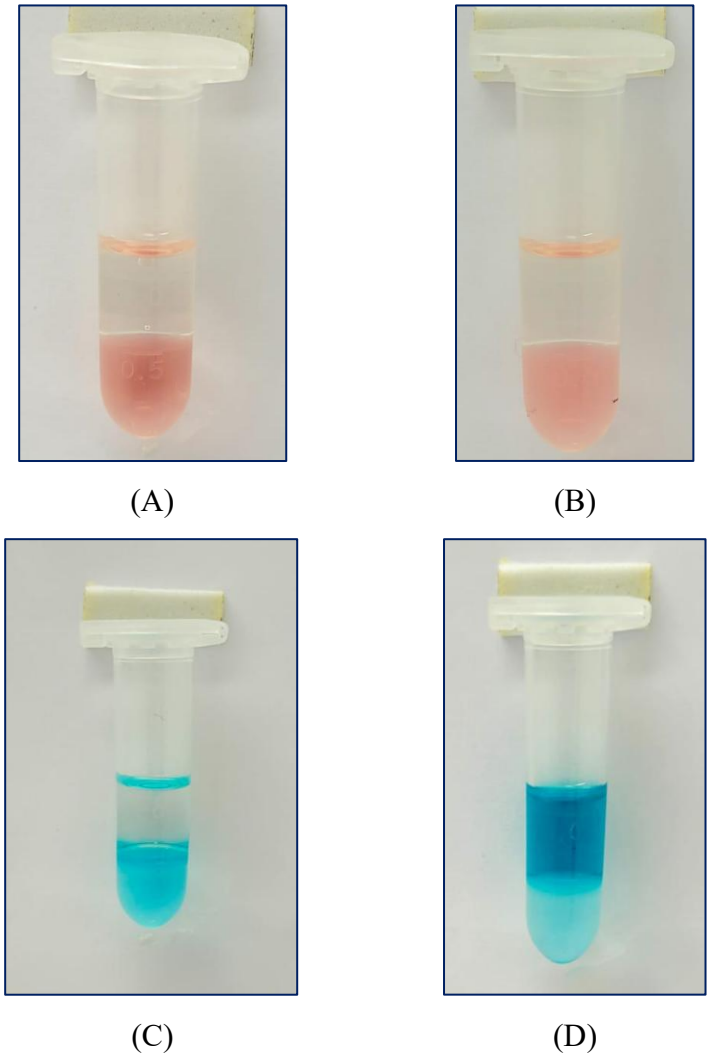
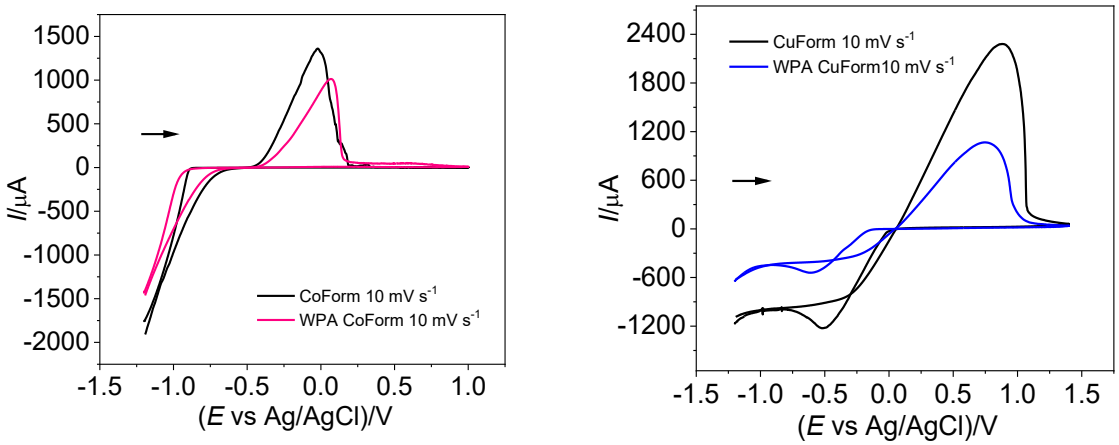


Figura 5.4. Fotografias dos sistemas bifásicos formados por cobalto e cobre durante extração individual (A) antes da extração de cobalto, (B) após extração de cobalto, (C) antes da extração de cobre e (D) após extração de cobre utilizando HDES composto por timol e ácido decanóico. As extrações foram conduzidas sob condições controladas: razão de fases aquosa/orgânica (A/O) de 1:1, temperatura de 25 °C e tempo de contato de 30 minutos.

O comportamento de extração também pode ser observado quando é analisado o voltamograma cíclico da solução antes e após contato da solução contendo o metal e o HDES,

os voltamogramas são apresentados na Figura 5.5A para cobalto e 5.5B para cobre, nota-se uma diminuição nas correntes de pico dos metais referente a migração dos íons para a fase eutética, indicando que o fenômeno de extração ocorreu.



(A) (B)

Figura 5.5. Voltamogramas cíclicos obtidos para (A) CoFor e WP_{Co} e (B) CuFor e WP_{Cu} Parâmetros operacionais: velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}, janela de potencial entre −1,2 V e +1,4 V.

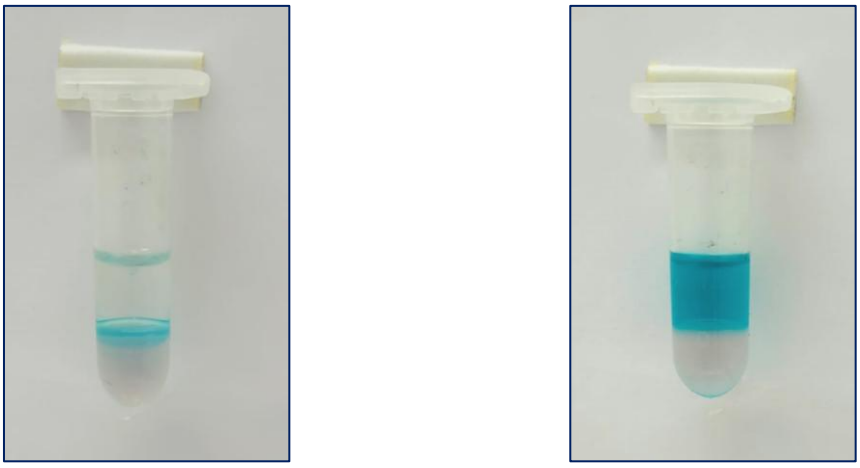
O componente ativo é o DA, um ácido carboxílico de cadeia longa (C_{10}), enquanto o THY (um fenol terpênico) atua como co-solvente formador do eutético [41]. Na extração líquido-líquido, íons metálicos divalentes em solução aquosa ácida podem ser transferidos para a fase orgânica por um mecanismo de troca de cátions com o DA. Nesse processo, o metal forma um complexo neutro $M(RCOO)_2$ dissolvido na fase eutética, liberando prótons para a fase aquosa. Esse é um mecanismo de troca de prótons envolvendo ácidos orgânicos [42]. Como no presente estudo, as soluções aquosas foram preparadas dissolvendo-se cobre metálico e cobalto metálico em ácido fórmico 0,50 mol L^{-1}, resultando em um meio moderadamente ácido (pH = 3,17), o ácido decanóico (pK_a = 4,9) está majoritariamente protonado, porém uma fração pode desprotonar-se para formar decanoato e interagir com os íons metálicos [43,44]. O THY, por sua vez, embora participe nas ligações de hidrogênio que mantêm o solvente eutético líquido, não coordena fortemente aos metais. Assim, o papel principal do THY é reduzir a polaridade e viscosidade da fase orgânica, permitindo que o DA extraia seletivamente os metais [44].

O íon Cu(II) forma complexos de carboxilato significativamente mais fortes na fase orgânica que o Co(II) [45,46], log K para cobre é ~ 3,5 e para cobalto de ~ 2,0, indicando forte afinidade do cobre pelo decanoato. Em geral, carboxilatos de Cu^{2+} tendem a ter maior caráter

covalente e podem formar agregados estáveis (por exemplo, complexos quelatos ou dímeros com –COO–) que favorecem sua partição para o solvente orgânico. Já o Co^{2+} forma complexos carboxilato menos estáveis e permanece preferencialmente hidratado na fase aquosa. Estudos de extração com ácidos carboxílicos mostram que Cu(II) requer condições de pH mais baixo para ser extraído em comparação ao Co(II). Por exemplo, um solvente eutético similar (mentol + DA) foi eficaz para extrair Cu(II), mas apresentou extração muito baixa para Co(II) nas mesmas condições. Isso indica que o equilíbrio de extração favorece fortemente o Cu^{2+}. Em termos de pH de extração, sabe-se que Cu(II) atinge 50 % de extração em meio bem mais ácido que Co(II) aproximadamente pH 2,8 para Cu vs. pH 3,6 para Co com ácidos carboxílicos comuns, uma diferença de quase 1 unidade de pH em favor do cobre. Consequentemente, no pH 3,17 fornecido pelo ácido fórmico 0,5 M, o Cu(II) já está em parte acessível à extração, enquanto o Co(II) permanece quase totalmente na fase aquosa [47].

Outra explicação para as interações entre os metais e a fase eutética é a capacidade de hidratação e o raio iônico dos metais, o Co^{2+} geralmente tem uma esfera de hidratação mais estável (energia de hidratação elevada) e cinética de desidratação mais lenta que Cu^{2+}. Isso significa que, em solução, o Co^{2+} "se agarra" à água com mais facilidade, dificultando a substituição das moléculas de água pelos ligantes orgânicos (decanoato). Já o Cu^{2+}, embora também fortemente hidratado, pode sofrer distorção Jahn-Teller (devido à configuração d^9) [48] que facilita a coordenação de ligantes em certos eixos, podendo formar complexos tetraédricos ou octaédricos distorcidos com ligantes oxigenados como carboxilatos [49]. Essa predisposição facilita a desidratação parcial e coordenação do Cu(II) pelos ânions $RCOO^-$ na interface, promovendo sua transferência para a fase orgânica [47]. Por outro lado, o Co(II) (d^7, geralmente spin alto octaédrico em solução) não tem um fator de estabilização adicional nesse contexto permanecendo no ambiente aquoso. Essa preferência já é esperada para extratores ácidos de cadeia longa onde carboxilatos extraem metais na ordem aproximada Cu(II) > Co(II) [2,50], coerente com os resultados observados neste trabalho.

A Figura 5.6 apresenta o sistema de extração contendo cobre e cobalto juntos na solução, nota-se que visualmente cobalto é preferencialmente extraído pela fase aquosa, enquanto cobre é preferencialmente extraído pela fase eutética. Quando os dois metais estão juntos e se faz a extração simultânea (co-extração), ocorre um fenômeno de competição pelo agente extratante que acentua ainda mais a diferença de comportamentos. Experimentalmente, verificou-se que na solução contendo ambos, o cobre manteve praticamente a eficiência de extração, atingindo (68,5 ± 0,6) % de extração para o ES_{hof}) enquanto o cobalto praticamente não é extraído para a fase eutética, (4,4 ± 0,6) %.



(A) (B)

Figura 5.6. Fotografias dos sistemas bifásicos formados por cobalto e cobre (A) antes da extração e (B) após extração simultânea dos metais utilizando HDES composto por timol e ácido decanóico. As extrações foram conduzidas sob condições controladas: razão de fases aquosa/orgânica (A/O) de 1:1, temperatura de 25 °C e tempo de contato de 30 minutos.

No ES_{hof} THY+DA há uma quantidade limitada de moléculas de DA disponíveis para extrair cátions (cada M^{2+} necessita ~2 $RCOO^-$) [2,47]. O cobre, tendo uma constante de constante de complexação maior, (log K = 3,5 para Cu *vs.* 2,0 para Co) se complexa preferencialmente com o decanoato disponível. Na prática, o Cu(II) "sequestra" as moléculas de extratante forma complexos $Cu(RCOO)_2$, consumindo o DA e gerando H^+ no aquoso [2]. Isso esgota a capacidade do extratante para coordenar o Co(II). Mesmo que haja decanoato residual, a afinidade relativa é tão maior para Cu que praticamente nenhuma ligação sobra para Co.

A extração concorrente de Cu(II) libera prótons na solução. Como o Cu foi extraído em quantidade significativa (68 ± 1) %, a concentração de H^+ na fase aquosa aumenta durante o processo. Esse abaixamento do pH do meio aquoso de equilíbrio desfavorece ainda mais a extração do Co [50,51]. Assim, quando Cu^{2+} é transferido para a fase orgânica, o meio aquoso remanescente torna-se mais ácido (pH < 2). Sob esse pH mais baixo, o pouco Co(II) que poderia ser extraído em condições iniciais agora permanece majoritariamente na fase aquosa, pois o equilíbrio de troca é deslocado contra a extração de Co.

Outro fenômeno que pode ser explicado pela interação dos metais no meio é o deslocamento de pico anódico e catódico do cobre na presença de cobalto, a Figura 5.7 apresenta os voltamogramas das soluções metálicas puras e da mistura dos metais em meio eletrolítico de HFor. Nota-se que para cobre, ocorreu um deslocamento negativo do pico

anódico e um deslocamento positivo do pico catódico.

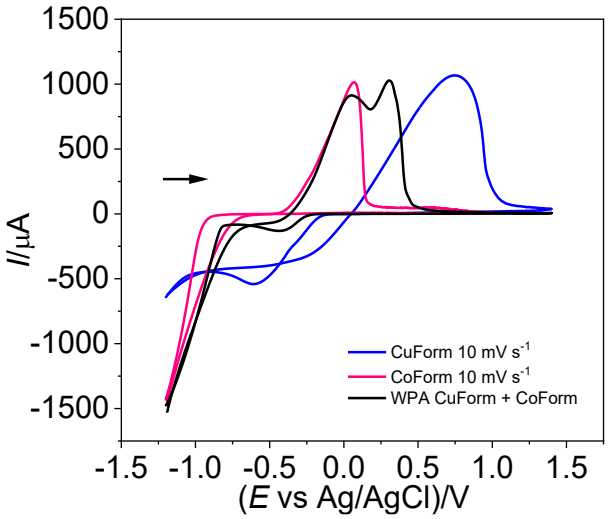


Figura 5.7. Voltamogramas cíclicos das soluções individuais de CuFor, (linha azul) e CoFor, (linha rosa) comparados com a WP_{Cu+Co} (linha preta) obtida após contato com ES_{hof} . Condições: 10 mV s^{-1}; A/O = 1:1, 25 °C.

Observa-se o deslocamento dos picos redox e alterações de intensidade na presença simultânea de ambos os metais, indicando interação competitiva no sistema bifásico e efeito do HDES na resposta eletroquímica das espécies metálicas remanescentes na fase aquosa. Quando Cu^{2+} e Co^{2+} estão presentes simultaneamente, os processos redox de um metal podem influenciar o do outro. Um exemplo é a possibilidade de co-deposição e formação de ligas Cu–Co na superfície do eletrodo [52]. Estudos de eletrodeposição mostram que a presença de um segundo metal pode alterar os potenciais de deposição/oxidação. Por exemplo, ao depositar ligas Cu–Co, verificou-se que o cobalto começa a se depositar em potenciais menos negativos quando há cobre pré-depositado na superfície (devido à estrutura cristalina similar de Cu e Co) [53]. Em outras palavras, o cobre pré-coberto no eletrodo facilita a redução de Co^{2+}, diminuindo a sobretensão necessária para nuclear cobalto.

De modo análogo, a presença de Co^{2+} também pode afetar o comportamento redox do cobre. Evidências experimentais indicam que adicionar Co^{2+} ao eletrólito de cobre despolariza as reações eletroquímicas de Cu, isto é, reduz a necessidade de potenciais extremos para ambos os processos catódico e anódico [54]. Panda et al. [55] demonstraram em meio sulfato que a adição de Co^{2+} diminui tanto o potencial de deposição de Cu quanto o potencial anódico no sistema, resultando em economia de energia na eletrólise. Essa despolarização sugere que ocorre alguma interação eletroquímica entre os íons, onde Co^{2+} pode modificar a cinética de transferência de carga do Cu^{2+}, tornando a oxidação e redução de Cu^{2+} mais fácil com pico

catódico deslocado para positivo e pico anódico deslocado para negativo [56].

5.4.3. Re-extração de cobre da fase eutética

Considerando que maior parte do Cu^{2+} encontra-se na fase eutética, após a etapa de extração líquido-líquido. Investigou-se a re-extração do cobre para uma nova fase aquosa para em seguida purificá-lo. Avaliou-se a re-extração de cobre utilizando soluções aquosas de eletrólitos que fossem eficientes para re-extrair cobre, mas que também funcionassem como eletrólitos em um sistema eletroquímico posterior. Essa etapa representa uma continuação lógica do processo integrado de separação e recuperação, voltado à maximização do aproveitamento dos metais extraídos. Primeiramente, a re-extração foi conduzida de forma qualitativa, com base na mudança visual da coloração da fase hidrofóbica após contato com diferentes soluções re-extratantes. A Figura 5.8 apresenta a imagem dos sistemas de extração qualitativos utilizados na extração do cobre da fase hidrofóbica, após contato com diferentes agentes de re-extração.

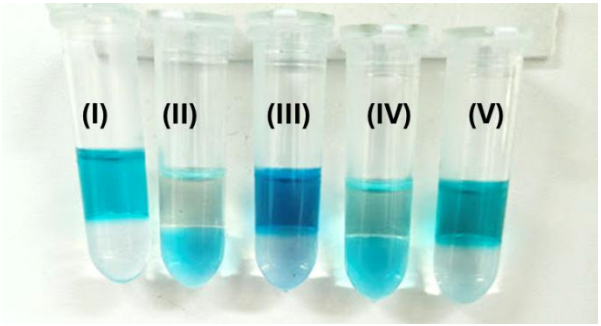


Figura 5.8. Fotografias representativas dos sistemas bifásicos após o processo de re-extração do cobre da fase eutética timol:ácido decanóico (superior) para uma nova fase aquosa (inferior) de: (I)acetato de sódio, (II) citrato de sódio, (III) succinato de sódio, (IV) tartarato de sódio e (V) água deionizada.

As imagens mostram uma descoloração progressiva da fase eutética e intensificação da coloração azul da fase aquosa indicando a tendência de re-extração de cada agente de re-extração do cobre. Dentre as fases aquosas avaliadas, a fase aquosa constituída por citrato de sódio apresenta maior capacidade de re-extração de cobre, evidenciada pela cor azul na WP_{Cu} e incolor na EP_{Cu}. A solução aquosa de citrato promover a re-extração de cobre pode ser atribuída à forte capacidade complexante do ânion citrato, que forma complexos estáveis e solúveis com Cu^{2+} mesmo em condições de pH moderado, favorecendo sua migração para a fase aquosa [45,48]. Os demais agentes de re-extração avaliados mostram baixa afinidade pelo cobre, reforçando a importância da escolha criteriosa de um re-extratante eficiente para o

fechamento do ciclo de recuperação. Dessa forma, o uso do citrato de sódio como agente de extração se apresenta como uma etapa importante para a recuperação completa do cobre em sistemas bifásicos baseados em ES_{hof}, integrando as estratégias de separação, extração e purificação do metal com base em princípios de seletividade e sustentabilidade. A Tabela. 5.2 apresenta a influência da concentração de citrato de sódio na re-extração de cobre da EP_{Cu+Co}. O aumento da concentração de citrato acarreta aumento na eficiência de re-extração, que alcança o máximo (101 ± 2) em 0,75 mol kg^{-1} indicando que mesmo em concentrações moderadas, é possível re-extrair cobre com eficiência e alta pureza para ser eletrodepositado.

Tabela. 5.2. Influência da concentração de citrato de sódio na re-extração de cobre da EP_{Cu+Co}

NaCit / mol kg^{-1}	Re-extração / %	Teor de cobre / %
0,25	88 ± 2	98.8 ± 0.8
0,50	96 ± 4	99.1 ± 0.3
0,75	101 ± 2	98.6 ± 0.6
1,00	98.1 ± 0.8	99.01 ± 0.09
1,50	98 ± 1	99.41 ± 0.01

O alto desempenho do citrato de sódio como agente de re-extração pode ser atribuído à forte afinidade de complexação com Cu^{2+} via seus grupos carboxilato e hidroxila, [45,57] que favorecem a quebra da interação entre o cobre e o ES_{hof}, promovendo sua transferência para o meio aquoso. Esses resultados confirmam a viabilidade do uso de NaCit como etapa de fechamento do ciclo de recuperação, com compatibilidade ambiental, seletividade metálica e manutenção da pureza do produto.

5.4.4. Eletrodeposição para purificação de cobre e cobalto diretamente na fase aquosa

A Figura 5.9A mostra a porcentagem de eletrodeposição (% ED) de Cu e Co ao longo do tempo, sob dois potenciais catódicos aplicados sequencialmente, primeiro –1,0 V vs Ag/AgCl, depois –2,0 V vs Ag/AgCl. Cada faixa de potencial corresponde a um estágio distinto de eletrodeposição. Na etapa inicial (- 1,0 V) ocorre principalmente a deposição do cobre, enquanto na etapa subsequente (- 2,0 V) passa a predominar a deposição do cobalto. Assim, observam-se dois regimes temporais no gráfico, refletindo a recuperação preferencial de Cu no primeiro estágio e de Co no segundo. Esse comportamento decorre das diferenças nos potenciais termodinâmicos de redução e na cinética eletroquímica de Cu^{2+} vs Co^{2+}. A Figura 5.9B apresenta os voltamogramas cíclicos da fase aquosa em diferentes etapas do processo de separação/purificação: lixiviado, WP após extração com ES_{hof}, WP após deposição de cobre e WP após deposição de cobalto utilizando um sistema bifásico constituído pelo lixiviado de

ácido fórmico (0,50 mol·kg^{-1}) contendo Cu e Co e o ES_{hof} THY+DA.

Os voltamogramas ilustram a evolução da composição eletroativa da solução ao longo das etapas de extração líquido-líquido e eletrodeposição sequencial. Inicialmente, o voltamograma da solução original (linha preta) apresenta dois pares redox bem definidos: um par mais positivo associado ao cobre (Cu^{2+}/Cu^{0}) e outro mais negativo correspondente ao cobalto (Co^{2+}/Co^{0}), coerente com os potenciais padrão dos respectivos metais. Após a extração com ES_{hof} (linha vermelha), observa-se uma diminuição da intensidade de corrente associada a ambos os metais, o que indica uma extração parcial dos íons metálicos da fase aquosa.

A Figura 5.9C e 5.9D apresentam as imagens de MEV da placa de INOX com os depósitos a -1,0 V e -2,0 V respectivamente, e a Figura 5.9E e 5.9F apresentam os espectros de EDS referentes as imagens de microscopia C e D, as imagens de MEV da placa -1,0 V apresentam uma característica de crescimento desordenado das partículas metálicas de cobre [52,58], que ao analisar o EDS (Figura 5.9E) pode-se verificar a presença somente de cobre. Ao mudar o potencial, para -2,0 V, percebe-se pelo MEV uma característica de pequenos grãos esféricos, característicos de depósitos de cobalto [29,52], que podem ser comprovados pelo EDS (Figura 5.9F).

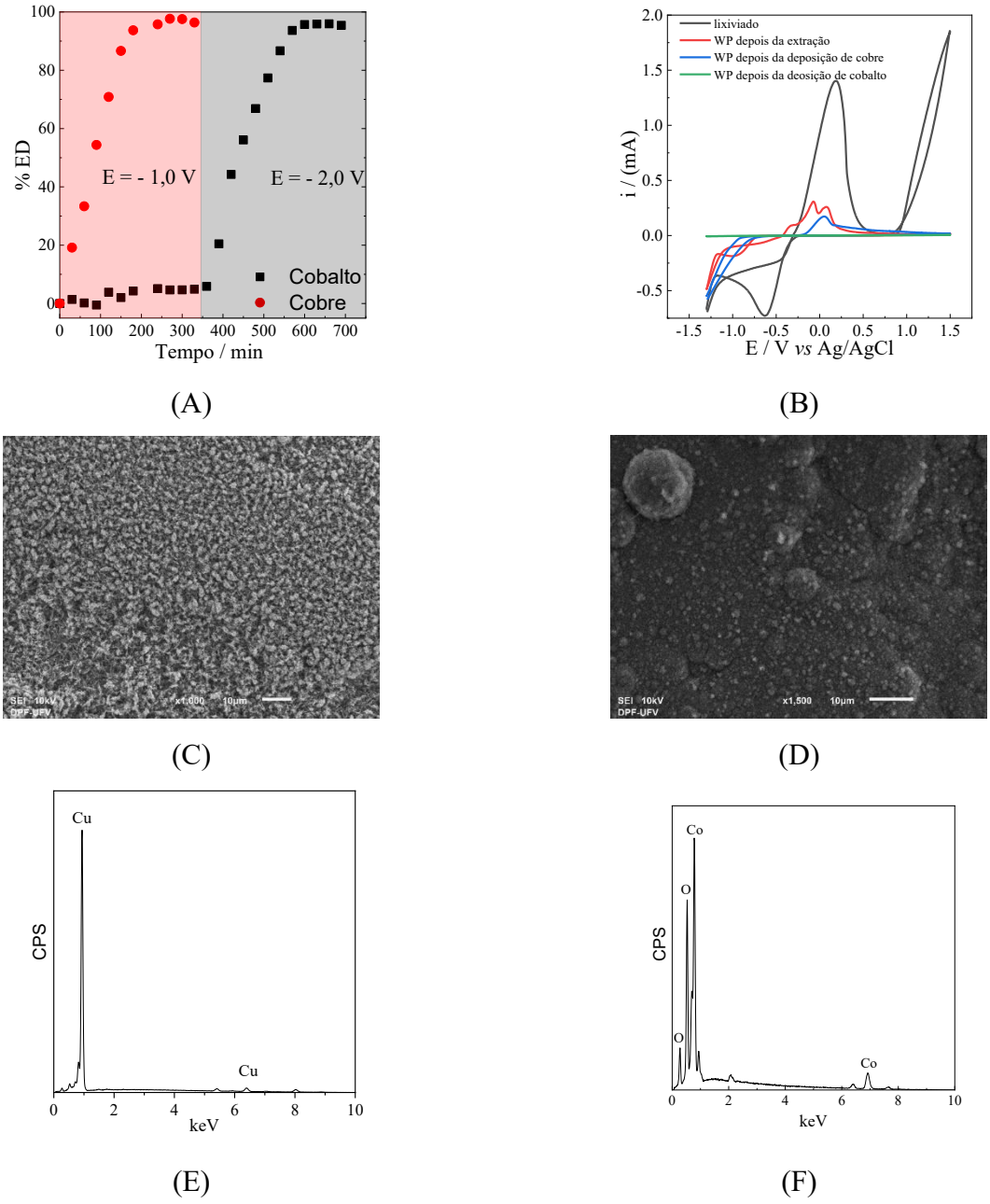


Figura 5.9. (A) Eficiência de eletrodeposição (% ED) de cobre (●, vermelho) e cobalto (■, preto) em função do tempo, sob dois potenciais catódicos aplicados sequencialmente: – 1,0 V (0–330 min, área em vermelho) e – 2,0 V (331–700 min, área em cinza), ambos vs Ag/AgCl. (B) Voltamogramas cíclicos da fase aquosa em diferentes estágios do processo: solução inicial contendo Cu^{2+} e Co^{2+} (linha preta), após extração com o ES_{hof} THY:DA (linha vermelha), após eletrodeposição seletiva do cobre a –1,0 V (linha azul), e após eletrodeposição do cobalto a –2,0 V (linha verde). (C) MEV do depósito de cobre após 30 min de aplicação de potencial -1,0 V, (D) MEV do depósito de cobalto após aplicação de -2,0 V; (E) e (F) São os espectros de energia dispersiva (EDS) do deposito de cobre e cobalto respectivamente.

Após a eletrodeposição seletiva do cobre com um potencial aplicado de –1,0 V, observa-se a diminuição quase total do pico redox de Cu^{2+}/Cu^{0} na curva registrada após essa etapa (linha azul), isso confirma que, neste potencial, o cobre foi removido da solução. Enquanto o cobalto permaneceu em sua forma solúvel, como já havia sido demonstrado por Panda et al. [55], que descreveram a necessidade de potenciais significativamente mais negativos para iniciar a deposição efetiva de Co. Finalmente, após a aplicação de –2,0 V na etapa de eletrodeposição do cobalto, a corrente associada ao par redox Co^{2+}/Co^{0} também desaparece (linha verde), evidenciando a remoção completa do segundo metal da solução.

O cobre possui potencial padrão de redução mais elevado (E° = + 0,34 V vs ESH), significando maior tendência à redução já o cobalto (E° = – 0,28 V vs ESH), requer um potencial muito mais catódico para ser reduzido [56]. Desta forma, a faixa de –1,0 V (vs Ag/AgCl) é suficiente para nuclear e reduzir Cu, levando a uma rápida recuperação do metal ao passo que a deposição de Co nessa mesma condição é limitada. Observa-se que em potencial de –1,0 V a redução de Co^{2+} é inexistente, evidenciando que o Co não se deposita de forma significativa no primeiro estágio. Ao polarizar o eletrodo a –2,0 V, contudo, aplica-se um sobrepotencial muito maior, ultrapassando o limiar necessário para reduzir Co^{2+} a Co metálico de maneira eficaz. Nesse segundo estágio, portanto, o cobalto passa a ser depositado preferencialmente, aumentando sua % de recuperação. Enquanto o cobre, já quase todo extraído na fase anterior devido ao seu depósito mais fácil, apresenta apenas acréscimo marginal.

O processo de eletrodeposição seletiva de cobre (Cu^{2+}) e cobalto (Co^{2+}) a partir da solução mista é termodinamicamente controlado pela diferença em seus potenciais de redução padrão [52,59,60], contudo, em uma solução com alta concentração de cobre, a eletrodeposição de cobalto é prejudicada. A Figura 5.9C mostra que no potencial de -1,0 V verificou-se a presença de grãos desordenados metálicos indicando a eletrodeposição completa e preferencial do cobre que pode ser comprovado pela análise do EDS da Figura 5.9E. Este potencial é suficientemente catódico para promover a reação de redução do Cu, que possui um potencial de redução significativamente mais positivo, mas é insuficientemente negativo para iniciar a redução significativa do Co [29,52].

A imagem 5.9D mostra que o potencial aplicado de -2,0 V foi eficiente para a eletrodeposição do cobalto. A formação de grãos esféricos pequenos é característica de depósitos de cobalto [29,61,62], que são comprovados via EDS apresentados na Figura 5.9F. A aplicação do potencial mais negativo (-2,0 V), fornece o sobrepotencial necessário para superar a cinética de redução do Co, permitindo a sua deposição eficiente [59,62].

5.4.5. Eletrodeposição para purificação de cobre diretamente da fase aquosa de re-extração

Após a etapa de re-extração do cobre da fase eutética utilizando citrato de sódio, avaliou-se a viabilidade da recuperação eletroquímica do metal diretamente da fase aquosa rica em complexos de cobre-citrato. Para isso, foi conduzido um experimento de eletrodeposição aplicando potencial constante de – 1,50 V vs Ag/AgCl, com monitoramento da eficiência de deposição em função do tempo. O objetivo desta etapa foi verificar o comportamento da cinética de deposição do cobre a partir de uma solução eletrolítica contendo NaCit 0,75 mol·L^{-1} como agente complexante, que se mostrou altamente eficiente na etapa de extração, os resultados são apresentados na Figura 5.10.

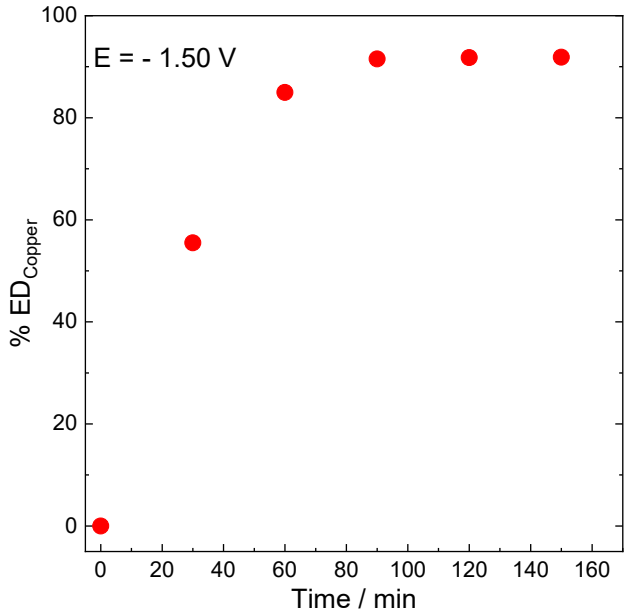


Figura 5.10. Eficiência de eletrodeposição do cobre (% ED_Cu) a partir de solução contendo 0,75 mol·L^{-1} de citrato de sódio (NaCit), em função do tempo de aplicação de potencial constante de –1,50 V vs Ag/AgCl.

O gráfico mostra a evolução da eficiência de eletrodeposição do cobre a partir de uma solução contendo 0,75 mol·L^{-1} de citrato de sódio, aplicado um potencial fixo de –1,50 V vs Ag/AgCl. Os resultados indicam que a deposição de cobre ocorre de forma rápida nas primeiras etapas do processo, com eficiência superior a 85 % alcançada em apenas 60 min, e valores acima de 90 % sendo mantidos após 80 min. Essa cinética favorável está associada à elevada solubilidade e estabilidade dos complexos Cu–citrato formados durante a extração, os quais permanecem eletroativamente disponíveis na solução [45]. Além disso, o potencial aplicado é suficientemente negativo para promover a redução eficiente do Cu^{2+} complexado, superando as

barreiras termodinâmicas e cinéticas impostas pela presença do ligante.

A presença do citrato também favorece a estabilidade da solução e previne a formação de precipitados durante o processo eletroquímico, ao mesmo tempo em que contribui para o controle da morfologia do depósito metálico, uma vez que complexantes como citrato atuam como agentes de modificação de superfície, favorecendo depósitos mais uniformes e compactos [55]. A rápida aproximação do platô de eficiência após 80 min sugere que a maior parte do cobre disponível na solução foi removida eletroquimicamente, evidenciando a viabilidade do uso do NaCit não apenas como agente de extração, mas também como solução eletrolítica para recuperação final do metal.

Para confirmar a remoção efetiva do íon metálico da solução, foi realizada voltametria cíclica antes e após a eletrodeposição, conforme ilustrado na Figura 5.11. O voltamograma revela uma atenuação expressiva nos picos redox característicos do par Cu^{2+}/Cu^{0} após o processo, com significativa diminuição das correntes de pico catódica e anódica. Essa mudança no perfil eletroquímico confirma a eficiência do processo de remoção, corroborando os dados quantitativos de % ED e evidenciando que a maior parte do cobre foi retirada da solução. A integração entre as curvas cinéticas e os sinais voltamétricos reforça o sucesso da abordagem baseada em citrato como eletrólito funcional para recuperação seletiva de cobre.

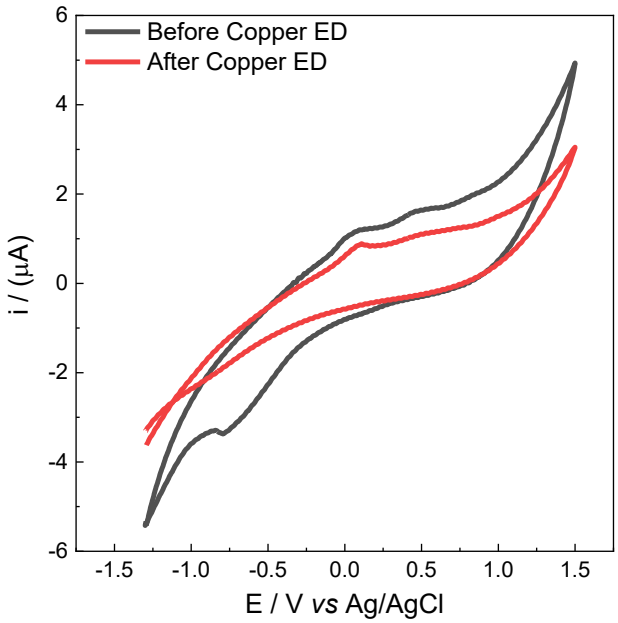


Figura 5.11. Voltamogramas cíclicos registrados em solução de citrato de sódio 0,75 mol·L^{-1} contendo íons Cu^{2+}, antes (preto) e após (vermelho) a eletrodeposição de cobre. As medidas foram realizadas em eletrodo de carbono vítreo a uma taxa de varredura de 10 mV s^{-1}.

O meio de citrato (ligante triprótico) exerce forte efeito complexante sobre Cu^{2+}, influenciando notavelmente o voltamograma. A alta concentração de citrato (0,75 M) leva à formação de complexos estáveis com Cu^{2+} em solução, diminuindo a fração de íons livres. Como consequência, a reação redox Cu^{2+}/Cu^{0} torna-se menos acessível, resultando em correntes de pico menores e em deslocamento dos potenciais de redução/oxidação para valores mais negativos (maior sobretensão necessária) [58]. Estudos de voltametria cíclica na literatura corroboram esse comportamento, por exemplo, a adição de citrato a uma solução contendo Cu^{2+} fez diminuir a intensidade dos picos redox de Cu^{2+}/Cu^{0} e deslocou o potencial de redução para valores mais negativos, devido à formação de complexos Cu-citrato que suprimem parcialmente a redução eletroquímica do Cu^{2+} [60].

Shin et al. [58] relatam um deslocamento de aproximadamente –0,3 V no potencial de redução do Cu^{2+} (de –0,2 V para –0,5 V vs Ag/AgCl) quando presentes em meio de citrato. Esse deslocamento significativo, acompanhado da diminuição da corrente de pico, evidencia que o citrato estabiliza o Cu^{2+} em solução, exigindo um potencial mais negativo para convertê-lo em Cu^{0}. Em termos eletroquímicos, o citrato promove maior polarização catódica (dificultando a redução). Fenômeno análogo é observado com outros ligantes complexantes, como, por exemplo, na presença de ácido ascórbico, as correntes de pico catódica e anódica do Cu^{2+} caem drasticamente e os potenciais se deslocam em relação ao Cu^{2+} isolado, indicando forte interação complexante entre o metal e o ligante. Assim, antes mesmo da eletrodeposição, a complexação pelo citrato já atenua os sinais voltamétricos do cobre em comparação a um meio não complexante, e essa atenuação se acentua conforme o Cu^{2+} é removido [58].

Após o processo de eletrodeposição, cujo objetivo foi remover Cu^{2+} da solução, depositando-o como Cu metálico no eletrodo o voltamograma cíclico subsequente revela mudanças claras, a corrente de pico catódica diminui acentuadamente, e os picos redox característicos do cobre tornam-se muito menos proeminentes. Essa diminuição da corrente de pico está diretamente relacionada à redução da concentração de Cu^{2+} no eletrólito após a remoção eletroquímica [52,63].

Portanto, a queda na corrente de pico após a eletrodeposição indica que a quantidade de Cu^{2+} remanescente no meio é bem menor, reduzindo o fluxo difusional de íons à superfície do eletrodo e, consequentemente, a resposta voltamétrica [54].

5.5. Conclusão

A combinação entre ácidos orgânicos fracos e solventes eutéticos hidrofóbicos constitui uma abordagem ambientalmente amigável e tecnicamente eficaz para a separação e recuperação seletiva de metais críticos como cobre e cobalto. A escolha do ES_{hof} THY:DA, aliado ao uso de ácido fórmico como eletrólito, permitiu a formação de um sistema bifásico funcional, com capacidade de modular seletivamente o ambiente eletroquímico das fases. A caracterização voltamétrica das soluções possibilitou a separação de cobalto e cobre após a extração utilizando a modulação dos potenciais de redução dos metais, indicando viabilidade para recuperação metálica direta. A aplicação de citrato de sódio como agente de extração demonstrou eficiência elevada e seletiva para o cobre, consolidando a proposta de um sistema integrado de extração e eletrodeposição. O comportamento eletroquímico confirma o sucesso da estratégia de separação eletroquímica sequencial, baseada em dois fatores fundamentais: (i) a diferença significativa entre os potenciais padrão de Cu e Co, que permite seletividade por controle de potencial, e (ii) o controle da composição da fase aquosa obtida após extração, que concentra os metais em uma matriz eletroquimicamente acessível. A importância desses resultados reside na demonstração de que o sistema bifásico ES/lixiviado de ácido fórmico pode ser integrado de forma eficiente com etapas de eletrodeposição sequencial, resultando em uma rota de separação limpa, seletiva e sustentável, com alto potencial de aplicação em recuperação de metais de resíduos eletrônicos ou baterias exauridas.

5.6. Referências

[1] A.K. Jha, M.K. Jha, A. Kumari, S.K. Sahu, V. Kumar, B.D. Pandey, Selective separation and recovery of cobalt from leach liquor of discarded Li-ion batteries using thiophosphinic extractant, Sep Purif Technol 104 (2013) 160–166. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.11.024.

[2] H. Yamada, S. Suzuki, M. Tanaka, Extraction of Cu(II) with decanoic acid into 1-octanol, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 43 (1981) 1873–1879. https://doi.org/10.1016/0022-1902(81)80401-0.

[3] M. Filiz, N.A. Sayar, A.A. Sayar, Extraction of cobalt(II) from aqueous hydrochloric acid solutions into alamine 336–m-xylene mixtures, Hydrometallurgy 81 (2006) 167–173. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.12.007.

[4] S.K. Sahu, A. Agrawal, B.D. Pandey, V. Kumar, Recovery of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction, Miner Eng 17 (2004) 949–951. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.03.009.

[5] Y.-J. Shih, S.-K. Chien, S.-R. Jhang, Y.-C. Lin, Chemical leaching, precipitation and solvent extraction for sequential separation of valuable metals in cathode material of spent lithium ion batteries, J Taiwan Inst Chem Eng 100 (2019) 151–159. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.04.017.

[6] A.A. Nayl, R.A. Elkhashab, S.M. Badawy, M.A. El-Khateeb, Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries, Arabian Journal of Chemistry 10 (2017) S3632–S3639. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.04.001.

[7] C.K. Lee, K.-I. Rhee, Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes, Hydrometallurgy 68 (2003) 5–10. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00167-6.

[8] J. de Oliveira Demarco, J. Stefanello Cadore, F. da Silveira de Oliveira, E. Hiromitsu Tanabe, D. Assumpção Bertuol, Recovery of metals from spent lithium-ion batteries using organic acids, Hydrometallurgy 190 (2019) 105169. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105169.

[9] B. Musariri, G. Akdogan, C. Dorfling, S. Bradshaw, Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium ion batteries, Miner Eng 137 (2019) 108–117. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.027.

[10] M. Cera, G.P. De Gaudenzi, S. Tedeschi, A. Muntoni, G. De Gioannis, A. Serpe, Valorisation of hard metal wastes using organic acids in an eco-friendly process, Int J Refract Metals Hard Mater (2025) 107062. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2025.107062.

[11] L. Li, J. Ge, F. Wu, R. Chen, S. Chen, B. Wu, Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant, J Hazard Mater 176 (2010) 288–293. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.026.

[12] L. Li, J.B. Dunn, X.X. Zhang, L. Gaines, R.J. Chen, F. Wu, K. Amine, Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and

environmental assessment, J Power Sources 233 (2013) 180–189. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.089.

[13] K.A.M.L. Cruz, F.R.P. Rocha, M.C. Hespanhol, Greener Route for Recovery of High-Purity Lanthanides from the Waste of Nickel Metal Hydride Battery Using a Hydrophobic Deep Eutectic Solvent, ACS Sustain Chem Eng 12 (2024) 6169–6181. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07784.

[14] U.G. Favero, N. Schaeffer, H. Passos, K.A.M.L. Cruz, D. Ananias, S. Dourdain, M.C. Hespanhol, Solvent extraction in non-ideal eutectic solvents – Application towards lanthanide separation, Sep Purif Technol 314 (2023) 123592. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123592.

[15] M. Gras, N. Papaiconomou, N. Schaeffer, E. Chainet, F. Tedjar, J.A.P. Coutinho, I. Billard, Ionic-Liquid-Based Acidic Aqueous Biphasic Systems for Simultaneous Leaching and Extraction of Metallic Ions, Angewandte Chemie 130 (2018) 1579–1582. https://doi.org/10.1002/ange.201711068.

[16] C.-M. Chang, W.-F. Kuan, Selective metal recovery from ternary lithium-ion battery cathodes via potential-controlled electrodeposition in deep eutectic solvents, Sep Purif Technol 377 (2025) 134284. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.134284.

[17] S. Gmar, L. Muhr, F. Lutin, A. Chagnes, Lithium-Ion Battery Recycling: Metal Recovery from Electrolyte and Cathode Materials by Electrodialysis, Metals (Basel) 12 (2022) 1859. https://doi.org/10.3390/met12111859.

[18] L.A. Diaz, J.S. McNally, J.R. Klaehn, N. Gao, E.J. Dufek, M. Jones, B. Adhikari, T.E. Lister, Electro-Assisted Recycling of Lithium Ion Batteries, ECS Meeting Abstracts MA2019-02 (2019) 998–998. https://doi.org/10.1149/MA2019-02/18/998.

[19] K. Kim, D. Raymond, R. Candeago, X. Su, Selective cobalt and nickel electrodeposition for lithium-ion battery recycling through integrated electrolyte and interface control, Nat Commun 12 (2021) 6554. https://doi.org/10.1038/s41467-021-26814-7.

[20] S. Arnold, J.G.A. Ruthes, C. Kim, V. Presser, Electrochemical recycling of lithium-ion batteries: Advancements and future directions, EcoMat 6 (2024). https://doi.org/10.1002/eom2.12494.

[21] C. Bizzarri, V. Conte, B. Floris, P. Galloni, Solvent effects of ionic liquids: investigation of ferrocenes as electrochemical probes, J Phys Org Chem 24 (2011) 327–334. https://doi.org/10.1002/poc.1759.

[22] A. Sharma, R. Sharma, R.C. Thakur, L. Singh, An overview of deep eutectic solvents: Alternative for organic electrolytes, aqueous systems & ionic liquids for electrochemical energy storage, Journal of Energy Chemistry 82 (2023) 592–626. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.03.039.

[23] D. Xue, C. Deng, J. Wu, H. Cheng, W. Hu, Y. Zhang, Z. Wang, C. Liu, G. Zeng, Electrodeposition and recovery of copper from simulated wastewater using alkali-modified amidoxime carbon felt coated with polyacrylonitrile, Int J Electrochem Sci 20 (2025) 100954. https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2025.100954.

[24] E.A. Fouad, Separation of copper from aqueous sulfate solutions by mixtures of Cyanex 301 and LIX® 984N, J Hazard Mater 166 (2009) 720–727. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.114.

[25] A.L. Portela, M.L. Teijelo, G.I. Lacconi, Mechanism of copper electrodeposition in the presence of picolinic acid, Electrochim Acta 51 (2006) 3261–3268. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.09.029.

[26] A.P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K.J. McKenzie, K.S. Ryder, Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride, Physical Chemistry Chemical Physics 11 (2009) 4269. https://doi.org/10.1039/b817881j.

[27] R. Selwin Joseyphus, E. Viswanathan, C. Justin Dhanaraj, J. Joseph, Dielectric properties and conductivity studies of some tetradentate cobalt(II), nickel(II), and copper(II) Schiff base complexes, J King Saud Univ Sci 24 (2012) 233–236. https://doi.org/10.1016/j.jksus.2011.03.004.

[28] M. Li, Z. Wang, R.G. Reddy, Cobalt electrodeposition using urea and choline chloride, Electrochim Acta 123 (2014) 325–331. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.052.

[29] Sigma Aldrich Chemical SDS - Accessed: 10/13/2025, (n.d.).

[30] D.O. Abranches, M.A.R. Martins, L.P. Silva, N. Schaeffer, S.P. Pinho, J.A.P. Coutinho, Phenolic hydrogen bond donors in the formation of non-ionic deep eutectic solvents: the quest for type V DES, Chemical Communications 55 (2019) 10253–10256. https://doi.org/10.1039/C9CC04846D.

[31] N. Schaeffer, J.H.F. Conceição, M.A.R. Martins, M.C. Neves, G. Pérez-Sánchez, J.R.B. Gomes, N. Papaiconomou, J.A.P. Coutinho, Non-ionic hydrophobic eutectics – versatile solvents for tailored metal separation and valorisation, Green Chemistry 22 (2020) 2810–2820. https://doi.org/10.1039/D0GC00793E.

[32] I. Wazeer, L. El blidi, M. Shafiq, A.A. Alazba, M.K. Hadj-Kali, Extraction of iron and copper from aqueous solutions using terpene-based hydrophobic deep eutectic solvents, J Mol Liq 437 (2025) 128316. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.128316.

[33] W.M. Haynes, D.R. Lide, T.J. Bruno, eds., CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2016. https://doi.org/10.1201/9781315380476.

[34] G. Kortüm, W. Vogel, K. Andrussow, Disssociation constants of organic acids in aqueous solution, Pure and Applied Chemistry 1 (1960) 187–536. https://doi.org/10.1351/pac196001020187.

[35] S. Yang, Y. Sun, C. Wang, L. Lv, M. Hu, J. Jin, H. Xie, One-step co-electrodeposition of SnBi for efficient electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid, Catal Sci Technol 13 (2023) 758–766. https://doi.org/10.1039/D2CY00859A.

[36] J.E. Jeong, J.H. Hwang, C.-Y. Lee, Effect of organic acid additives on sulfite oxidation in a calcium-based slurry, Journal of Sulfur Chemistry 46 (2025) 155–171. https://doi.org/10.1080/17415993.2024.2420794.

[37] A.P. Abbott, G. Frisch, S.J. Gurman, A.R. Hillman, J. Hartley, F. Holyoak, K.S. Ryder, Ionometallurgy: designer redox properties for metal processing, Chemical Communications 47 (2011) 10031. https://doi.org/10.1039/c1cc13616j.

[38] T. Namani, P. Walde, From Decanoate Micelles to Decanoic Acid/Dodecylbenzenesulfonate Vesicles, Langmuir 21 (2005) 6210–6219. https://doi.org/10.1021/la047028z.

[39] D.O. Wasik, S. Lasala, O. Herbinet, K. Samukov, S. Calero, T.J.H. Vlugt, Multiscale modeling of dimerization thermodynamics of formic acid, Fluid Phase Equilib 594 (2025) 114356. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2025.114356.

[40] N. Schaeffer, I.C.M. Vaz, M.S. Pinheiro, F. Olea, T. Hanada, S. Dourdain, J.A.P. Coutinho, Examining the potential of type V DESs for the solvent extraction of metal ions, Green Chemistry 27 (2025) 4438–4463. https://doi.org/10.1039/D5GC00489F.

[41] M. Sharma, P. Jarngal, N. Prakash, D. Sharma, S. Banik, T.K. Roy, Electronic structure effects on the double proton transfer reactions: a case study for substituted formic acid dimer, Chemical Physics Impact 10 (2025) 100802. https://doi.org/10.1016/j.chphi.2024.100802.

[42] X. Luo, F. Xiao, J. Chen, S. Shi, Z. He, Z. Yang, S. Sun, G. Tu, The hydrophobic deep eutectic solvent in selective co-extraction of nickel and cobalt from deep-sea polymetallic nodule leaching Solution: Efficiency and Mechanistic insights, Sep Purif Technol 372 (2025) 133425. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.133425.

[43] X. Luo, F. Xiao, Z. He, Y. Zhao, S. Shi, X. Cao, C. Yang, S. Sun, G. Tu, Ternary hydrophobic deep eutectic solvents for the selective extraction of copper from synthetic leaching solution of deep-sea polymetallic nodules: The performance and mechanism, Process Safety and Environmental Protection 198 (2025) 107152. https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.107152.

[44] M.H. Mihailov, V.Ts. Mihailova, V.A. Khalkin, A correlation between the overall stability constants of metal complexes—III, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 36 (1974) 121–125. https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80669-X.

[45] P. Linder, Formation constants for the complexes of levulinate and acetate with manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) and hydrogen ions, Talanta 30 (1983) 295–298. https://doi.org/10.1016/0039-9140(83)80069-1.

[46] B. Gómez-Nieto, E. Serna-Martín, M.J. Gismera, M.T. Sevilla, J.R. Procopio, Green dispersive liquid–liquid microextraction of copper and nickel using a dual-function hydrophobic natural deep eutectic solvent for the analysis of water samples, Green Analytical Chemistry 10 (2024) 100124. https://doi.org/10.1016/j.greeac.2024.100124.

[47] S. Roy, P. Mitra, A.K. Patra, Cu(II) complexes with square pyramidal (N2S)CuCl2 chromophore: Jahn–Teller distortion and subsequent effect on spectral and structural properties, Inorganica Chim Acta 370 (2011) 247–253. https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.01.068.

[48] H. Lang, Y. Shen, T. Rüffer, B. Walfort, Phosphane copper(I) formate complexes stabilized by formic acid and acetic acid through H···O···H bridges, Inorganica Chim Acta 361 (2008) 95–102. https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.06.028.

[49] C. Wang, Z. Zhou, X. Zhang, H. Guo, G. Boczkaj, Metal extraction using deep eutectic solvents for metal recovery and environmental remediation – A review, Sep Purif Technol 364 (2025) 132533. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132533.

[50] G. Zante, A. Braun, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, M. Boltoeva, Solvent extraction fractionation of manganese, cobalt, nickel and lithium using ionic liquids and deep eutectic solvents, Miner Eng 156 (2020) 106512. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106512.

[51] J. Bahar, Y. Lghazi, B. Youbi, M. Ait Himi, C. El Haimer, Y. Ezaier, A. Aynaou, A. Sahlaoui, I. Bimaghra, Electrochemical deposition and characterization of copper-cobalt oxide layers by electrodeposition, Journal of the Indian Chemical Society 100 (2023) 100914. https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.100914.

[52] D. Duan, J. Gao, Y. Wang, X. Zhou, S. Liu, Y. Wang, Electrodeposition of copper-cobalt bimetallic phosphide on nickel foam as an efficient catalyst for overall water splitting, Journal of Electroanalytical Chemistry 939 (2023) 117478. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117478.

[53] E.F. Rakotonarivo, C.N. Abouloula, A. Narjis, L. Nkhaili, F. Brouillette, A. Oueriagli, Optimization of the electrodeposition of the pure and cobalt doped copper oxide for solar cells and other applications, Physica B Condens Matter 609 (2021) 412783. https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412783.

[54] B. Panda, S.C. Das, R.K. Panda, Effect of added cobalt ion on electro-deposition of copper from sulfate bath using graphite and Pb–Sb anodes, Hydrometallurgy 95 (2009) 87–91. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.018.

[55] L. Burzyńska, W. Gumowska, E. Rudnik, J. Partyka, Mechanism of the anodic dissolution of Cu70–Co4–Fe14–Pb7 alloy originated from reduced copper converter slag in an ammoniacal solution, Hydrometallurgy 92 (2008) 34–41. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.01.009.

[56] A.E.M. Lars Gunnar Sillén, Stability Constants of Metal-ion Complexes, (1980).

[57] S. Shin, C. Park, C. Kim, Y. Kim, S. Park, J.-H. Lee, Cyclic voltammetry studies of copper, tin and zinc electrodeposition in a citrate complex system for CZTS solar cell application, Current Applied Physics 16 (2016) 207–210. https://doi.org/10.1016/j.cap.2015.11.017.

[58] X. Cao, L. Xu, Y. Shi, Y. Wang, X. Xue, Electrochemical behavior and electrodeposition of cobalt from choline chloride-urea deep eutectic solvent, Electrochim Acta 295 (2019) 550–557. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.163.

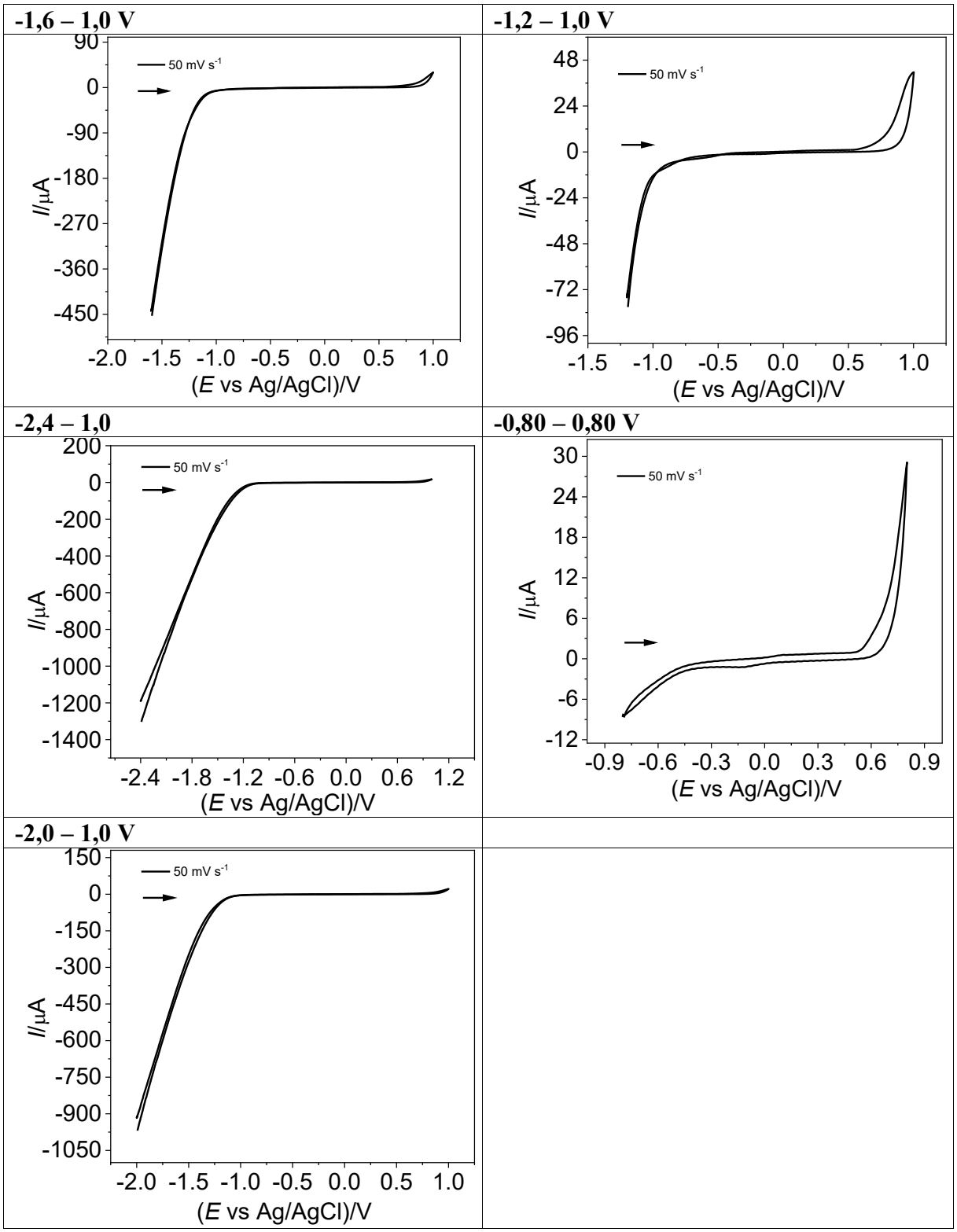
[59] S. Kim, D.J. Duquette, Effect of Chemical Composition on Adhesion of Directly Electrodeposited Copper Film on TiN, J Electrochem Soc 153 (2006) C417. https://doi.org/10.1149/1.2189971.

[60] Y. Wu, Z. Zhou, Q. Yao, J. Wang, Y. Tian, S. Liu, C. Wang, Electrodeposition nanoarchitectonics of nickel cobalt phosphide films from methyltriphenylphosphonium bromide-ethylene glycol deep eutectic solvent for hydrogen evolution reaction, J Alloys Compd 942 (2023) 169070. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169070.

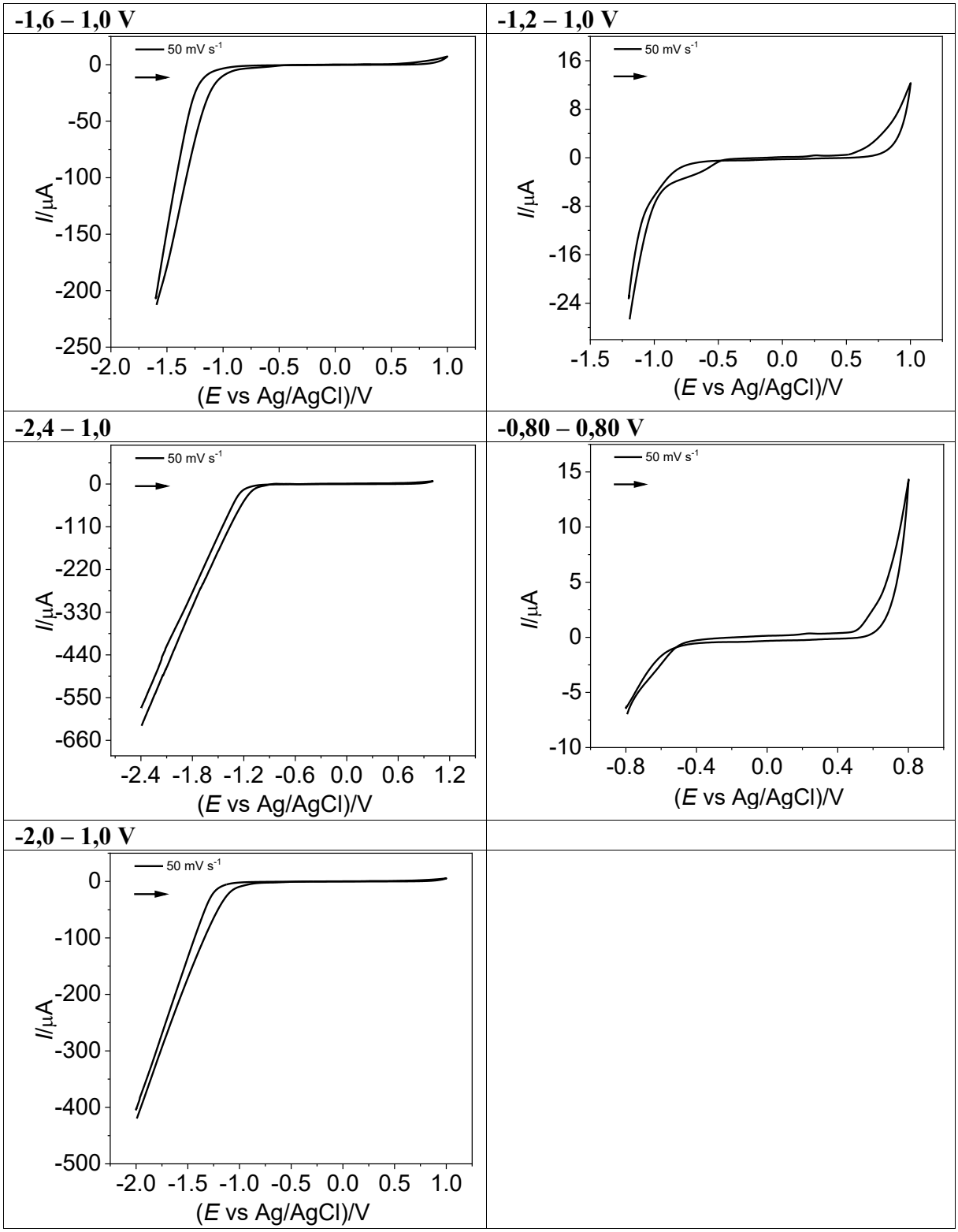
[61] P. Altimari, P.G. Schiavi, A. Rubino, F. Pagnanelli, Electrodeposition of cobalt nanoparticles: An analysis of the mechanisms behind the deviation from three-dimensional diffusion-control, Journal of Electroanalytical Chemistry 851 (2019) 113413. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113413.

[62] A. Sorgho, E.A. Mernissi Cherigui, M. Bougouma, F.K. Aldibaja, B. Nisol, F. Reniers, C. Buess-Herman, T. Doneux, Electrochemical formation and stability of copper selenide thin films in the choline chloride-urea deep eutectic solvent at gold electrode, Electrochim Acta 424 (2022) 140676. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140676.

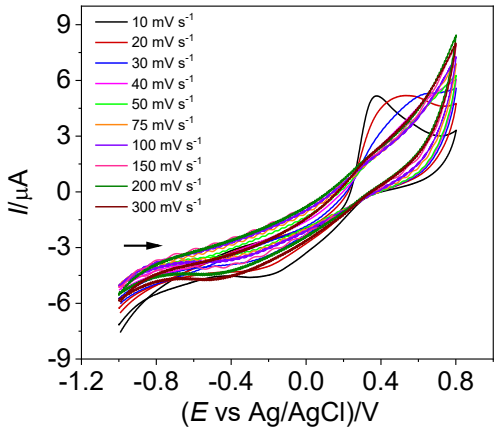
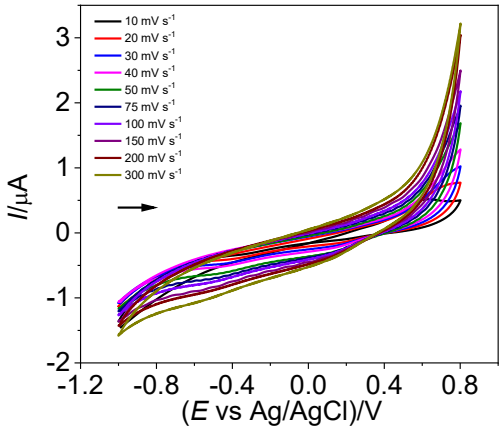
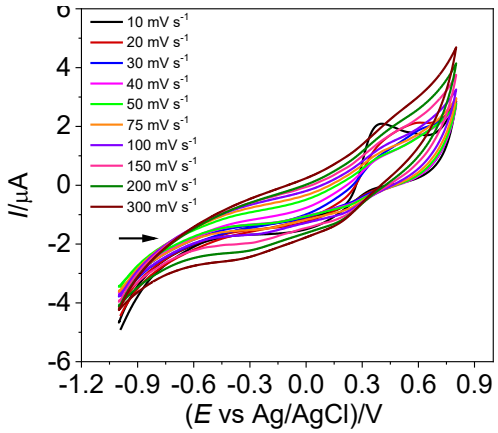
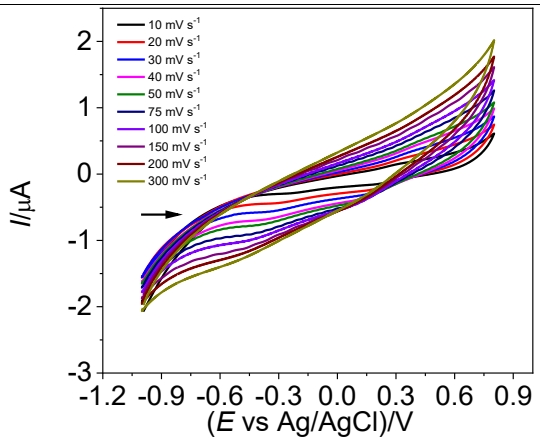
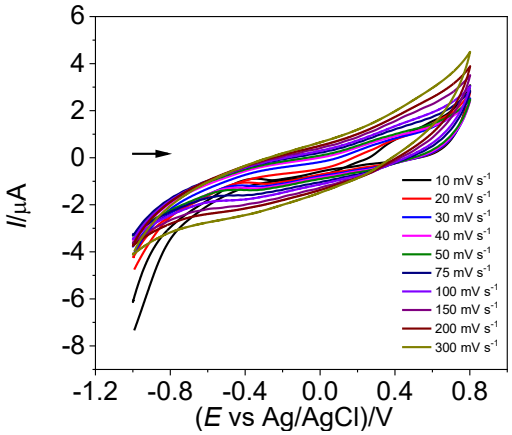
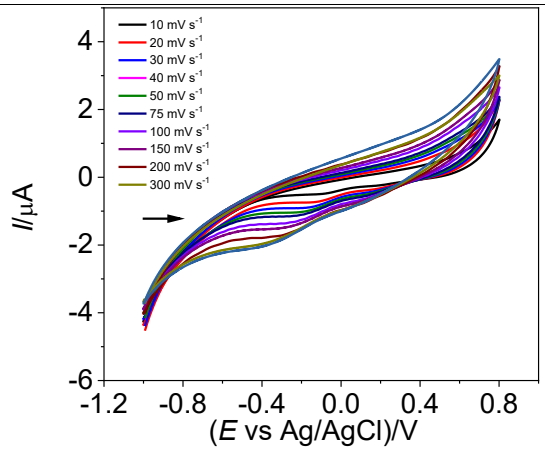
5.7. Anexo

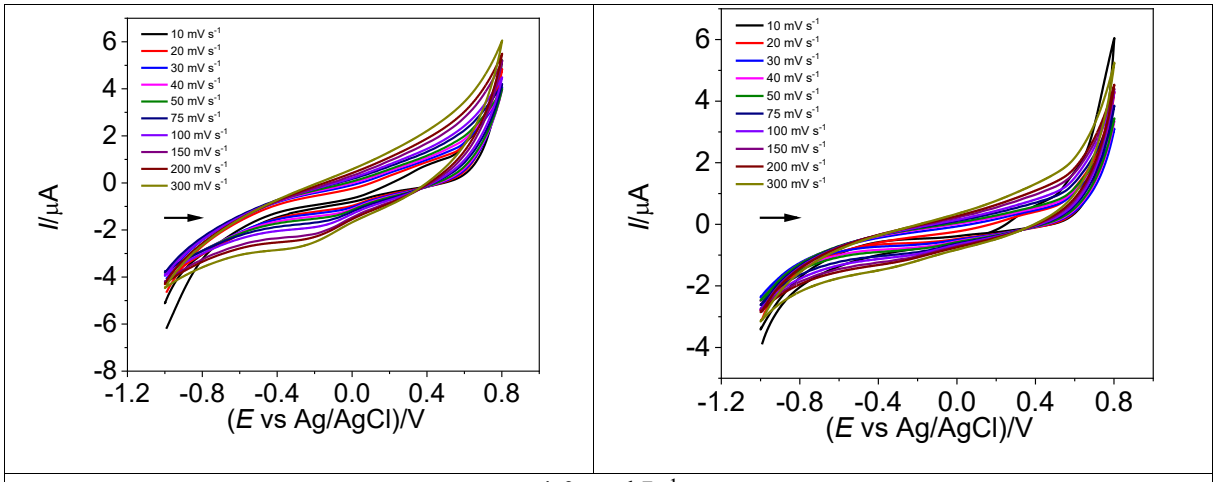


Anexo I. Influência da janela de potencial do ácido fórmico 0,50 mol L^{-1}.



Anexo II. Influência da janela de potencial do ácido acético 0,50 mol L^{-1}.

Ácido Fórmico	Ácido Acético
	
0,50 mol L^{-1}	
	
1,0 mol L^{-1}	
	
2,0 mol L^{-1}	



Anexo III. Influência da velocidade de varredura para o $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,001 M em diferentes concentrações de ácido fórmico e ácido acético.

6. Conclusão Geral

O presente estudo demonstra a notável eficácia e versatilidade dos ES_{hif}, bem como a inovação da hidrometalurgia verde, como rotas tecnológicas promissoras para a recuperação de metais estratégicos, tanto de minérios quanto de resíduos complexos, como LIBs. Em sistemas de fontes primárias, o ES_{hif} ChCl:MSA provou ser um agente lixiviante e eletrolítico. A lixiviação de cobre de minério com o ES_{hif} 1ChCl:2MSA com 30% H_2O atingiu uma alta eficiência (75% em 180 min), com cinética controlada pela difusão do líquido sobre a partícula sólida. O mesmo ES_{hif} foi subsequentemente utilizado como solução eletrolítica, permitindo a recuperação eletroquímica de 99% de cobre metálico com 100% de pureza em apenas 30 minutos, com o processo cineticamente comandado por difusão e com a notável vantagem da reutilização do solvente por pelo menos três ciclos no processo integrado de lixiviação e eletrodeposição. Para a valorização de resíduos de LIBs, a estratégia de ES_{hif} / ES_{hof} se destacou pela seletividade e sustentabilidade. O ES_{hif} (MSA:ChCl) atingiu eficiências de lixiviação de 91% para cobalto em apenas 60 minutos, também regidas pelo controle de difusão. A etapa subsequente de separação utilizou um ES_{hof} à base de TOPO:DA, que demonstrou alta seletividade para cobalto e estabilidade mantida, garantindo eficiências de extração superiores a 75% ao longo de quatro ciclos consecutivos de extração-regeneração, reforçando a aplicabilidade dos ES_{hof} na extração líquido-líquido multimetálica. Em paralelo, foi validada uma rota de lixiviação ecológica de alto impacto ao utilizar ácido fórmico e o próprio ânodo de cobre metálico do resíduo de LIBs como agente redutor sacrificial. Essa abordagem elimina a necessidade de reagentes perigosos e custosos, como o H_2O_2, e alcançou extrações de Co, Ni e Mn em torno de 90%. O sucesso dessa rota, técnica e ambientalmente superior, é atestado por um alto índice de desejabilidade (0,92) e pelo fornecimento de parâmetros cinéticos confiáveis (energias de ativação na faixa de $20-48\ kJ\cdot mol^{-1}$) essenciais para o design de reatores industriais e a implementação na economia circular. A integração de ES_{hof} (THY:DA) com a lixiviação por ácido fórmico e eletrodeposição sequencial se estabeleceu como uma estratégia limpa e eficaz para a separação fina e purificação. A modulação dos potenciais de redução dos metais permitiu a separação eletroquímica sequencial de cobre e cobalto, mesmo em matrizes complexas, resultando em uma rota de separação altamente seletiva e sustentável.