



Estudo eletroquímico e recuperação de metais (cobre e cobalto) a partir de soluções aquosas de formiatos e solvente eutético profundo hidrofóbico composto por ácido decanóico e timol

Anelise Andrade Machado¹ (G)*, Ueslei Giori Favero¹ (PG), Renê Chagas da Silva² (PQ), Maria do Carmo Hespanhol¹ (PQ), Tiago Almeida Silva¹ (PQ)

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, Minas Gerais, Brasil, CEP 36570-900.

² Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, Minas Gerais, Brasil, CEP 36570-000

*e-mail: anelise.machado@ufv.br

RESUMO

Uma nova metodologia sustentável para recuperação de cobre e cobalto de resíduos foi desenvolvida neste trabalho, integrando solventes eutéticos profundos (DESSs) e técnicas eletroquímicas. DES hidrofóbico (timol/ácido decanóico) foi aplicado em sistemas bifásicos com formiatos de Co(II) e Cu(II). O ácido fórmico apresentou desempenho superior ao ácido acético como eletrólito, verificado por estudos de voltametria cíclica com sonda redox. A separação de Cu^{2+} e Co^{2+} por extração líquido-líquido foi conseguida, sendo que os íons Cu^{2+} foram preferencialmente transferidos para a fase DES (eficiência 50,9%), enquanto Co^{2+} permaneceu na fase aquosa (eficiência 29,2%). O comportamento voltamétrico de ambos os metais após extração foi investigado, sendo verificados picos anódicos/catódicos característicos de cada sistema redox. Conclui-se que a abordagem é viável para mineração urbana, embora otimizações sejam necessárias para aumentar eficiência e seletividade, especialmente para cobre.

Palavras-chave: Solventes eutéticos profundos, Recuperação de metais críticos, Mineração urbana, Extração seletiva, Voltametria cíclica.

Introdução

Os metais críticos desempenham papel fundamental em tecnologias modernas, como eletrônicos, veículos elétricos, energias renováveis e iluminação eficiente. Com o crescimento exponencial da demanda por essas tecnologias, torna-se essencial buscar soluções para a recuperação desses metais a partir de resíduos eletrônicos, visando garantir o abastecimento, evitar a escassez e promover a sustentabilidade e a economia circular, minimizando impactos ambientais e o desperdício (1). Solventes eutéticos profundos (DESSs, do inglês “Deep Eutectic Solvents”) destacam-se como alternativa promissora devido à sua biodegradabilidade, baixa toxicidade, reduzida volatilidade, estabilidade térmica, facilidade de preparo e baixo custo (2). O uso de DESSs em processos de extração e lixiviação de metais críticos é inovadora, especialmente quando comparado aos solventes convencionais, que frequentemente apresentam riscos à saúde, ao meio ambiente e à integridade de equipamentos industriais (3). Nesse contexto, métodos eletroquímicos, especialmente as técnicas voltamétricas, oferecem alta sensibilidade, baixo custo e execução rápida, sendo ferramentas valiosas para investigar propriedades dos sistemas desenvolvidos e processos redox envolvidos. A voltametria cíclica, em particular, destaca-se por fornecer informações termodinâmicas e cinéticas essenciais de forma ágil e precisa (4). A integração do uso de DESSs com análises eletroquímicas potencializa a recuperação sustentável de metais críticos e impulsiona avanços tecnológicos, promovendo soluções inovadoras e ambientalmente responsáveis para a mineração urbana. Neste trabalho, buscou-se desenvolver metodologias para a dissolução e recuperação eletroquímica de cobre e cobalto a partir de soluções aquosas de formiatos, integrando DESSs e técnicas voltamétricas, visando promover práticas inovadoras e ambientalmente responsáveis na mineração urbana.

Experimental

Preparo de soluções

Soluções aquosas de ácido acético ($\text{HAc} - 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$) e ácido fórmico ($\text{HFor} - 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$) foram preparadas com água ultrapura (Millipore-Milli-Q, resistividade $> 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Para o DES hidrofóbico, empregou-se Timol e Ácido Decanóico com fração molar 0,50, aquecidos a 50°C por 1 hora e armazenados em frascos apropriados. As soluções de formiatos de cobre(II) (CuFor) e cobalto(II) (CoFor) foram preparadas pela dissolução de 0,1 g do metal em 2,5 mL de ácido fórmico $0,50 \text{ mol kg}^{-1}$, com adição de 200 μL de peróxido de hidrogênio (30%). As concentrações finais foram $4,11 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ para o formiato de cobalto(II) e $2,52 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ para o formiato de cobre(II).

Preparo do sistema bifásico

Para o sistema bifásico, misturaram-se massas iguais (5,0 g) das soluções de formiato e do DES, agitando-se por 2 minutos em vórtex e centrifugando a 10.000 rpm por 20 minutos. Foram preparados três sistemas: formiato de cobre(II) + DES (WPA-Cu), formiato de cobalto(II) + DES (WPA-Co) e mistura 1:1 dos dois formiatos + DES (WPA-Cu/Co).

Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em célula de três eletrodos. A voltametria cíclica foi conduzida com potenciostato/galvanostato PGSTAT128N (Metrohm) controlado pelo software Nova 2.1.5. Para avaliação dos eletrólitos, soluções de HAc e HFor foram testadas com ferricianeto de potássio ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$) como sonda redox, usando velocidades de varredura de 10 a 300 mV s^{-1} .



e janela de potencial entre -2,4 V e 1,0 V, em temperatura ambiente e triplicata. As WPAs (do inglês, “*Water Phase Acid*”) foram analisadas por voltametria cíclica nas velocidades de 10 e 50 mV s^{-1} , com janela de potencial entre -1,2 V e 1,4 V, para caracterizar seu comportamento eletroquímico como eletrólitos suporte, também em temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

Análise eletroquímica dos ácidos acético e fórmico

Hfor e HAc ($0,1 \text{ mol kg}^{-1}$) foram avaliados eletroquimicamente como eletrólitos suporte, empregando ferricianeto de potássio como sonda redox. Ambos apresentaram picos anódicos e catódicos indicativos de processos reversíveis, com correntes de pico crescentes e relação linear entre I_{pa}/I_{pc} e $v^{1/2}$, sugerindo transporte de massa difusional. Após extração líquido-líquido com DES, a reversibilidade diminuiu, especialmente para o HAc, enquanto o HFor manteve picos mais definidos e maior reversibilidade. Parâmetros eletroquímicos confirmaram que o HFor é mais adequado como eletrólito suporte, apresentando I_{pa}/I_{pc} de $0,95 \pm 0,07$ e ΔE_p de $68,36 \pm 6,46 \text{ mV}$, em comparação ao HAc com I_{pa}/I_{pc} de $0,90 \pm 0,05$ e ΔE_p de $74,05 \pm 6,14 \text{ mV}$; após extração, a fase de HFor manteve melhor reversibilidade ($I_{pa}/I_{pc} = 1,70 \pm 0,70$; $\Delta E_p = 482,58 \pm 69,07 \text{ mV}$) que a fase de HAc ($I_{pa}/I_{pc} = 2,99 \pm 2,58$; $\Delta E_p = 535,48 \pm 263,19 \text{ mV}$), evidenciando sua maior estabilidade eletroquímica. Essa maior reversibilidade deve-se à sua maior constante de dissociação, menor massa molecular e maior hidrofobicidade, que favorecem a estabilidade do sistema. Já o HAc, por ter maior afinidade com o DES hidrofóbico, apresentou impacto negativo na reversibilidade dos processos redox, evidenciando a importância das características moleculares dos eletrólitos no desempenho eletroquímico.

Extração líquido-líquido com DES hidrofóbico

Foi avaliada qualitativamente a seletividade do sistema bifásico composto por fases aquosas com CoFor e CuFor e uma fase orgânica de DES hidrofóbico. Na extração do Co^{2+} , a fase aquosa manteve a coloração rosa, enquanto a fase orgânica permaneceu incolor, indicando maior afinidade do cobalto pela fase aquosa. Para Cu^{2+} , a fase orgânica adquiriu coloração azul intensa, evidenciando extração preferencial pelo DES, embora parte dos íons permanecesse na fase aquosa. Na mistura dos dois formiatos, a extração do Cu^{2+} foi quase instantânea, com a fase orgânica apresentando cor azul intensa e a fase aquosa lilás clara, resultado da combinação das cores azul e rosa. Esses resultados mostram o potencial do sistema para extração preferencial do cobre.

Propriedades eletroquímicas das fases aquosas com formiatos

Com o eletrólito já definido (Hfor) foram realizados

experimentos de voltametria cíclica para determinar os potenciais redox e analisar as dinâmicas das soluções CuFor, CoFor e suas misturas. Nas voltametrias individuais, ambos os íons apresentaram transferência eletrônica em etapa única. Para o CoFor, observou-se pico anódico em $-20,75 \text{ mV}$ e queda da corrente em potenciais negativos, indicando limitações no transporte de carga e possível decomposição do eletrólito. Já o CuFor exibiu picos anódico ($858,15 \text{ mV}$) e catódico ($-477,29 \text{ mV}$) bem definidos, caracterizando processo reversível. Após extração líquido-líquido com DES, houve redução na corrente de pico anódico para ambos os metais: de $1,34 \times 10^3 \mu\text{A}$ para $9,49 \times 10^2 \mu\text{A}$ para o cobalto (eficiência de extração 29,2%) e de $2,24 \times 10^3 \mu\text{A}$ para $1,10 \times 10^3 \mu\text{A}$ para o cobre (eficiência 50,9%). Na mistura dos formiatos, os voltamogramas apresentaram dois picos anódicos e um catódico correspondentes aos processos redox dos íons Co^{2+} e Cu^{2+} , confirmando que o DES não afetou negativamente as características eletroquímicas.

Conclusões

O ácido fórmico apresentou desempenho eletroquímico superior ao ácido acético, confirmando sua adequação como eletrólito suporte. Além disso, a dissolução de cobalto e cobre metálicos em ácido fórmico resultou em soluções homogêneas de CuFor e CoFor com concentrações médias de $4,11 \times 10^{-2}$ e $2,52 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$, respectivamente. A extração líquido-líquido com DES composto por timol e ácido decanóico mostrou-se eficiente para separar seletivamente os íons Co^{2+} e Cu^{2+} , mantendo o cobalto principalmente na fase aquosa, enquanto parte do cobre foi transferida para a fase DES. A presença dos íons nas fases aquosas após extração foi confirmada por voltametria cíclica, indicando a necessidade de otimizações. As eficiências obtidas, de 29,2% para cobalto e 50,9% para cobre, demonstram o potencial da metodologia. Dessa forma, o método é viável para a recuperação de metais e tratamento de resíduos, e as próximas etapas devem focar na otimização da extração do cobre, na quantificação dos íons em cada fase, na reavaliação eletroquímica e na eletrodeposição dos metais.

Agradecimentos

Agradecemos a FAPEMIG (RED-00161-23, APQ-03572-23 e APQ-01134-23) e o CNPq (407799/2022-2) pelo apoio financeiro.

Referências

1. T. E. Graedel; G. Gunn; L. T. Espinoza. *Sable in Critical Metals Handbook*, G. Gunn, Ed.; John Wiley & Sons, Ltd, United Kingdom, **2014**. cap. 1, p. 1-19.
2. B. B. Hansen et al. *Chemical Reviews*, **2020**, 121, 1232-1285.
3. Z. Yuan et al. *Green Chemistry*, **2022**, 24, 1895-1929.
4. W. Pacheco et al. *Revista Virtual de Química*, **2013**, 5.