



Efeito de Triton X-100 na recuperação eletrolítica de cobre a partir de resíduos gerados em aulas de Química Geral Prática

Pedro Gonçalves de Andrade Júnior¹, Guilherme Antonio Finazzi²

¹Colegiado de Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF) – Juazeiro, BA – Brasil

²Suporte Técnico aos Laboratórios – Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF) – Juazeiro, BA – Brasil

pedrotmjr@gmail.com, guilherme.finazzi@univasf.edu.br

Resumo. Neste trabalho, objetivou-se recuperar íons metálicos a partir de resíduos laboratoriais de aulas de Química Geral Prática. Inicialmente, foi confeccionado um eletrodo de dióxido de chumbo a partir de eletrodeposição de resíduo contendo nitrato de chumbo. Este eletrodo atuou como anodo em célula eletrolítica empregada na eletrodeposição de cobre a partir de resíduos de sais de cobre gerados em aulas práticas de Química. A análise gravimétrica revelou que o teor de cobre nesses resíduos está na faixa de 27% a 45%, característico dos compostos cloreto de cobre(II) e sulfato de tetra-amin-cobre(II). Pôde-se perceber que a recuperação eletrolítica de cobre proporcionou depósitos de boa qualidade e boa aderência ao substrato quando obtidos galvanostaticamente a partir de banhos contendo ácido acético ou vinagre em densidade de corrente de 2,0 mA/cm², o que é atraente do ponto de vista da sustentabilidade. Também foram obtidos depósitos de boa qualidade quando produzidos em densidade de carga 0,85 C/cm². Porém, os filmes obtidos em densidade de carga 4,5 C/cm² na presença de acetato de sódio e/ou de Triton X-100 no banho não se mostraram aderentes provavelmente devido à influência do aditivo e/ou à deposição massiva de cobre. Dessa forma, não são recomendados no uso como revestimento, mas apresentam aplicabilidade na forma de pó.

Abstract. In this work, the main objective was the recover of metallic ions from laboratory waste generated at Practical General Chemistry classes. Initially, a lead dioxide electrode was obtained from electrodeposition of waste solution containing lead nitrate. This electrode was the anode at an electrolytic cell used for the electrodeposition of copper from waste containing copper salts generated in practical Chemistry classes. Gravimetric analysis revealed that the copper content at these residues was in the range of 27% to 45%, characteristic of the compounds copper(II) chloride and tetra-amine-copper(II) sulfate. The electrolytic recovery of copper provided good quality deposits with good adherence on the substrate when obtained galvanostatically from baths containing acetic acid or vinegar at a current density of 2,0 mA/cm², which is attractive from a sustainability perspective. Good quality deposits were also obtained when produced at a charge density of 0,85 C/cm². However, the films obtained at a charge density of 4,5 C/cm² in the presence of sodium acetate and/or Triton X-100 in the bath have shown no adherence to the substrate, probably due to the influence of the additive and/or to massive deposition



of copper. Therefore, these deposits are not recommended for coating use, but they can show good application when in powder form.

1. Introdução

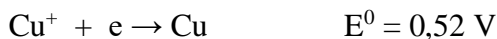
Para promover a preservação do meio ambiente, é importante que toda atividade humana seja sustentável, ou seja, que objetive a minimização da produção de materiais, a maximização do seu reuso e o mínimo descarte de resíduos possível. Dentro deste contexto, o tratamento de resíduos de Laboratórios de Química ganha papel fundamental: por meio dele, é possível reusar e reciclar os resíduos [JARDIM, 1998] devido ao conjunto de procedimentos adotados [ALBERGUINI *et al.*, 2003].

No Laboratório de Química Geral da Univasf – campus Juazeiro, são gerados resíduos das mais diversas práticas experimentais em aula, por exemplo, sais de cobre (principalmente sulfato de tetra-amin-cobre(II) e cloreto de cobre(II)) e de chumbo (resíduos de nitrato e iodeto de chumbo(II)). Sais de cobre têm característica algicida, o que lhes confere toxicidade para o descarte no meio ambiente; cloreto de cobre(II) é indesejável na utilização de limpeza de piscinas, por conferir coloração esverdeada à água, mascarando seu aspecto; sais de chumbo são comprovadamente tóxicos, visto que o chumbo pode se acumular nos organismos vivos, podendo afetar severamente funções cerebrais, sangue, rins, sistemas digestivo e reprodutor, podendo causar também mutações genéticas. Considerando a toxicidade dos compostos de cobre e de chumbo, é importante realizar o tratamento destes resíduos. A forma mais simples e comum de tratamento envolve a precipitação destes metais na forma de hidróxidos [PAIM *et al.*, 2002].

De acordo com as Resoluções CONAMA 357/2005, 420/2009 e 430/2011 [BRASIL, 2005; BRASIL, 2009; BRASIL, 2011], para a correta disposição de resíduos no meio ambiente, é necessário obedecer aos limites máximos estabelecidos em padrão de emissão, além de obedecer aos limites de concentração da espécie química em mananciais. A Legislação Brasileira estabelece que, no caso do cobre, o maior valor permitido em águas superficiais é $0,009 \text{ mg.L}^{-1}$ e, no caso do chumbo, é $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ (para água doce classe 1).

Assim, um sistema de recuperação eletroquímica desses metais é interessante, porque além de promover a diminuição da concentração de íons metálicos da solução, pode propiciar a produção de depósitos metálicos de boa qualidade, pois os filmes metálicos obtidos eletroquimicamente são mais resistentes, mais aderentes, mais brilhantes, menos porosos e mais resistentes à corrosão do que os depósitos obtidos por metalurgia [LOWENHEIM, 2010]. Para realizar a eletrodeposição metálica, são utilizados banhos contendo agentes complexantes e/ou aditivos que estabilizam o banho e permitem a obtenção de eletrodepósitos mais nivelados, como por exemplo, ferrocianeto de potássio e 2,2-dipiridina [LOU *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2021]. Dentre os diversos tipos de aditivos utilizados, os surfactantes são interessantes, por promover a diminuição da tensão superficial da água, facilitando a chegada do íon metálico (transporte de massa) à superfície do eletrodo [LOWENHEIM, 2010].

Devido à aplicabilidade do cobre no setor eletroeletrônico e em função da facilidade de se obterem altos rendimentos de eletrodeposição, a recuperação eletrolítica deste metal a partir de resíduos de placas impressas [FATHIMA *et al.*, 2022; HAO *et al.*, 2023; XIA *et al.*, 2023], dentre outros segmentos [FINAZZI *et al.*, 2015; HUYEN *et al.*, 2016; KULEYIN *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021; LUCHCÍŃSKA *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2022; REIG *et al.*, 2023] é prática que vem sendo adotada recentemente. Verificando-se que os potenciais-padrão de redução de seus respectivos íons, conforme se pode observar abaixo,



indicam a tendência deste metal a se depositar preferencialmente à ocorrência da reação de desprendimento de hidrogênio ($E^0 = 0,00 \text{ V}$), pode-se inferir é possível maximizar o aproveitamento da corrente elétrica aplicada na redução de cobre em meio aquoso, sem a ocorrência massiva de reações paralelas.

Porém, em solução amoniacal, há a formação de complexo tetra-amin-cobre(II), o que provoca diminuição da concentração de íons cobre(II) livres, além de diminuir o valor do potencial elétrico necessário para deposição:



Como consequência, a eletrodeposição do metal necessita de aplicação de maior potencial elétrico no sistema, e pode ser mais facilmente acompanhada de reações paralelas.

Outros fatores também podem limitar a eletrodeposição de cobre: caso a solução apresente valores de $\text{pH} > 7$, devido à precipitação de hidróxido de cobre(II); ou na presença de íons cloreto, em alta concentração de cobre, devido à precipitação de $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$ [NILA & GONZÁLEZ, 1997]. Em ambos os casos, a limitação existe devido à diminuição drástica da quantidade de íons cobre em solução. Por outro lado, a complexação de íons cobre(II) favorece a obtenção de filmes nivelados, e a eficiência de eletrodeposição é maior em meio contendo íons cloreto do que em meio contendo sulfato ou carbonato [SUN *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2017; GRUJICIC & PESIC, 2005; RAMOS *et al.*, 2001; HACCURIA *et al.*, 2017; OISHI *et al.*, 2007; RAHIMI *et al.*,

2017; DOCHE *et al.*, 2017]. Também, nesse caso, é possível obter depósitos de cobre com pureza de 99,56%, os quais apresentam tamanho dos grãos que aumenta com o aumento da temperatura [HACCURIA *et al.*, 2017].

O uso de surfactantes também favorece a obtenção de filmes nivelados. Um exemplo é a recuperação eletroquímica de cobre de solução aquosa contendo surfactantes DTPA e C_{12} -DTPA [EIVAZIHOLLAGH *et al.*, 2018]. Os autores verificaram que o processo de deposição é mais intenso em $\text{pH}=12$, que deve ser controlado por mecanismo de transferência de elétrons, e que, em meio contendo C_{12} -DTPA, a porcentagem de recuperação de cobre é maior do que com DTPA.

Para o aproveitamento destas potencialidades do cobre, foi realizada a deposição deste metal a partir de resíduos de aulas de Química Geral Prática. Esta ação visou não somente a obtenção de depósitos de cobre de qualidade, como também diminuir a toxicidade do resíduo contendo cobre, de modo que possa ser descartado convenientemente no meio ambiente.

Em relação ao tratamento de resíduo contendo chumbo, optou-se por depositá-lo na forma de dióxido de chumbo para ser empregado como anodo na deposição de cobre. O dióxido de chumbo é um composto químico empregado na indústria de baterias e na construção civil. Possui grande resistência à corrosão, inclusive ao ataque de ácidos. Por esta razão, é um composto que atua de forma excelente como anodo em células eletroquímicas: não reage em meio oxidante e os depósitos formados sobre grafite são aderentes, podendo ser empregados como sensores de íons chumbo(II). Assim, demonstra-se útil em diversos processos eletrolíticos. E para realizar a eletrodeposição de dióxido de chumbo, existem métodos bem definidos [CAPELATO & CASSIANO, 1998; HE *et al.*, 2016 a, b; BURAZER *et al.*, 2016].



O dióxido de chumbo também tem sido muito empregado no tratamento de resíduos orgânicos, como, por exemplo, corante reativo Laranja 16 [ANDRADE *et al.*, 2009], perfluorooctano sulfonatos [ZHUO *et al.*, 2016], fenol [ZHANG *et al.*, 2015], preto de remazol [PEREIRA, 2016], amarelo de alizarina G, ácido violeta de alizarina N [EL-SHARKAWY, 2014], rodamina B [YAO *et al.*, 2016], resíduos de petróleo [GARGOURI *et al.*, 2014], antibiótico enrofloxacin [WANG *et al.*, 2017]. Além disso, a oxidação de amônia sobre PbO_2 foi evidenciada em potencial de 1,00 V (referência Hg/HgO), indicando que a amônia do banho de cobre proposto também pode sofrer o tratamento eletroquímico [SHIH *et al.*, 2017]. O eletrodo de dióxido de chumbo não se decompõe, mesmo em altos valores de potencial elétrico, o que é interessante do ponto de vista sanitário.

Com base no exposto, a eletrodeposição de cobre e de dióxido de chumbo é interessante, tanto para recuperar esses metais, como para diminuir a toxicidade dos resíduos e proporcionar a produção de materiais de alta qualidade. Por isso, previamente à deposição de cobre, buscou-se confeccionar um eletrodo de dióxido de chumbo a partir de resíduo contendo nitrato de chumbo, o que propiciou a vantagem adicional de promover o tratamento de resíduos de nitrato de chumbo.

Neste trabalho, foi realizada a eletrodeposição de cobre e dióxido de chumbo a partir de resíduos de cobre (sulfato tetra-amin cúprico, cloreto de cobre(II)) e de nitrato de chumbo, gerados nas aulas de Química Geral Prática da Univasf. Também, foi estudada a influência que um surfactante realiza no processo de deposição de cobre. O sistema proposto permite minimizar o descarte ou a acumulação do resíduo passivo, pois a eletrodeposição remove íons metálicos de solução, e também tem a potencialidade do reuso do resíduo, por possibilitar a produção de materiais de qualidade, desde que sejam observadas as condições experimentais adequadas para isso.

2. Metodologia

2.1. Eletrodeposição de dióxido de chumbo

Foi construído um eletrodo de dióxido de chumbo a partir de um conjunto composto por 3 barras de grafite, cujo preparo foi semelhante ao descrito por Capelato & Cassiano (1998). No pré-tratamento do grafite e na eletrodeposição de dióxido de chumbo, foi empregado um eletrodo de placa de cobre como contra-eletrodo.

2.2. Determinação quantitativa de cobre no resíduo

Foram realizadas determinações gravimétricas (conforme GIESBRECHT *et al.*, 1979) para determinar a concentração de cobre no resíduo a partir da reação de íons cobre em solução com hidróxido de sódio.

2.3. Experimentos de eletrodeposição de cobre

Todos os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente (25°C). Exceto quando indicado, os experimentos de eletrodeposição abaixo descritos foram conduzidos com fonte de tensão e corrente contínua Politerm HY3003E-3, tendo, como eletrodo de trabalho, uma placa de cobre; como contra-eletrodo, depósito de dióxido de chumbo sobre bastão de grafite; e como eletrodo de referência, um bastão de grafite. Os eletrodos de grafite empregados foram barras extraídas de pilhas AA, as quais foram preparadas conforme descrito por Capelato & Cassiano (1998).



2.4. Soluções de deposição de cobre

Cada solução empregada para a eletrodeposição de cobre foi preparada a 250 mL devolume total, contendo:

- 3 g de resíduo contendo cobre resultante de aulas experimentais do laboratório de Química Geral da UNIVASF;
- 2 mL de ácido acético glacial (P.A.) de marca Proquímios, ou, quando indicado, 30 mL de vinagre da marca Figueira;
- 9,365g de sulfato de potássio P.A. de marca Vetec;
- Triton X-100 de marca Dinâmica, em quantidade de 0μL; 0,2μL; 0,4μL; 0,6μL; 0,8μL; ou 1,0μL;
- 3 g de acetato de sódio P.A. de marca Isofar, quando indicado.

Optou-se por realizar adição de ácido acético nas soluções para complexar os íons cobre, de modo a promover a disponibilidade desses íons metálicos no meio, visto que o resíduo de cobre não se mostrou totalmente solúvel somente em água. Além disso, a complexação de íons cobre com acetato oriundo da dissociação do ácido acético pode promover a diminuição da velocidade da reação eletroquímica e, portanto, evitar deposição massiva de cobre, que conduziria à produção de filmes de baixa qualidade. Já a adição de acetato de sódio foi realizada para aumentar a disponibilidade de íons acetato e, portanto, a quantidade de íons cobre complexados, e a fim de que o meio estivesse tamponado, de modo a evitar a alcalinização sobre o eletrodo oriunda da reação paralela de formação de gás hidrogênio.

2.5. Determinação da densidade de corrente de deposição de estudo

Foram realizadas eletrodeposições em diferentes valores de densidade de corrente para avaliar as condições ótimas de deposição.

2.6. Voltametria cíclica

Foram realizadas voltametrias cíclicas das soluções empregando potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N, com o intuito de estudar os processos de deposição e de dissolução de cobre. Como eletrodo de trabalho, foi utilizado bastão de grafite.

2.7. Análise por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de raios-X

Foram obtidas imagens dos filmes de cobre depositado sobre grafite e foram realizadas suas análises de espectroscopia de dispersão de raios-X no microscópio eletrônico de varredura VEGA3 SB TESCAN.

3. Resultados

3.1. Determinação quantitativa de cobre no resíduo

Com base nos valores de massa de óxido de cobre obtidos, identificou-se que o teor médio de cobre no resíduo é de 27%, podendo chegar ao máximo de 45% em soluções esverdeadas. Considerando que a porcentagem em massa de cobre nos compostos sulfato de tetra-amin-cobre(II) e cloreto de cobre(II) é de 28% e 47%, respectivamente, pode-se inferir



que existe uma pequena parcela de impurezas no resíduo. Provavelmente o resíduo era composto, além de compostos de cobre, de pedaços de papel de filtro, em vista de ser visto precipitado branco na dissolução de grande parte do resíduo.








3.2. Determinação da densidade de corrente de deposição - Banhos sem acetato de sódio

Foi realizado estudo de deposição galvanostática com valores de densidade de corrente entre 2,0 e 50 mA/cm² empregando banhos sem Triton X-100. Observou-se que os depósitos obtidos com carga de 4,5 C/cm² não ‘queimaram’ somente na aplicação de densidade de corrente igual a 2,0 mA/cm² para a eletrólise. Portanto, essa foi a densidade de corrente escolhida para os estudos seguintes.

3.3. Avaliação da influência da concentração de aditivo na qualidade dos depósitos - Banhos sem acetato de sódio

Com o objetivo de verificar visualmente a qualidade dos filmes de cobre obtidos a partir das diferentes soluções, foram realizados estudos galvanostáticos a 2,0 mA/cm² e carga de 4,5 C/cm². A influência do Triton X-100 na deposição galvanostática de cobre, assim estudada, pode ser analisada na Tabela 1.

Tabela 1. Características do depósito obtido a partir de banhos contendo resíduo de cobre, em densidade de corrente de 2,0 mA/cm² e carga de 4,5C/cm²

| Triton-X na Solução | Massa média de cobre depositado(g) | Imagem | Filme |
|---------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|
| 0μL | 0,0038 |  | aderente (obtido comvinagre) |
| 0μL | 0,0211 |  | aderente (obtido comácido acético) |
| 2μL | 0,0288 |  | parcialmente aderente |
| 4μL | 0,0230 |  | parcialmente aderente |
| 6μL | 0,0300 |  | parcialmente aderente |
| 8μL | 0,0212 |  | parcialmente aderente |
| 10μL | 0,0247 |  | parcialmente aderente |

Fonte: autoria própria (2024).

Pôde-se observar na Tabela 1 que, com exceção do caso do banho contendo 10 μL de



aditivo, os depósitos obtidos apresentaram coloração típica do metal depositado, o que os torna interessantes em relação ao aspecto visual. Dentre eles, somente o filme obtido a partir do banho contendo 8 μL de aditivo apresentou-se em coloração escurecida.

Porém, com exceção somente do caso do banho sem aditivo, os depósitos obtidos não foram totalmente aderentes, o que indica que os filmes obtidos nas condições citadas não são adequados à aplicação direta como revestimento. Provavelmente a ausência de aderência total dos filmes se deve à influência do aditivo no banho e/ou à deposição massiva de cobre. Nesse contexto, a facilitação do transporte de massa dos íons à superfície do eletrodo que o aditivo promove, por ser um surfactante, extrapolou a velocidade desejada do processo cinético. Por outro lado, os depósitos assim obtidos poderiam ser reaproveitados nos casos em que se busca obter cobre na forma de pó, como já observado em literatura (Luchcińska et al., 2022).

Os filmes obtidos na ausência do aditivo mostraram-se aderentes, especialmente quando há vinagre no banho, o que é atraente do ponto de vista sustentável: além da recuperação do metal em forma mais interessante para uso como revestimento (mais atraente do ponto de vista econômico), o banho é formado com produto comercial fabricado a partir de recursos renováveis, configurando uma forma mais “verde” de recuperação do resíduo.

Analisando-se os valores de massa dos filmes, pode-se verificar que a eficiência eletroquímica foi cerca de 70% na maioria dos casos, indicando que existem processos paralelos à eletrodeposição de cobre. Embora a eficiência eletroquímica tenha se mostrado menor do que o observado em literatura (Kuleyin & Uysal, 2020; Hao et al., 2023; Huyen et al., 2016), foi maior do que 50%, obtida por Li et al. (2021). Além disso, a eletrodeposição foi mais vantajosa em termos de taxa de produção (maior produção de filmes por tempo) com bom aproveitamento do consumo de energia elétrica, o que é atraente do ponto de vista econômico de sustentabilidade.

3.4. Voltametria cíclica - Banhos sem acetato de sódio

De modo a caracterizar os processos eletroquímicos que podem ocorrer, foram realizadas voltametrias com os banhos de eletrodeposição de resíduo de cobre. A figura 1 apresenta os voltamogramas dos banhos de deposição de cobre com diferentes quantidades de Triton-X.

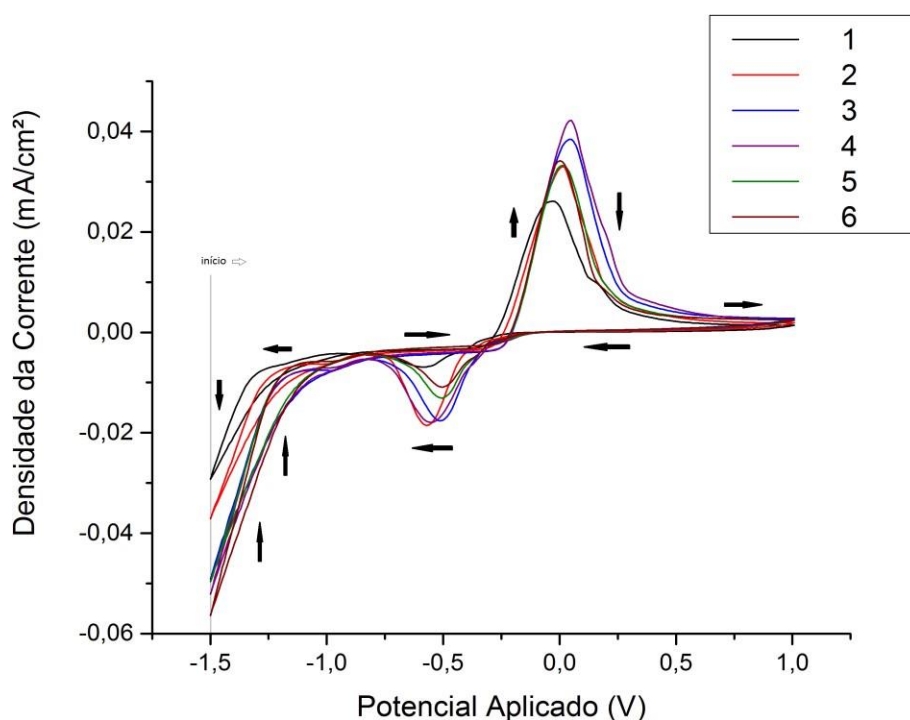


Figura 1: Voltametrias das soluções contendo resíduo de cobre e 1) 0 μ L; 2) 0,2 μ L; 3) 0,4 μ L; 4) 0,6 μ L; 5) 0,8 μ L; 6) 1,0 μ L de Triton X-100. $v=10$ mV/s.

Fonte: autoria própria (2024).

A análise dos voltamogramas permite identificar dois patamares catódicos (com densidade de corrente de pico em -0,3 V e em -0,6 V), associados à deposição unicamente de íons cobre, e um aumento de densidade de corrente a partir de -1,0 V, revelando simultaneamente a formação de gás hidrogênio por redução eletroquímica. Além disso, no ramo anódico, podem ser observados dois picos de densidade de corrente, associados à dissolução do filme de cobre formado.

Tendo em vista a ocorrência de processos paralelos à deposição de cobre a partir de -1,0 V e que, anteriormente, os filmes de cobre foram obtidos galvanostaticamente a 2,0 mA/cm², pode-se inferir que a reação de formação de gás hidrogênio participa significativamente do processo eletrolítico, dificultando a formação de depósitos metálicos de qualidade. Apesar disso, pôde ser observada a formação de cobre em pó, que possui importantes aplicações tecnológicas e didáticas, como em aulas práticas de Química.

Comparando-se os voltamogramas obtidos nas diferentes soluções, foi possível constatar que a adição de Triton X-100 até a quantidade de 0,6 μ L proporcionou um aumento na densidade de corrente em cerca de -0,6 V, e quantidades maiores do aditivo estão associadas a menores valores de densidade de corrente de pico. Além disso, em banhos com a adição de 0,4 μ L; 0,8 μ L e de 1,0 μ L de Triton X-100, há um deslocamento do potencial elétrico de pico para região menos catódica, indicando ser necessária menor energia para deposição. Provavelmente, a presença do aditivo favorece a deposição metálica devido à diminuição da tensão superficial do meio; simultaneamente, o aditivo ocupa sítios disponíveis para eletrodeposição, o que dificulta a deposição massiva. Dessa forma, infere-se que existe uma quantidade ideal de Triton X-100 – relacionada à adição de 0,4 μ L de Triton X-100 no banho – que propicia maiores densidades de corrente de deposição em condições

de menor energia para obtenção eletroquímica de filmes.

Embora a deposição maciça de cobre seja interessante do ponto de vista de economia energética, é importante salientar que maiores quantidades de Triton X-100 poderiam estar associadas à obtenção de filmes de maior qualidade, caracterizados pela eletrodeposição sob regime difusional. Nesses casos, a diminuição da densidade de corrente indica que o aditivo passa a atuar como inibidor do processo, provavelmente devido à maior interação do aditivo com a superfície do eletrodo de trabalho, dificultando o processo de eletrodeposição massivo.

3.5. Análise por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de raios-X - Banhos sem acetato de sódio

Com o objetivo de verificar a qualidade dos materiais empregados, foi realizada análise por MEV e EDX. Na figura 2, pode-se observar a imagem do grafite obtida em MEV anteriormente às deposições.

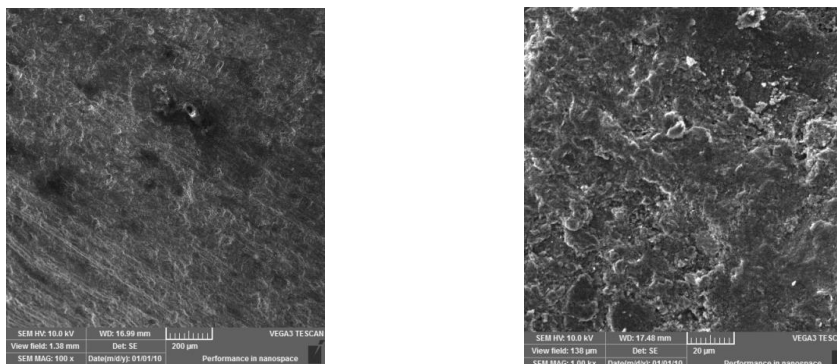


Figura 2: Micrografias de MEV de eletrodo de grafite empregado nas deposições de cobre.

Fonte: autoria própria (2024).

Eletrodepósitos de cobre foram obtidos sobre grafite para serem analisados por MEV e EDX. A figura 3 mostra as imagens obtidas em MEV dos depósitos de cobre, obtidos com densidade de carga de $0,85 \text{ C/cm}^2$.

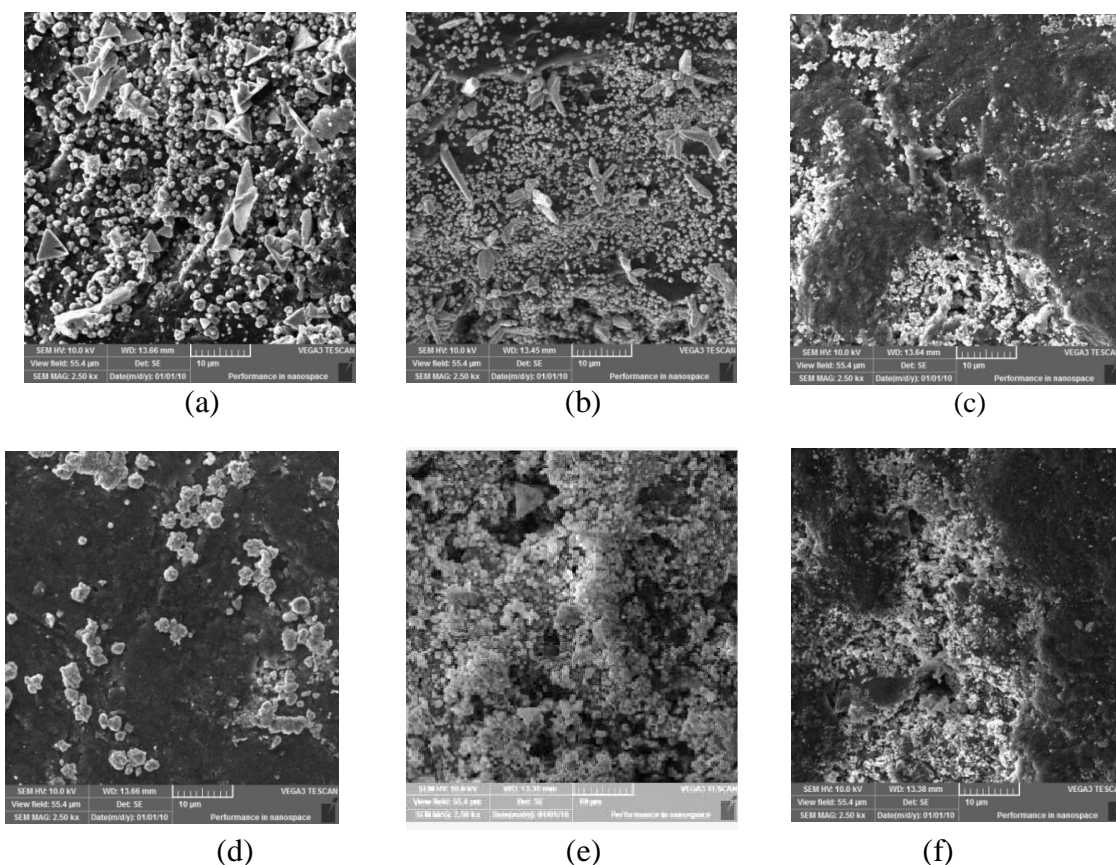


Figura 3: Micrografias de MEV de depósitos obtidos a partir de banhos contendo resíduo de cobre e (a) 0µL; (b) 0,2µL; (c) 0,4µL; (d) 0,6µL; (e) 0,8µL; (f) 1,0µL de Triton X-100, sobre grafite, com densidade de carga de 0,85 C/cm².

Fonte: autoria própria (2024).

Pode-se perceber nas imagens de MEV que os filmes são formados por cristálitos globulares e piramidais, o que é indício de boa qualidade dos depósitos. Considerando que foram obtidos em densidade de carga menor do que os filmes apresentados na Tabela 1, esses resultados indicam boa potencialidade dos banhos desenvolvidos.

Além disso, filmes obtidos a partir de banho sem aditivo ou com 0,2µL de Triton X-100 apresentam alguns dendritos, indicando que a presença do aditivo em maiores quantidades inibe a formação dessas estruturas. Embora a presença de dendritos seja indicativa de menor qualidade de filmes de revestimento, os depósitos podem ser empregados para uso de cobre na forma de pó.

As análises de espectroscopia de dispersão de raios-X dos mesmos filmes revelaram que os depósitos são formados por cobre e oxigênio. Provavelmente a presença deste último elemento está associada à incorporação do aditivo no depósito, embora possa haver precipitação de óxido de cobre sobre a superfície do eletrodo devido à formação de gás hidrogênio por redução, mesmo a baixo potencial elétrico.

3.6. Determinação da densidade de corrente de deposição - Banhos com acetato de sódio


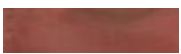




Como no caso anterior, foi observado que, a partir de estudos de deposição galvanostática com valores de densidade de corrente entre 2,0 e 50 mA/cm² empregando

banhos sem Triton X-100, os depósitos obtidos com carga de $4,5 \text{ C/cm}^2$ não ‘queimaram’ somente na aplicação de densidade de corrente igual a $2,0 \text{ mA/cm}^2$, densidade de corrente escolhida para os estudos seguintes.

3.7. Avaliação da influência da concentração de aditivo na qualidade dos depósitos - Banhos com acetato de sódio

Com o objetivo de verificar visualmente a qualidade dos filmes de cobre obtidos a partir das soluções de resíduo de cobre contendo acetato de sódio, foram realizados estudos galvanostáticos a $2,0 \text{ mA/cm}^2$ e carga de $4,5 \text{ C/cm}^2$. A influência do Triton X-100 na deposição galvanostática de cobre, assim estudada, pode ser analisada na Tabela 2.

Tabela 2: Características do depósito obtido a partir de banhos contendo resíduo de cobre e acetato de sódio, em densidade de corrente de $2,0 \text{ mA/cm}^2$ e carga de $4,5 \text{ C/cm}^2$

| Triton-X na Solução | Massa média de cobre depositado(g) | Imagem | Filme |
|---------------------|------------------------------------|--|-----------------------|
| 0 μL | 0,0241 |  | não é aderente |
| 2 μL | 0,0254 |  | parcialmente aderente |
| 4 μL | 0,0155 |  | parcialmente aderente |
| 6 μL | 0,0216 |  | parcialmente aderente |
| 8 μL | 0,0254 |  | parcialmente aderente |
| 10 μL | 0,0282 |  | parcialmente aderente |

Fonte: autoria própria (2024).

Pôde-se observar na Tabela 2 que todos os depósitos obtidos apresentaram coloração típica do metal depositado, o que os torna interessantes em relação ao aspecto visual. Porém, nenhum dos depósitos obtidos foi totalmente aderente, nem na ausência de aditivo, o que indica que os filmes não são adequados à aplicação direta como revestimento.

Como no caso anterior, provavelmente a ausência de aderência total dos filmes se deve à influência do aditivo no banho e/ou à deposição massiva de cobre, visto que o surfactante facilita o transporte de massa de tal forma a extrapolar a velocidade desejada do processo cinético. Desta forma, os depósitos poderiam ser reaproveitados nos casos em que se busca obter cobre na forma de pó.

Também como no caso anterior, pode-se verificar que a eficiência eletroquímica foi satisfatória: cerca de 70% na maioria dos casos, devido a processos paralelos à eletrodeposição de cobre.

3.8. Voltametria cíclica - Banhos com acetato de sódio

Da mesma forma que nos casos anteriores, foram realizadas voltametrias com soluções de resíduo de cobre contendo acetato de sódio, de modo a avaliar os possíveis processos eletroquímicos que podem ocorrer. A figura 4 apresenta os voltamogramas dos banhos de deposição de cobre com diferentes quantidades de Triton-X.

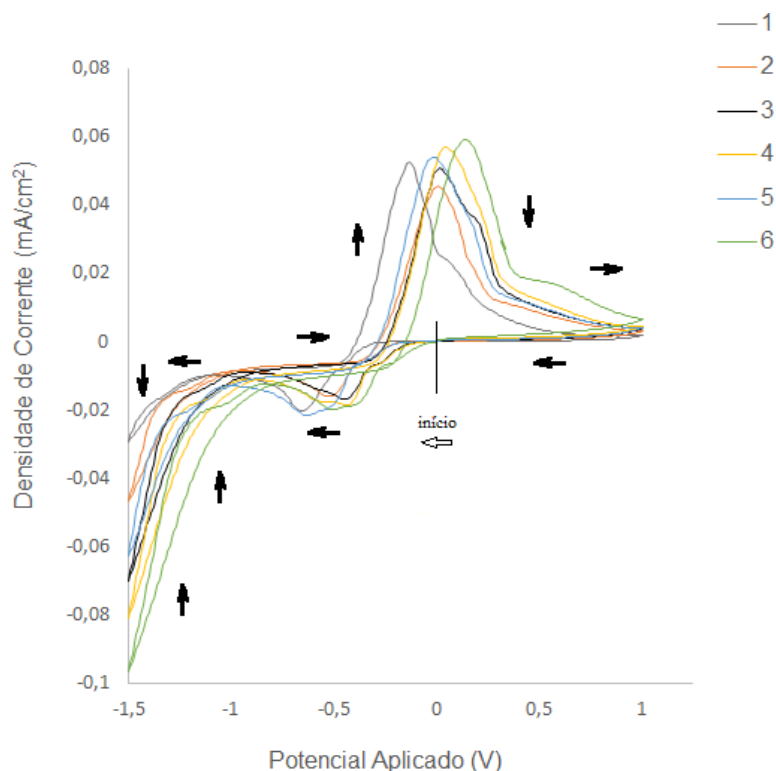


Figura 4: Voltametrias das soluções contendo resíduo de cobre, acetato de sódio e 1) 0 μ L; 2) 0,2 μ L; 3) 0,4 μ L; 4) 0,6 μ L; 5) 0,8 μ L; 6) 1,0 μ L de Triton X-100. $v=10$ mV/s.

Fonte: autoria própria (2024).

Analogamente ao caso das soluções de resíduo de cobre sem acetato de sódio, a análise dos voltamogramas da figura 4 permite identificar dois patamares catódicos (com densidade de corrente de pico na faixa de -0,3 V a -0,4 V e de -0,5 V a -0,65 V), associados à deposição unicamente de íons cobre, e um aumento de densidade de corrente a partir de -1,0 V, revelando simultaneamente a formação de gás hidrogênio por redução eletroquímica. Além disso, no ramo anódico, podem ser observados dois picos de densidade de corrente, associados à dissolução do filme de cobre formado.

Nesses casos, também, a reação de formação de gás hidrogênio afeta significativamente o processo de eletrodeposição de cobre, porque ocorre em potencial elétrico a partir de -1,0 V com densidade de corrente de 2,0 mA/cm².

Comparando-se os voltamogramas obtidos com as diferentes soluções, foi possível constatar que, com exceção do banho contendo 0,8 μ L de aditivo, o potencial elétrico de pico é deslocado para regiões cada vez menos catódicas à medida que aumenta a quantidade de Triton X-100 adicionada à solução, corroborando a hipótese anterior de que há facilitação da deposição metálica, provavelmente devido à diminuição da tensão superficial do meio. Além disso, pode-se observar que há um aumento na densidade de corrente de pico com o



aumento da quantidade do aditivo de 0,2 μ L a 0,8 μ L, o que reforça a hipótese de que o Triton X-100 favorece a deposição metálica. Somente com a adição de 1,0 μ L de Triton X-100 é que se verifica menor densidade de corrente de deposição com o aumento da concentração do aditivo.

Com a análise desses resultados, pode-se concluir que, na presença de acetato de sódio, o aditivo favorece a deposição de cobre. Provavelmente, esse fato pode ser explicado pelo aumento da condutividade elétrica da solução com a adição de acetato de sódio; e/ou pela interação de íons cobre com o aditivo na ausência de acetato de sódio, que dificulta a deposição metálica; e/ou pela ocupação preferencial de sítios ativos de deposição pelo acetato de sódio, facilitando a transferência eletrônica para os íons de cobre complexados, ao mesmo tempo que dificulta a interação do aditivo com a superfície do eletrodo.

3.9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de raios-X - Banhos com acetato de sódio

Eletrodepósitos de cobre foram obtidos sobre grafite para serem analisados por MEV e EDX. A figura 5 mostra as imagens obtidas em MEV dos filmes de cobre depositados a partir dos banhos contendo acetato de sódio, obtidos com densidade de carga de 0,85 C/cm².

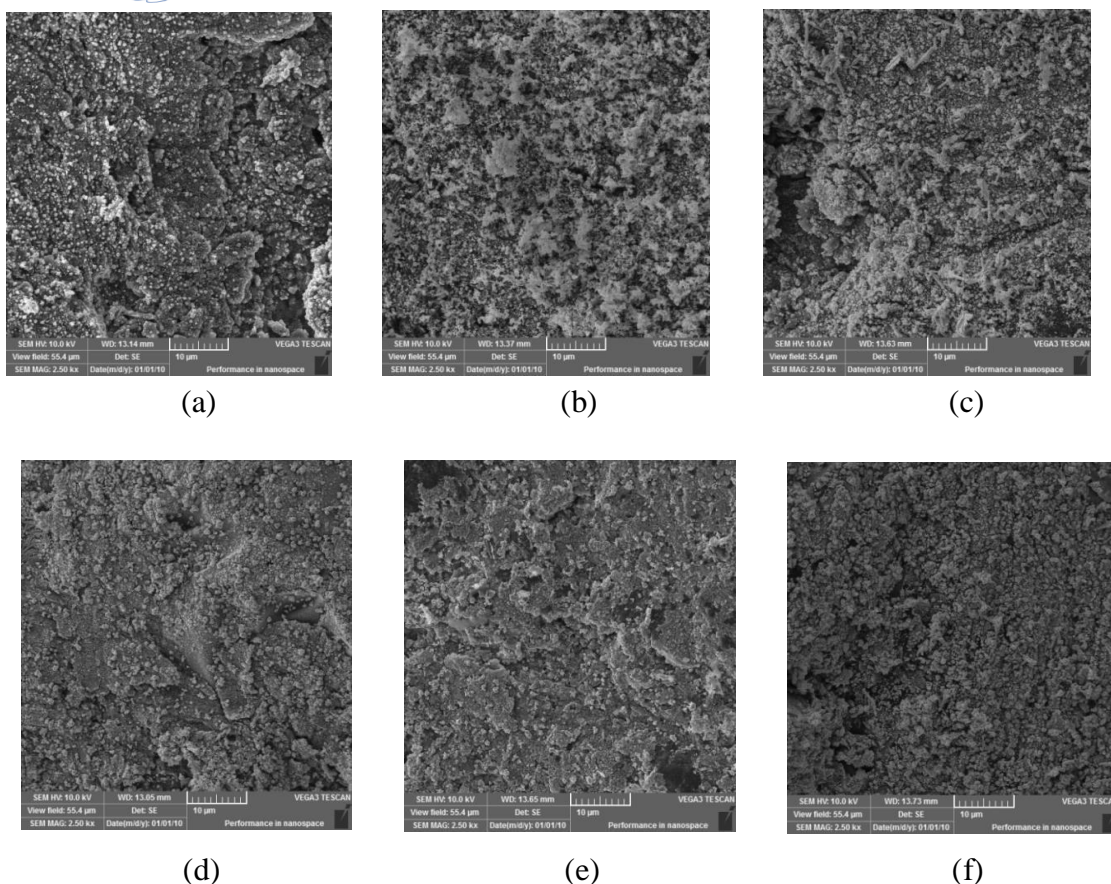


Figura 5: Micrografias de MEV de depósitos obtidos a partir de banhos contendo resíduo de cobre, acetato de sódio e (a) 0µL; (b) 0,2µL; (c) 0,4µL; (d) 0,6µL; (e) 0,8µL; (f) 1,0µL de Triton X-100, sobre grafite, com densidade de carga de 0,85 C/cm².

Fonte: autoria própria (2024).

Pode-se perceber nas imagens de MEV que os filmes são formados por cristaltos globulares coalescidos e alguns dendritos, sendo que estas últimas estruturas aparecem em grande quantidade em filmes obtidos a partir dos banhos contendo 0,2µL e 0,4µL de aditivo. Embora a presença de camadas coalescidas sobre o substrato possa conferir boa qualidade aos filmes do ponto de vista do recobrimento, a presença de dendritos é indicativo de menor qualidade, e provavelmente é a responsável pela falta de aderência dos filmes de revestimento. Dessa forma, reforça-se o argumento de que os depósitos podem ser empregados para uso de cobre na forma de pó.

As análises de espectroscopia de dispersão de raios-X desses filmes também revelaram que os depósitos são formados por cobre e oxigênio. Novamente, propõe-se a hipótese de que a presença deste último elemento está associada à incorporação do aditivo no depósito, embora possa haver precipitação de óxido de cobre sobre a superfície do eletrodo devido à formação de gás hidrogênio por redução, mesmo a baixopotencial elétrico.

4. Considerações finais

Foram obtidos filmes de cobre por eletrodeposição química empregando soluções contendo resíduo de cobre (formado por sulfato de tetra-amin cobre(II) e cloreto de cobre(II)), oriundo de aulas de Química Geral Prática da Univasf. Observou-se que os depósitos obtidos galvanostaticamente a partir de solução contendo ácido acético em 2,0 mA/cm² foram



aderentes, indicando que são de boa qualidade, podendo ser empregados como revestimento.

Do ponto de vista da sustentabilidade ambiental, a recuperação eletrolítica de cobre na presença de vinagre mostrou-se interessante, pois evidenciou a possibilidade de obtenção do metal na forma mais interessante do ponto de vista econômico - ou seja, para uso como revestimento, pois os filmes foram aderentes - além da utilização de produto comercial fabricado a partir de recursos renováveis: o vinagre.

Porém, os filmes obtidos na presença de acetato de sódio e/ou de Triton X-100 no banho não se mostraram aderentes, provavelmente devido a apresentarem dendritos. Dessa forma, não são recomendados no uso como revestimento, mas podem ter utilização na forma de pó.

5. Referências

- Alberguini, L.B.A.; Silva, L.C.; Rezende, M.O.O. Laboratório de resíduos químicos do campus USP-São Carlos – resultados da experiência pioneira em gestão e gerenciamento de resíduos químicos em um campus universitário Química Nova, v. 26, n. 2, p. 291-295, 2003.
- Andrade, L. S.; Tasso, T. T.; Silva, D. L.; Rocha-Filho, R. C.; Bocchi, N.; Biaggio, S. R. On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye. *Electrochimica Acta*, 54, p. 2024–2030, 2009.
- BRASIL. Resolução CONAMA no 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, 18/03/2005, n. 053, p. 58-63.
- BRASIL. Resolução CONAMA no 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. *Diário Oficial da União*, Brasília, 30/12/2009, n. 249, p. 81-84.
- BRASIL. Resolução CONAMA no 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. *Diário Oficial da União*, Brasília, 16/05/2011, n. 92, p. 89.
- Burazer, S.; Sopčic, S.; Mandić, J. Anodic deposition of lead dioxide at Nafion[®] covered gold electrode. *Solid State Electrochem.*, v. 20, p. 3053-3059, 2016.
- Capelato, M. D.; Cassiano, N. M. Potencialidades do dióxido de chumbo eletrodepositado como sensor potenciométrico. *Química Nova*, v. 21, n. 4, p. 493- 498, 1998.
- Doche, M.L.; Mandroyan, A.; Mourad-Mahmoud, M.; Moutarlier, V.; Hihn, J.-Y. An ultrasonic-assisted process for copper recovery in a des solvent: Leaching and re-deposition. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 121, p. 90– 96, 2017.
- Eivazihollagh, A.; Bäckström, J.; Norgren, M.; Edlund, H. Electrochemical recovery of copper complexed by DTPA and C12-DTPA from aqueous solution using a membrane cell. *Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 93, p. 1421–1431, 2018.



- El-Sharkawy, R. G. Composites of polyaniline and lead dioxide: preparation, characterization, and catalytic activity. *Iran Chem. Soc.*, v.11, p.1027–1037, 2014.
- Fathima, A.; Tang, J. Y. B.; Giannis, A.; Ilankoon, I.M.S.K.; Chong, M. N. Catalysing electrowinning of copper from E-waste: A critical review. *Chemosphere*, v. 298, p. 134340, 2022. ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134340>.
- Finazzi, G. A.; Martins, C. N.; Capelato, M. D.; Ferreira, L. H. Desenvolvimento de experimento didático de eletrogravimetria de baixo custo utilizando princípios da química verde. *Química Nova (Impresso)*, v. 39, p. 112-117, ISSN: 0100-4042, 2015.
- Gargouri, B.; Gargouri, O. D.; Gargouri, B.; Trabelsi, S.K.; Abdelhedi, R.; Bouaziz, M. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using lead dioxide and boron-doped diamond electrodes. *Chemosphere*, 117, p. 309–315, 2014.
- Giesbrecht, E. et al., *Experiências de Química - Técnicas e Conceitos Básicos - PEQ*. Ed. Moderna / EDUSP, 1979, caps. 5 e 26.
- Grujicic, D.; Pesic, B. Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 4426- 4443, 2005.
- Haccuria, E.; Ning, P.; Cao, H. Venkatesan, P.; Jin, W.; Yang, Y.; Sun, Z. Effective treatment for electronic waste - Selective recovery of copper by combining electrochemical dissolution and deposition. *Journal of Cleaner Production*, 152, p. 150-156, 2017.
- Hao, J., Wang, X., Wang, Y. et al. Copper recovery from leach solution of waste printed circuit boards by pulse current electrodeposition. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* v. 25, p. 1108–1119, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10163-023-01604-z>
- He, ; Xu, R.; Han, S; Wang, J.; Chen, B. Pb(II) Effect on Electrosynthesis of Lead Dioxide in Alkaline Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 11, p. 5245 – 5255, 2016.
- He, S.; Xu, R.; Han, S; Wang, J.; Chen, B. An RDE Investigation of NaOH Effect on Electrosynthesis of Lead Dioxide in Alkaline Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 163, n. 7, p. D265-D270, 2016.
- Huyen, P. T.; Dang, T. D.; Tung, M. T.; Huyen, N. T. T.; Green, T. A.; Roy, S. Electrochemical copper recovery from galvanic sludge. *Hydrometallurgy*, v. 164, p. 295-303, 2016. ISSN 0304-386X, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.028>.
- Jardim, W.F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. *Química Nova*, v. 21, n. 5, p. 671-673, 1998.
- Kuleyin, A.; Uysal, H. E. Recovery of Copper Ions from Industrial Wastewater by Electrodeposition. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 15, p. 1474 – 1485, 2020.
- Li, M.; Li, B.; Chen, J.; Shen, X.; Cui, S.; Liu, K.; Han, Q. A novel green method for copper recovery from cuprous thiocyanate-containing acidified sediments in the gold industry. *Journal of Cleaner Production*, v. 329, p. 129729, 2021. ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129729>.
- Lou, W.; Cai, W.; Li, P.; Su, J.; Zheng, S.; Zhang, Y.; Jin, W. Additives-assisted electrodeposition of fine spherical copper powder from sulfuric acid solution. *Powder Technology*, v. 326, p. 84–88, 2018.



- Lowenheim, F. A. Modern Electroplating. 3a. ed. New York: John Wiley, 2010.
- Luchcińska, S., Lach, J., Wróbel, K. et al. The recovery of metals as high value powders and nanopowders from industrial wastewaters using potential-controlled electrolysis. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04401-7>.
- Nila, C.; González, I. The role of pH and Cu(II) concentration in the electrodeposition of Cu(II) in NH₄Cl solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 401, p. 171- 182, 1996.
- Oishi, T.; Koyama, K.; Konishi, H.; Tanaka, M.; Lee, J.-C. Influence of ammonium salt on electrowinning of copper from ammoniacal alkaline solutions *Electrochimica Acta*, 53, p. 127–132, 2007.
- Paim, C.P.; Palma, E.C.; Eifler-Lima, V.L. Gerenciar resíduos químicos: uma necessidade. *Caderno de Farmácia*, v. 18, n. 1, p. 23-31, 2002.
- Pereira, J. F.; Figueiredo, R. S.; Ponce-de-León, C.; Bertazzoli, R. Platinum-free lead dioxide electrode for electrooxidation of organic compounds. *Solid State Electrochem.*, v. 20, p. 1167–1173, 2016.
- Rahimi, M.; Schoener, Z.; Zhu, X.; Zhang, F.; Gorski, C. A.; Logan, B. E. Removal of copper from water using a thermally regenerative electrodeposition battery. *Journal of Hazardous Materials*, 322, p. 551–556, 2017.
- Ramos, A.; Miranda-Hernández, M.; González, Influence of Chloride and Nitrate Anions on Copper Electrodeposition in Ammonia Media. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 148, n. 4, p. C315-C321, 2001.
- Reig, M.; Vecino, X.; Valderrama, C.; Sirés, I.; Cortina, J. L. Waste-to-energy bottom ash management: Copper recovery by electrowinning. *Separation and Purification Technology*, v. 311, p. 123256, 2023. ISSN 1383-5866, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123256>.
- Shih, Y.-J.; Huang, Y.-H.; Huang, C. P. Oxidation of ammonia in dilute aqueous solutions over graphite-supported α - and β -lead dioxide electrodes (PbO₂@G). *Electrochimica Acta*, v. 257, p. 444–454, 2017.
- Sun, Z. I.; Xiao, Y.; Sietsma, J.; Agterhuis, H.; Yang, Y. Complex electronic waste treatment – An effective process to selectively recover copper with solutions containing different ammonium salts. *Waste Management*, v. 57, p. 140-148, 2016.
- Sun, Z.; Cao, H.; Venkatesan, P.; Jin, W.; Xiao, Y.; Sietsma, J.; Yang, Y. Electrochemistry during efficient copper recovery from complex electronic waste using ammonia based solutions. *Chem. Sci. Eng.*, v. 11, n. 3, p. 308–316, 2017.
- Wang, C.; Yin, L.; Xu, Z. Niu, J.; Hou, L.-A. Electrochemical degradation of enrofloxacin by lead dioxide anode: Kinetics, mechanism and toxicity evaluation. *Chemical Engineering Journal*, 326, p. 911–920, 2017.
- Wang, H.; Hu, J.; Li, K.; Wang, Y.; Zhang, F.; Wang, H. Effect of Additives on the Direct Electrodeposition of Copper From Acid Solution Containing 20 g/L Copper(II). *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 16, p.150954, 2021.
- Xia, Q.; Song, Q.; Xu, Z. Electrorefining and electrodeposition for metal separation and purification from polymetallic concentrates after waste printed circuit board smelting. *Waste Management*, v. 158, p. 146-152, 2023. ISSN 0956-053X, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.01.014>.



- Yao, Y.; Yu, N.; Jiao, L.; Zhao, C. Preparation and Electrocatalytic Property of Lead Dioxide Prepared by Pulse Electrodeposition with Different Pulse Current Density. *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 52, n. 2, pp. 163–168, 2016.
- Zhang, L.; Lu, Z.; Chen, P.; Li, J.; Fu, Q.; Zhu, X.; Liao, Q. An environmentally friendly gradient treatment system of copper-containing wastewater by coupling thermally regenerative battery and electrodeposition cell. *Separation and Purification Technology*, v. 295, p. 121243, 2022. ISSN 1383-5866, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121243>.
- Zhang, W.; Kong, H.; Lin, H.; Lu, H.; Huang, W.; Yin, J.; Lin, Z.; Bao, J. Fabrication, characterization and electrocatalytic application of a lead dioxide electrode with porous titanium substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, 650, p. 705-711, 2015.
- Zhuo, Q.; Luo, M.; Guo, Q.; Yu, G.; Deng, S.; Xu, Z.; Yang, B.; Liang, X. Electrochemical Oxidation of Environmentally Persistent Perfluorooctane Sulfonate by a Novel Lead Dioxide Anode. *Electrochimica Acta*, v. 213, p. 358–367, 2016.