



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

**MÁRIO SÉRGIO SILVA NASCIMENTO**

**USO DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS NA RECUPERAÇÃO DOS  
METAIS Co, Cu E Pb EM RESÍDUOS ELETRÔNICOS**

**FORTALEZA**

**2023**

MÁRIO SÉRGIO SILVA NASCIMENTO

USO DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS NA RECUPERAÇÃO DOS  
METAIS Co, Cu E Pb EM RESÍDUOS ELETRÔNICOS

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Orientadora Pedagógica: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Gisele Simone Lopes.

Orientador Profissional: Dr. Ari Clecius Alves de Lima.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

N196u Nascimento, Mário Sérgio Silva.

Uso de solventes eutéticos profundos na recuperação dos metais Co, Cu e Pb em resíduos eletrônicos / Mário Sérgio Silva Nascimento. – 2023.

50 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2023.

Orientação: Profa. Dra. Gisele Simone Lopes.

Coorientação: Prof. Dr. Ari Clecius Alves de Lima.

1. Resíduos eletrônicos. 2. Etalina. 3. ICP-OES. I. Título.

CDD 540

---

MÁRIO SÉRGIO SILVA NASCIMENTO

USO DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS NA RECUPERAÇÃO DOS  
METAIS Co, Cu E Pb EM RESÍDUOS ELETRÔNICOS

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Gisele Simone Lopes (Orientadora Pedagógica)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Ari Clecius Alves de Lima (Orientador Profissional)  
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

---

Dr.<sup>a</sup> Geisa Viana Vasconcelos Magalhães  
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

Aos meus pais, as minhas avós, às  
minhas irmãs e a minha sobrinha.

## **AGRADECIMENTOS**

A minha mãe, pai, vó Gorete, vó Terezinha, Dângela, Davyla, Flávia Liz e demais familiares por serem a minha base. Essa conquista é nossa.

A prof. Dr.<sup>a</sup> Gisele Simone Lopes e ao prof. Dr. Ari Clecius Alves de Lima por me orientarem em minha tese de conclusão de curso.

A Dr.<sup>a</sup> Geisa Vieira Vasconcelos Magalhães por aceitar fazer parte da minha banca, pelo tempo, pelas colaborações e sugestões.

A prof. Dra. Adriana por ter doado reagentes para a realização desse trabalho.

Ao prof. Dr. Ari Clecius Alves de Lima, Geisa, Lauren, Lucas, João, Cleidiane e a todos do Laboratório de Resíduos Sólidos e Efluentes (LARSE) por me acolherem e me auxiliarem.

A Isabelly Loisy por ter me acompanhado nesse período desafiador e ajudar-me nos momentos difíceis, escutando-me e aconselhando-me.

Aos meus amigos da graduação Caroline Braun, Débora Silva, Ismael Pinheiro, Mariana Marquees e Marlon Erick por toda companhia e por deixar a graduação muito mais agradável.

Aos amigos do laboratório de Controle de Qualidade por toda a troca de conhecimento e por ter deixado esse período final da graduação mais leve, em especial à Áquilla Nogueira, Helton Colares, Jéssica Braga, Jéssyca Alyne, Marcília Vasconcelos, Maria Isadora e Thiane França.

Aos meus amigos que fiz durante o ensino fundamental e médio, em especial ao João Gabriel, Karlla Maelly, Larissa Nascimento, Lorena Costa e Sérgio Rodrigues.

“Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário que você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo.”  
(Martin Luther King).

## RESUMO

O aumento global do lixo eletrônico devido ao avanço tecnológico e à obsolescência rápida dos dispositivos eletrônicos é motivo de preocupação. De acordo com a Universidade das Nações Unidas, aproximadamente 53,6 milhões de toneladas de resíduos eletrônicos foram gerados em 2019. A reciclagem e a recuperação dos metais valiosos presentes nesses resíduos são fundamentais para reduzir a necessidade de mineração, economizar energia e mitigar as emissões de gases de efeito estufa. Nesse contexto, surgem os solventes eutéticos profundos (DES) como uma solução possível. Sua capacidade de dissolver óxidos metálicos os torna promissores na recuperação de metais de importância industrial. Neste estudo, realizou-se uma análise preliminar para avaliar o potencial da etalina, um tipo de DES sintetizado a partir de cloreto de colina e etilenoglicol na proporção 1:2, na recuperação dos metais Co, Cu e Pb de resíduos eletrônicos. A etalina foi aplicada no processo de recuperação desses metais e a remoção foi monitorada por meio da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), conhecida por sua capacidade de detecção de baixo limite e análise multielementar. Os resultados obtidos de recuperação para esse estudo foram de 0,9709, 804,32 e 774,28 para Co, Cu e Pb, respectivamente. Dessa forma, mostra o potencial da etalina como uma alternativa viável aos solventes tradicionais no campo da recuperação de metais, o que abre caminho para futuras pesquisas e aplicações práticas na área de sustentabilidade e reciclagem de materiais.

**Palavras-chave:** Resíduos eletrônicos; Etalina; ICP-OES.



## ABSTRACT

The global increase in e-waste due to technological advancement and the rapid obsolescence of electronic devices is a matter of concern. According to the United Nations, approximately 53.6 million tons of electronic waste were generated in 2019. Recycling and recovering the valuable metals present in this waste are essential to reduce the need for mining, save energy and mitigate gas emissions greenhouse effect. In this context, deep eutectic solvents (DES) appear as a possible solution. Their ability to dissolve metal oxides makes them promising in the recovery of industrially important metals. In this study, a preliminary analysis was carried out to evaluate the potential of ethalin, a type of DES synthesized from choline chloride and ethylene glycol in a 1:2 ratio, in the recovery of metals Co, Cu and Pb from electronic waste. Ethalin was applied in the recovery process of these metals and the removal was monitored using the inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) technique, known for its low-threshold detection capability and multi-element analysis. The recovery results obtained for this study were 0.9709, 804.32 and 774.28 for Co, Cu and Pb, respectively. In this way, it shows the potential of ethalin as a viable alternative to traditional solvents in the field of metal recovery, which paves the way for future research and practical applications in the area of sustainability and material recycling.

**Keywords:** electronic waste; ethalin; ICP-OES.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Principais precursores utilizados na síntese dos DES do tipo III.....	25
FIGURA 2 - Diagrama de fases para a mistura eutética de cloreto de colina e ureia (fora de escala).....	26
FIGURA 3 - Esquema para a formação da ligação de hidrogênio entre HBA e HBD, a partir de brometo de tetrabutilamônio e ácido octanóico na respectiva razão molar 1:2.....	27
Figura 4 - Componentes majoritários e layout de um equipamento ICP-OES.....	29
Figura 5 – Estrutura molecular do cloreto de colina.....	33
Figura 6 – Estrutura molecular do monoetilenoglicol.....	33
Figura 7 - Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) da marca Thermo Fisher Scientific, modelo iCap 6000.....	34
Figura 8 – Foto do início do processo de síntese da etalina.....	35
Figura 9 – Foto do final do processo de síntese da etalina.....	35
Figura 10 – Fluxograma das etapas envolvidas no procedimento analítico para caracterização dos resíduos eletrônicos.....	37

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Gráfico da concentração de cobre e chumbo versus tempo de lixiviação.....	39
Gráfico 2 – Gráfico da concentração de cobalto versus o tempo de lixiviação.....	40
Gráfico 3 – Gráfico da concentração do antimônio e zinco versus o tempo de lixiviação.....	41
Gráfico 4 – Gráfico da concentração de estanho versus tempo de lixiviação.....	42
Gráfico 5 – Gráfico da concentração de molibdênio versus tempo de lixiviação.	42

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Os 12 critérios para um solvente ser considerado verde.....	21
Quadro 2 - Classificação geral dos solventes eutéticos profundos, utilizando como exemplo um haleto metálico de cloro (MCl <sub>x</sub> ) <sup>a</sup> .....	24
Quadro 3 – Programação da coleta das alíquotas durante o processo de lixiviação.....	37
Quadro 4 – Concentrações dos metais que estão em estudo pelo tempo de lixiviação.....	38
Quadro 5 – Concentrações dos metais pelo tempo de lixiviação.....	41

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

% - Porcentagem

ChCl - Cloreto de colina

Co – elemento químico Cobalto

CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O – Cloreto de cobalto

Cu – elemento químico Cobre

DES - Solventes Eutéticos Profundos (do inglês, *deep eutectic solvents*)

EG - Etilenoglicol

g - Grama

HBA - Aceptor de prótons da ligação de hidrogênio (do inglês, *Hydrogen bond acceptor*)

HBD - Doador de prótons da ligação de hidrogênio (do inglês, *Hydrogen bond donor*).

HCl – Ácido Clorídrico

HNO<sub>3</sub> – Ácido Nítrico

ICP - Plasma de acoplamento indutivo

ICP-OES - Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (do inglês *Inductionly Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*)

ILs - Líquidos Iônicos

K – Unidade de temperatura Kelvin

Kg – Quilograma, múltiplo da grama

mg – Miligrama, submúltiplo da grama

min - Minutos

mL – Mililitros, submúltiplo do litro

Mo – elemento químico Molibdênio

°C – Grau Celsius

Pb – elemento químico Chumbo

PbSO<sub>4</sub> – Sulfato de chumbo

ppm – parte por milhão

Sb – elemento químico Antimônio

Sn – elemento químico Estanho

SnCl<sub>2</sub> – Cloreto de estanho (II)

TBAbr – Brometo de tetra-n-butilamônio

Zn – elemento químico Zinco

ZnCl<sub>2</sub> – Cloreto de zinco (II)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>20</b>
<b>3.1</b>	<b>Descarte de Resíduos Eletrônicos</b> .....	<b>20</b>
<b>3.2</b>	<b>Solventes Verdes</b> .....	<b>21</b>
<b>3.3</b>	<b>Solvente Eutético Profundo</b> .....	<b>23</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Preparo dos solventes eutéticos</b> .....	<b>28</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Aplicação dos solventes eutéticos profundos</b> .....	<b>28</b>
<b>3.4</b>	<b>Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)</b> .....	<b>29</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>33</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes</b> .....	<b>33</b>
<b>4.2</b>	<b>Equipamento utilizado</b> .....	<b>33</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)</b> .....	<b>34</b>
<b>4.3</b>	<b>Metodologia</b> .....	<b>34</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Síntese do DES</b> .....	<b>35</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Síntese da água régia</b> .....	<b>36</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Obtenção e lixiviação do pó catódico</b> .....	<b>36</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>38</b>
<b>5.1</b>	<b>Estudo da cinética do processo de lixiviação</b> .....	<b>38</b>
<b>5.2</b>	<b>Trabalhos futuros</b> .....	<b>41</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>44</b>





## 1 INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico e a rápida obsolescência dos dispositivos eletrônicos, como computadores, celulares, TVs e outros aparelhos, a geração de lixo eletrônico tem aumentado exponencialmente (Robinson, 2009). Conforme o Global E-waste Monitor 2020, publicado pelas Universidade das Nações Unidas, estima-se que em 2019 tenham sido geradas cerca de 53,6 milhões de toneladas de resíduos eletrônicos em todo o mundo, representando um crescimento de 21% em relação a 2014.

Diante desse cenário, torna-se crucial buscar soluções efetivas para o gerenciamento de resíduos eletrônicos. A reciclagem e a recuperação dos metais valiosos presentes nos dispositivos eletrônicos podem reduzir a necessidade de mineração de recursos naturais, resultando em economia de energia e diminuição das emissões de gases de efeito estufa (Li, J.; Xu, Z.; Liu, X.; Wang, J., 2015). No entanto, é preocupante constatar que a taxa de reciclagem de resíduos eletrônicos ainda é relativamente baixa em escala global. Conforme relatado pelo Global E-waste Monitor 2020, apenas aproximadamente 17,4% dos resíduos eletrônicos gerados em 2019 foram coletados e corretamente reciclados.

Atualmente, há um crescente interesse por parte de diversos grupos de pesquisa no desenvolvimento de solventes sustentáveis, com ênfase na criação de solventes biodegradáveis que possam substituir efetivamente os solventes orgânicos na recuperação desses materiais. Um exemplo promissor de solvente com potencial para desempenhar essa função são os solventes eutéticos profundos (DES).

Os DES são líquidos compostos por pelo menos dois constituintes que podem se associar através de ligações de hidrogênio, formando uma mistura eutética que se destaca pela redução do ponto de fusão em comparação com os componentes individuais. Na literatura já é apresentada diversas vantagens desses em relação aos tradicionais, como a não volatilidade e facilidade de preparo. Além disso, são não inflamáveis e, frequentemente, sua síntese é realizada a partir de componentes naturais, o que reforça sua

biodegradabilidade. Outra vantagem significativa é a necessidade de menor quantidade de reagentes para a preparação dos DES (ZHANG; VIGIER; ROYER; JÉRÔME, 2012).

Os solventes eutéticos profundos têm sido amplamente explorados em várias áreas de aplicação, como métodos cromatográficos, síntese de polímeros e nanociência. Além disso, esses solventes demonstram um potencial significativo nas áreas de eletroquímica e eletroanalítica. Sua capacidade de dissolver óxidos metálicos despertou um interesse crescente em relação à recuperação de metais de importância industrial (ABBOTT; BOOTHBY; CAPPER; DAVIES; RASHEED, 2004).

Neste estudo, foi conduzida uma análise preliminar para investigar o potencial da etalina, um DES, na recuperação dos metais Co, Cu e Pb de resíduos eletrônicos. Para essa avaliação, utilizou-se a técnica sensível de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), conhecida por sua capacidade de detecção de baixo limite e análise multielementar.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Sintetizar o solvente eutético profundo (DES), etalina, a fim de um estudo prévio como potencial solvente verde para o processo de recuperação dos metais de interesse (Co, Cu e Pb) de resíduos eletrônicos.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar a etalina, DES na proporção molar 1:2 de cloreto de colina e etilenoglicol (ChCl:EG).
- Aplicar etalina para remoção dos metais cobalto, cobre e chumbo de resíduos eletrônicos.
- Utilizar a técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) para quantificar a remoção dos metais cobalto, cobre e chumbo.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Descarte de Resíduos Eletrônicos**

O descarte de resíduos eletrônicos é uma questão cada vez mais preocupante em todo o mundo. Com o avanço tecnológico e a rápida obsolescência dos dispositivos eletrônicos, como computadores, celulares, TVs e outros aparelhos, a geração de lixo eletrônico tem ocorrido de forma exponencial (ROBINSON, 2009). De acordo com o Global E-waste Monitor 2020, publicado pelas Universidade das Nações Unidas, em 2019 foram gerados globalmente cerca de 53,6 milhões de toneladas de resíduos eletrônicos, representando um aumento de 21% em relação a 2014.

Esses resíduos contêm substâncias tóxicas, como metais pesados, bem como metais valiosos, o que torna o manejo adequado desses materiais um desafio complexo e crucial para a proteção do meio ambiente e da saúde humana. O descarte indevido de resíduos eletrônicos pode resultar em contaminação do solo, da água e do ar, causando efeitos negativos nos ecossistemas e nas comunidades locais (SONG, Q; LI, J; & ZHAO, W, 2014).

O gerenciamento desses resíduos enfrenta diversos desafios. A constante evolução tecnológica leva a um aumento contínuo na geração desses resíduos, sobrecarregando os sistemas de coleta existentes. Além disso, a falta de regulamentação adequada e a falta de conscientização sobre os impactos ambientais e de saúde associados ao descarte falharam para a persistência do problema.

É crucial buscar soluções para o gerenciamento de resíduos eletrônicos. A reciclagem e a recuperação de metais valiosos presentes nos dispositivos eletrônicos podem reduzir a necessidade de mineração de recursos naturais, economizar energia e diminuir as emissões de gases de efeito estufa (LI, J; XU, Z; Liu, X; Wang, J, 2015). No entanto, infelizmente, a taxa de reciclagem de resíduos eletrônicos ainda é relativamente baixa em escala global. Segundo o Global E-waste Monitor 2020, apenas cerca de 17,4% dos resíduos gerados em 2019 foram coletados e reciclados corretamente.

Diante desse cenário, muitos estudos estão sendo realizados para buscar alternativas e soluções que possam mitigar os efeitos negativos do descarte de resíduos inorgânicos. Essas pesquisas visam melhorar os sistemas de coleta, implementar regulamentações mais rigorosas, promover a conscientização pública e desenvolver tecnologias mais eficientes de reciclagem e recuperação de materiais. Esses esforços são essenciais para enfrentar o desafio crescente do descarte de resíduos eletrônicos e promover um futuro mais sustentável.

### 3.2 Solventes Verdes

Com a introdução do conceito de química verde no início dos anos 1990, começou-se a se preocupar com a utilização e os impactos negativos sobre os seres humanos e o meio ambiente dos solventes tradicionais. Os solventes orgânicos, que são altamente tóxicos, voláteis, reativos e inflamáveis teriam impactos negativos sobre os seres humanos e o meio ambiente, trazendo a necessidade de encontrar alternativas de reagentes sustentáveis denominados solventes verdes (HÄCKL; KUNZ, 2018).

Diversos grupos de pesquisa têm dado destaque ao desenvolvimento de solventes sustentáveis, propondo a criação de solventes biodegradáveis como promissores substitutos para os solventes orgânicos, e visando maximizar a eficiência atômica, preservar o meio ambiente e proteger os analistas, além de minimizar a geração de resíduos durante o processo (FAN; PICCHIONI, 2020).

Portanto, em 2013, foram propostos os 12 critérios para a classificação de um solvente que possa ser classificado como “verde”, com o intuito de auxiliar no desenvolvimento e preparação de novos solventes biodegradáveis (GU; JÉRÔME, 2013). Esses critérios estão indicados na TABELA 1:

QUADRO 1 – Os 12 critérios para um solvente ser considerado verde

<b>Critérios para serem avaliados</b>	<b>Descrição</b>
Disponibilidade	os novos solventes a serem considerados verdes precisam estar disponíveis em larga escala;

Preço	solventes verdes devem apresentar preços atrativos de forma a garantir a sua aplicação nos processos químicos;
Reciclabilidade	depois de ser utilizado em procedimentos químicos, um solvente verde precisa ser reciclado por meio de procedimentos sustentáveis;
Pureza	o uso de solventes puros é aconselhado, evitando desta forma etapas extras de purificação, garantindo uma maior economia de energia;
Síntese	solventes sustentáveis devem ser preparados de forma simples, evitando altos consumos de energia e reagentes, e apresentar alta eficiência atômica;
Toxicidade	os solventes devem apresentar toxicidade negligenciável para eliminar riscos ao analista que irá manuseá-los e evitar riscos ao meio ambiente;
Biodegradabilidade	os solventes verdes devem ser biodegradáveis e não produzirem subprodutos tóxicos;
Desempenho	o solvente sustentável proposto deve apresentar desempenho semelhante ou até mesmo superior quando comparado aos solventes convencionais;
Estabilidade	devem ser termicamente e quimicamente estáveis;
Flamabilidade	por questões de segurança, principalmente durante o manuseio, os novos solventes não devem ser inflamáveis;
Armazenamento	um solvente verde deve ser fácil de armazenar e, atender as legislações para ser transportado com segurança seja por meios terrestres, aéreos ou marítimos;
Renovável	uso de matéria prima renovável para a produção dos solventes verdes é bastante importante.

Fonte: GU; JÉRÔME, 2013

No entanto, é importante ressaltar a dificuldade em desenvolver um solvente ideal que cumpra todos os requisitos de sustentabilidade. Destaca-se, portanto, a necessidade de monitorar todas as etapas relacionadas ao solvente, desde sua síntese até seu descarte final, a fim de avaliar a sua sustentabilidade em comparação aos solventes existentes que se pretende substituir (GU; JÉRÔME, 2013).

Será apresentado um tipo de solvente que tem sido amplamente utilizado e discutido como um solvente verde: os solventes eutéticos profundos (DES). Serão destacadas suas capacidades como solvente sustentável, bem como suas diversas aplicações.

### 3.3 Solvente Eutético Profundo

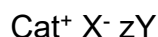
Os solventes eutéticos profundos (DES) (do inglês, *deep eutectic solvents*), foram desenvolvidos por Abbot et al. (2001) como uma alternativa aos líquidos iônicos (ILs) compostos por imidazólio e alumínio. Nesse estudo, os pesquisadores introduziram solventes formados a partir de sais de amônio, considerados mais econômicos do que os cátions de imidazólio, e cloretos de outros sais metálicos, como  $ZnCl_2$  e  $SnCl_2$ , que são mais estáveis em relação à umidade. (ABBOTT; CAPPER; DAVIES; MUNRO; RASHEED; TAMBYRAJAH, 2001). Durante o estudo, o grupo preparou combinações de diferentes sais de amônio quaternário com cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ). Entre essas duas espécies ocorre uma reação ácido-base, em que o  $ZnCl_2$  atua como ácido de Lewis, aceitando um par de elétrons do sal de amônio quaternário, que atua como base de Lewis. Em contraste com os líquidos iônicos preparados a partir de sais de alumínio, que não permanecem líquidos em temperaturas inferiores a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , os líquidos preparados com sais de zinco apresentam temperaturas de fusão entre  $25$  e  $45\text{ }^\circ\text{C}$ . Esse comportamento pode estar relacionado ao deslocamento de carga que ocorre nos complexos de zinco, conforme descrito pelos autores. Além disso, foi observado que a combinação de cloreto de colina ( $ChCl$ ) com  $ZnCl_2$  obteve-se temperaturas de fusão inferiores para a mistura resultante.

Com base nisso, os DES foram classificados como líquidos compostos por pelo menos dois constituintes capazes de se associarem por meio de

ligações de hidrogênio, formando uma mistura eutética caracterizada por uma redução no ponto de fusão em comparação com os componentes individuais. Quando os precursores interagem em proporções molares específicas e estabelecem ligações de hidrogênio, chegam-se a um ponto em que os precursores se tornam líquidos simultaneamente, conhecidos como ponto eutético. Esse ponto é caracterizado por uma diminuição do ponto de fusão (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

Estes solventes surgiram como análogos aos líquidos iônicos, já existentes, porém possuem propriedades distintas que os tornam atrativos como solventes biodegradáveis. Na literatura, são destacadas algumas características importantes dos DES. Primeiramente, eles não são voláteis e são de fácil preparo. Além disso, os DES não são inflamáveis e muitas vezes sua síntese é realizada a partir de componentes naturais, reforçando sua biodegradabilidade. Outra vantagem é que a preparação dos DES necessita de uma menor quantidade de reagentes, sendo que praticamente todos os reagentes utilizados são incorporados na formulação do solvente, em contraste com os líquidos iônicos análogos (ZHANG; VIGIER; ROYER; JÉRÔME, 2012).

Os DES podem ser classificados de acordo com a fórmula geral:



sendo que  $\text{Cat}^+$  pode ser qualquer cátion de amônio, fosfônio ou sulfônico. Entre os cátions utilizados, aqueles provenientes de sais de amônio quaternário são os mais notáveis, como o cloreto de colina e o brometo de tetrabutilamônio. A espécie  $\text{X}^-$  representa o contraíon, que atua como uma base de Lewis nesse composto, normalmente sendo um ânion halogeneto. Já Y representa um ácido de Bronsted ou Lewis, e z refere-se ao número de moléculas de Y presentes (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014). A natureza de Y determina o tipo de DES formado, podendo se apresentar em quatro tipos, conforme disposto na Tabela 2:

QUADRO 2 - Classificação geral dos solventes eutéticos profundos, utilizando como exemplo um haleto metálico de cloro ( $\text{MCl}_x$ )<sup>a</sup>

Tipo	Fórmula	Exemplo
------	---------	---------



I	Combinação sal metálico e sal orgânico: $Cat^+ Y^- zMCl_x$	$ZnCl_2 + ChCl$
II	Combinação sal metálico hidratado e sal orgânico: $Cat^+ Y^- zMCl_x \cdot yH_2O$	$CoCl_2 \cdot 6H_2O + ChCl$
III	Combinação HBD e sal orgânico: $Cat^+ Y^- zRY^b$	Ureia + ChCl
IV	Combinação cloreto metálico e HBD: $MCl_x + RY^b$	$MCl_x +$ ureia/etilenoglicol

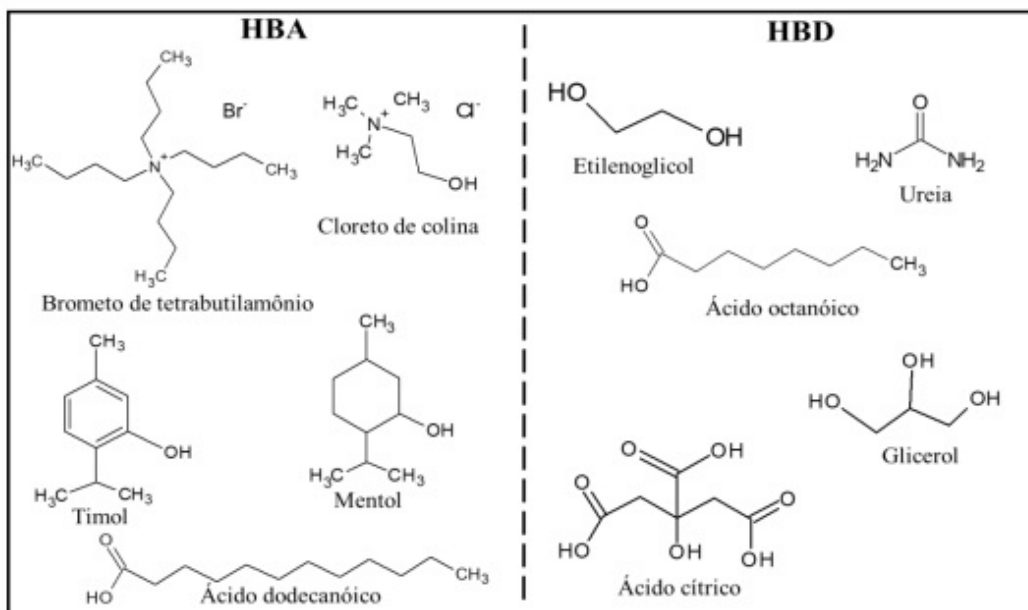
<sup>a</sup> Adaptado de Smith et al. (2014)

<sup>b</sup> R = radical com grupos doadores de prótons da ligação de hidrogênio.

Os DES do tipo I, II e IV muitas vezes são considerados como semelhantes aos líquidos iônicos, pois nessa classe estão presentes, por exemplo, os ILs de sais de imidazólio com haletos metálicos e cloroaluminatos (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

Os DES do tipo III são compostos pela mistura de componentes conhecidos como HBA (do inglês, *Hydrogen bond acceptor*) e HBD (do inglês, *Hydrogen bond donor*). Os HBAs mais utilizados incluem sais quaternários de amônio, como o cloreto de colina e sais de tetrabutilamônio, como o cloreto e o brometo de tetrabutilamônio. Entre os HBDs, destacam-se os ácidos graxos, amida e álcoois, como o ácido decanóico, uréia e etilenoglicol (ZHANG; VIGIER; ROYER; JÉRÔME, 2012). A FIGURA 1 apresenta alguns dos principais HBAs e HBDs mencionados na literatura para a formação de DES do tipo III.

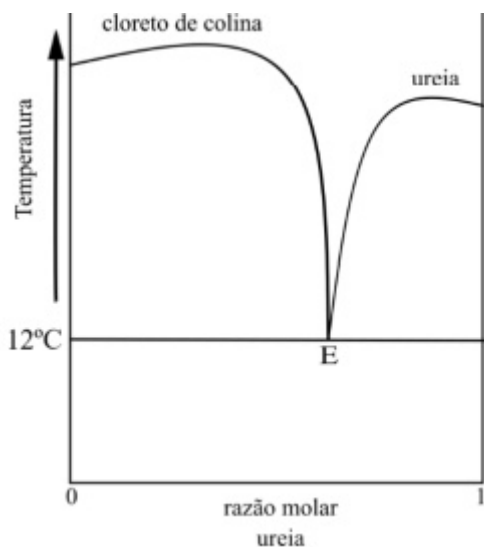
FIGURA 1 - Principais precursores utilizados na síntese dos DES do tipo III.



Fonte: PITON, 2021.

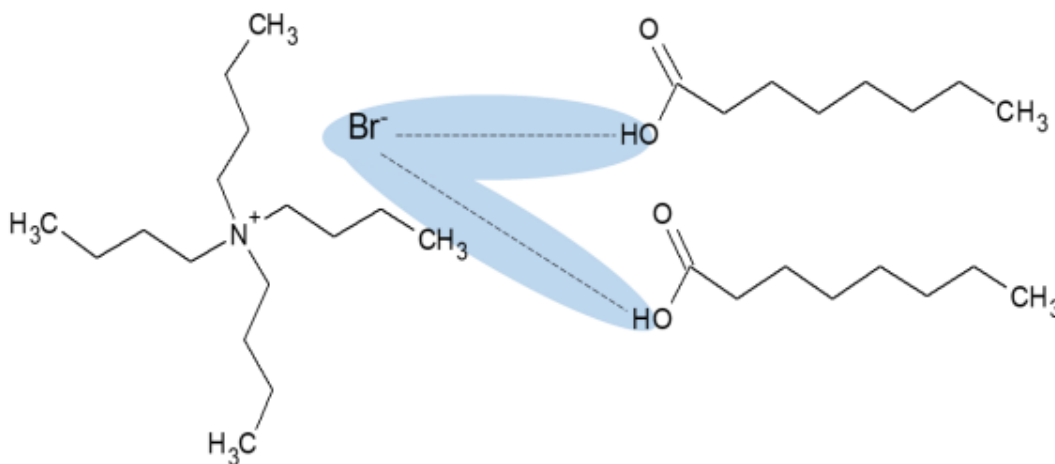
Assim, existe uma proporção molar específica entre os componentes HBA e HBD que resulta na formação de uma ligação de hidrogênio entre o contraíon do sal de amônio quaternário e hidrogênio ácido presente na estrutura do HBD. Essa mistura atinge a menor temperatura de fusão, conforme ilustrado no diagrama de fases apresentado na FIGURA 2. O ponto E no gráfico representa o ponto eutético da mistura de cloreto de colina (ChCl) e ureia. Nesse ponto, a estabilidade do sistema é aumentada devido às ligações de hidrogênio, permitindo que a mistura líquida a uma temperatura muito mais baixa do que seus componentes individuais. A magnitude da redução do ponto de fusão está diretamente relacionada ao grau de interação entre os dois componentes que formam o DES (ZHANG; VIGIER; ROYER; JÉRÔME, 2012).

FIGURA 2 - Diagrama de fases para a mistura eutética de cloreto de colina e ureia (fora de escala).



Fonte: PITON, 2021.

FIGURA 3 - Esquema para a formação da ligação de hidrogênio entre HBA e HBD, a partir de brometo de tetrabutilamônio e ácido octanóico na respectiva razão molar 1:2.



Fonte: PITON, 2021.

Os solventes do tipo III têm ganhado destaque devido à possibilidade de obter o HBA e o HBD a partir de fontes naturais, o que contribui para sua característica de serem considerados solventes verdes (FLORINDO; BRANCO; MARRUCHO, 2019). Dessa forma, os DES do tipo III foram o foco de estudo neste trabalho.

Os solventes eutéticos profundos (DES) também podem ser divididos em grupos mais específicos, como NADES, THEDES e HDES (SANTANA-MAYOR;

RODRÍGUEZ-RAMOS; HERRERA-HERRERA; SOCAS-RODRÍGUEZ; RODRÍGUEZ-DELGADO, 2020). Os NADES são compostos apenas por precursores naturais, como açúcares e aminoácidos, o que reforça a biodegradabilidade desses solventes (PAIVA; CRAVEIRO; AROSO; MARTINS; REIS; DUARTE). Os THEDES, por sua vez, foram acompanhados com foco na aplicação na área farmacêutica e contêm pelo menos um princípio ativo (DUARTE; FERREIRA; BARREIROS; CABRITA; REIS; PAIVA, 2017). Por fim, os HDES são sintetizados a partir de precursores hidrofóbicos, como álcoois de cadeia longa e sais de amônio quaternários (VAN OSCH; ZUBEIR; VAN DEN BRUINHORST; ROCHA; KROON, 2015). Os HDES foram tema de estudo deste trabalho.

### **3.3.1 Preparo dos solventes eutéticos**

Os solventes eutéticos profundos são comumente preparados por meio de dois procedimentos principais. No primeiro método, os HBA e HBD são misturados e aquecidos juntos. Esse método é utilizado quando tanto o HBA quanto o HBD possuem altas temperaturas de fusão, por exemplo, temperaturas de fusão dos precursores em torno de 300 °C. No segundo método, o componente com menor ponto de fusão é fundido primeiro, seguido pela adição do outro componente com ponto de fusão mais elevado. Por exemplo, no preparo do DES a partir de TBABr (ponto de fusão: 103 °C) e ácido decanóico (ponto de fusão: 32 °C), o ácido decanóico é fundido primeiro. Ambas as misturas são aquecidas e agitadas constantemente até formar um líquido homogêneo. Em seguida, o aquecimento é interrompido e a mistura é armazenada em temperatura ambiente (TOME; BAIÃO; DA SILVA; BRETT, 2018).

### **3.3.2 Aplicação dos solventes eutéticos profundos**

Desde quando surgiu, os solventes eutéticos profundos têm se mostrado altamente versáteis, encontrando ampla aplicabilidade em diversos processos. Sua biodegradabilidade, baixa volatilidade e a capacidade de ajustar suas propriedades conforme a necessidade tornam-se especialmente úteis em uma variedade de procedimentos (SHISHOV; POCHIVALOV; NUGBIENYO;

ANDRUCH; BULATOV, 2020). Diversas pesquisas já exploraram o uso desses solventes em métodos cromatográficos, síntese de polímeros, nanociência e outras áreas de aplicação.

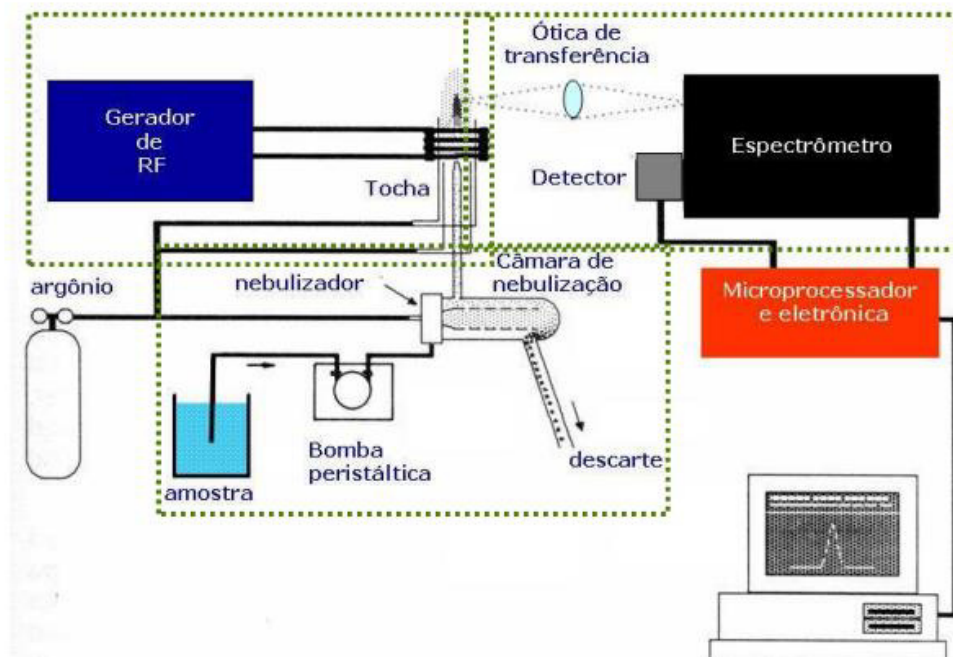
Os solventes eutéticos profundos demonstram um grande potencial para aplicações na eletroquímica e eletroanalítica, além das áreas de pesquisa mencionadas anteriormente. Sua capacidade de dissolver óxidos metálicos tem levado a um aumento no interesse por esses solventes em estudos relacionados à recuperação de metais de importância industrial (ABBOTT; BOOTHBY; CAPPER; DAVIES; RASHEED, 2004). Além disso, permitem a solubilização de outros sais metálicos para diversas finalidades, incluindo a fabricação de materiais de eletrodos, como filmes metálicos e ligas metálicas, utilizados para proteção contra aderência e em aplicações de baterias.

### **3.4 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)**

A espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, do inglês *Inductionly Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*) é uma técnica analítica amplamente utilizada para determinar a concentração vestigiais de elementos em uma amostra. Ela se baseia na excitação de átomos por meio de um plasma de alta temperatura e na detecção das linhas de emissão correspondentes aos elementos presentes (Majumdar & Dubey, 2017).

O ICP-OES é constituído pelos seguintes componentes: gerador de radiofrequências (RF), indutor para formar o plasma, tocha, bomba peristáltica, sistema de introdução de amostra (inclui nebulizador, câmara de nebulização e injetor), colimador (lentes e espelhos), sistema de dispersão e um detector, representados na Figura 4:

Figura 4 - Componentes maioritários e layout de um equipamento ICP-OES. Retirado de (Boss & Fredeen, 2004).



Fonte: SALCEDAS, 2022.

O objetivo da introdução da amostra é transferir uma porção reprodutível e representativa para o plasma, de forma eficiente e livre de interferências. Esse processo depende completamente do tipo de amostra, incluindo o estado físico e químico do analito, bem como o tipo de matriz em que está inserido (Skoog, et al., 2018).

A bomba peristáltica garante um fluxo constante, o que significa que ele permanece independente das características da amostra analisada, como viscosidade e tensão superficial. (Boss & Fredeen, 2004). No nebulizador pneumático de tubo concêntrico, composto por dois tubos finos, a amostra é aspirada por meio de um tubo capilar utilizando um fluxo de alta pressão que circunda o capilar de forma concêntrica. Essa configuração cria uma região de baixa pressão na ponta do capilar, permitindo a aspiração da amostra por meio do efeito Bernoulli (Skoog, et al., 2018).

A câmara de nebulização é posicionada entre o nebulizador e a tocha para conduzir a amostra nebulizada até a tocha ICP. Sua função é garantir o

transporte eficiente e contínuo da amostra nebulizada até o ponto de análise na tocha ICP (Jin, et al., 1991). Esta garante que apenas os *droplets* mais pequenos são direcionados para o canal central do plasma através do tubo injetor da tocha, enquanto os maiores são removidos pelo dreno (Fassel & Kniseley, 1974) (FernándezSánchez, 2018). A câmara de nebulização também desempenha o papel de estabilizar o fluxo da amostra, aguardando as flutuações causadas pelo bombeamento dela. Dessa forma, a câmara de nebulização fornece um fluxo mais uniforme e constante da amostra, minimizando os efeitos do pulsar decorrente do processo de bombeamento. (Boss & Fredeen, 2004).

O plasma de acoplamento indutivo (ICP) é gerado aplicando-se um campo eletromagnético de alta frequência a uma bobina indutiva. Esse campo estabelece um acoplamento indutivo com a amostra, levando à sua ionização e formação do plasma. No núcleo do plasma acoplado indutivamente, a temperatura é mantida em torno de 10.000 K, e três processos ocorrem sequencialmente. Primeiro, a dessolvatação remove o solvente, resultando em partículas sólidas microscópicas. Em seguida, ocorre a vaporização, transformando as partículas em moléculas gasosas. Por fim, acontece a atomização, convertendo as moléculas em átomos livres (Beauchemin, 2020). Por fim, ocorre a transmissão e ionização dos átomos, seguida da emissão de radiação resultante das espécies excitadas retornando ao estado fundamental através da emissão de fótons (Hou & Jones, 2000).

Considerando que o número total de fótons é diretamente proporcional à concentração do elemento na amostra, é possível obter informações quantitativas sobre a concentração do elemento em análise através da intensidade contida no comprimento de onda correspondente ao elemento em questão (Olesik, 1991).

O espectrômetro óptico utilizado na ICP-OES é composto por um sistema de dispersão da radiação e um detector. O sistema de dispersão separa a radiação concentrada em diferentes elementos, identificando suas respectivas linhas de emissão. Essas linhas são então direcionadas para o detector, que convertem a radiação em um sinal elétrico proporcional à intensidade da emissão. O sinal é amplificado, processado e exibido no computador para

análise posterior. Cada linha espectral tratada é específica de um elemento presente na amostra.

A quantificação dos elementos presentes na amostra é realizada pela comparação da intensidade das linhas de emissão com os padrões de referência. (Fernández-Sánchez, 2018). Curvas de calibração são construídas para cada elemento de interesse.

O argônio é o gás escolhido devido à sua natureza quimicamente inerte e alta energia de ionização (15,6 eV). Além disso, o argônio oferece outras vantagens, como a emissão de um espectro relativamente simples, com pouca interferência espectral na emissão. Ele também possui a capacidade de atomizar, ionizar e excitar uma grande variedade de elementos da tabela periódica. Vale ressaltar que o argônio é uma opção de baixo custo em comparação com outros gases raros (Boumans, 1987).

A ICP-OES é uma técnica altamente seletiva para muitos elementos, permitindo a jogabilidade simultânea e precisa de elementos múltiplos (Satyanarayana & Durani.S., 2010) (Fernández-Sánchez, 2018). Além disso, ela pode ser aplicada em uma ampla variedade de áreas (Khan et al., 2021). A eficiência de atomização e ionização, especialmente para análise de analitos em complexos, é necessária à alta temperatura do plasma, que reduz ou elimina possíveis interferências químicas (Boss & Fredeen, 2004). Outra vantagem é a introdução do aerossol no centro da fonte de energia, o que aumenta o tempo de residência do elemento e reduz as interferências da matriz (Boss & Fredeen, 2004). A combinação de sistemas de introdução de exibição com tempos de lavagem rápidos e detecção simultânea garante a rapidez da análise (Olesik, 1991). No entanto, ela também enfrenta desafios, como interferências espectrais e não espectrais, que podem afetar a precisão e exatidão dos resultados analíticos.



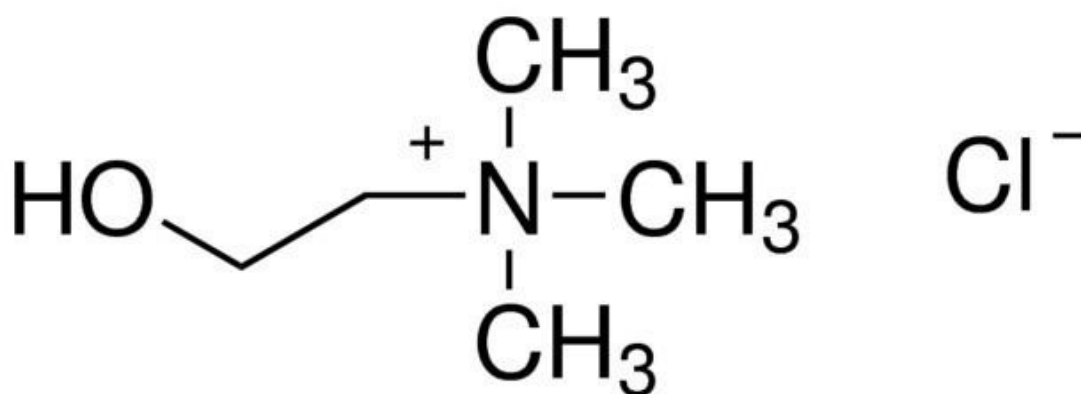
## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Reagentes

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Resíduos Sólidos e Efluentes (LARSE) do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC).

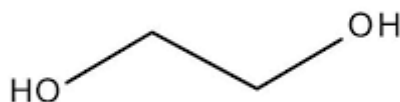
Os reagentes utilizados foram Cloreto de colina (ChCl, ACS científica), monoetilenoglicol (EG, 21 Química), ácido nítrico P.A (HNO<sub>3</sub>, Merck) e ácido clorídrico (HCl, Dinâmica).

Figura 5 – Estrutura molecular do cloreto de colina.



Fonte – O próprio autor, 2023.

Figura 6 – Estrutura molecular do monoetilenoglicol.



Fonte – O próprio autor, 2023.

### 4.2 Equipamento utilizado

#### 4.2.1 Espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

Para a caracterização das amostras digeridas utilizou-se o espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) da marca Thermo Fisher Scientific, modelo iCap 6000.

Figura 7 - Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) da marca Thermo Fisher Scientific, modelo iCap 6000.



Fonte: Catálogo da Thermo Fisher Scientific.

Para determinar a linha de emissão ideal para cada elemento durante a caracterização por ICP OES, considerou-se a intensidade relativa de emissão. Priorizou-se a seleção das linhas de emissão com maiores intensidades relativas a fim de obter melhores sensibilidades. Dessa forma, as linhas de emissão com comprimento de onda em 324,754 nm, 405,781 nm e 228,616 nm, referentes aos elementos Cu, Pb e Co, respectivamente.

Juntamente a isso, as condições operacionais do espectrômetro durante as análises foram:

- Potência aplicada de RF: 1150 W
- Vazão do gás do plasma: 12 L/min
- Vazão do gás de nebulização: 0,45 L/min
- Vazão do gás auxiliar: 0,5 L/min
- Câmara de nebulização: Ciclônica
- Nebulizador: Concêntrico

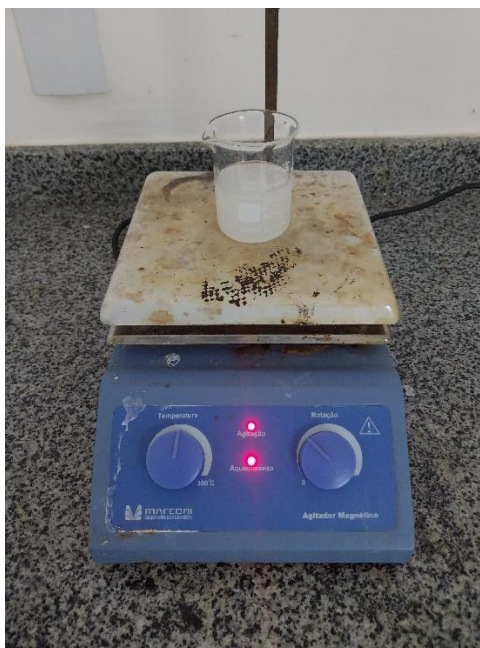
### **4.3 Metodologia**

#### **4.3.1 Síntese do DES**

Para a síntese da etalina, solvente eutético profundo que foi utilizado nesse trabalho, foi utilizado a proporção molar de 1:2 entre ChCl e EG, respectivamente. Pesou-se 40 g de ChCl que foi transferido para um béquer de 100mL que por seguinte recebeu a adição de 33 mL de EG.

Em seguida, os reagentes foram levados a chapa de aquecimento sob agitação constante com o auxílio de um agitador magnético até que se obtivesse um líquido homogêneo incolor. Após isso, a etalina sintetizada foi mantida em dessecador até o início dos experimentos.

Figura 8 – Foto do início do processo de síntese da etalina.



Fonte: O próprio autor, 2023.

Figura 9 – Foto do final do processo de síntese da etalina.



Fonte: O próprio autor, 2023.

#### 4.3.2 Síntese da água régia

Com o objetivo de preparar a amostra nas condições necessárias para ser analisada no equipamento, foi necessário digerir com a água régia. Na síntese da água régia foi utilizado a proporção molar de 1:3 entre  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ , respectivamente. De acordo com os estudos do Benzana (2019), a condição que

apresenta melhores resultados com base na eficiência do processo de digestão foi a utilização de 10 mL de água régia, 750 mg de amostra e aquecimento a 230°C durante 30 minutos.

#### 4.3.3 Obtenção e lixiviação do pó catódico

A amostra foi obtida em um descarte de resíduos eletrônicos. Em seguida, levou-se o material ao um forno a 800°C por 10 minutos. Posteriormente, triturou-se com o auxílio de um pistilo e um almofariz com a finalidade de obter o pó. Após a obtenção, pesou-se em um béquer de 200 mL, aproximadamente, 6 g e adicionou-se 75mL do DES preparado. Depois disso, o béquer foi colocado na chapa de aquecimento sob agitação magnética constante, iniciando-se assim o processo de lixiviação da amostra por 30 minutos ininterruptas.

Por conseguinte, realizou-se a coleta das alíquotas em cada ensaio, totalizando 4 alíquotas. O tempo utilizado para a retira de cada alíquota segue exposto na tabela 3. Em cada alíquota retirada foi adicionado água régia, com o objetivo de realizar o processo de digestão. Ao final da digestão, as soluções foram filtradas, diluídas adequadamente e analisadas usando ICP-OES.

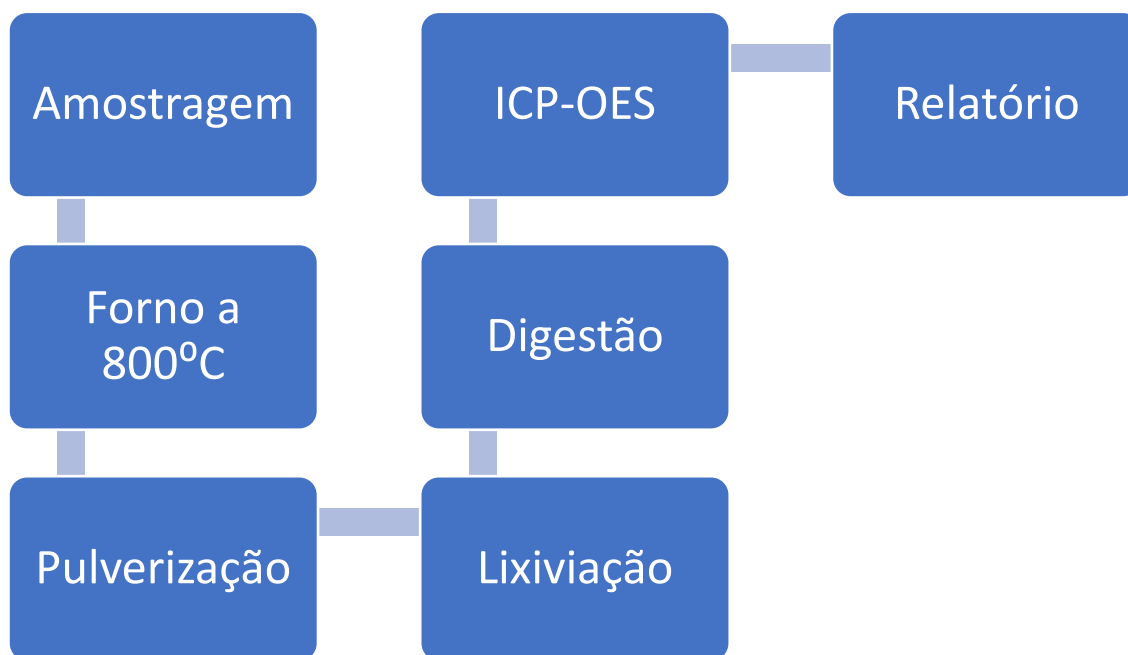
QUADRO 3 – Programação da coleta das alíquotas durante o processo de lixiviação.

<b>Número de alíquotas</b>	<b>Intervalo em minutos de cada extração</b>	<b>Total de minutos corridos</b>
1	0	0
2	5	10
2	10	30

Fonte: O próprio autor, 2023.

Na figura 8 é apresentado um fluxograma com todas as etapas envolvidas no procedimento analítico desenvolvido.

Figura 10 – Fluxograma das etapas envolvidas no procedimento analítico para caracterização dos resíduos eletrônicos.



Fonte: Próprio autor, 2023.

## 5. Resultados e discussões

### 5.1 Estudo da cinética do processo de lixiviação

Os resultados das concentrações dos metais que estão em estudo (Co, Cu e Pb) em cada amostra, já corrigidos pelo branco analítico e pelos fatores de diluição, estão apresentados na Tabela 4.

QUADRO 4 – Concentrações dos metais que estão em estudo pelo tempo de lixiviação.

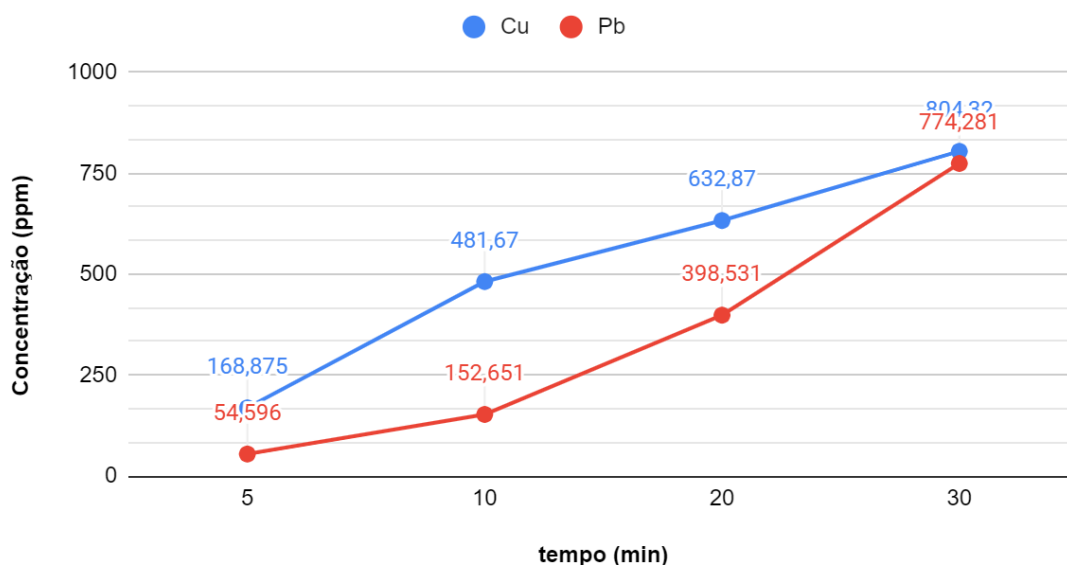
Metal	5 min (ppm)	10 min (ppm)	20 min (ppm)	30 min (ppm)
Co	0,148422	0,259032	0,399612	0,970932
Cu	168,875	481,67	632,87	804,32
Pb	54,596	152,651	398,531	774,281

Fonte: Próprio autor, 2023

As figuras apresentam uma melhor visualização do estudo da cinética do processo de lixiviação:

Gráfico 1 – Gráfico da concentração de cobre e chumbo versus tempo de lixiviação.

### Concentração do Cobre (Cu) e Chumbo (Pb) versus tempo

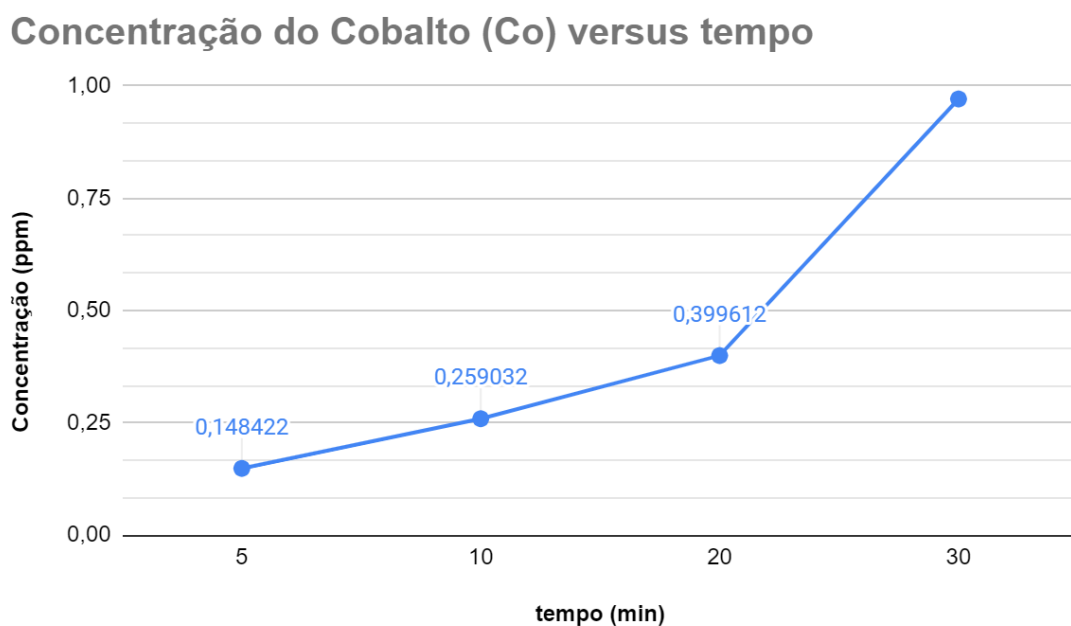


Fonte: Próprio autor, 2023.

Pelos resultados apresentados, é possível concluir que o metal cuja lixiviação ocorre mais rapidamente é o cobre, sendo que se obtém aproximadamente 169 ppm de Cu lixiviado nos primeiros 5 minutos. Segundo TOBAR (2022), a etalina consegue recuperar 17% de cobre na primeira hora e aproximadamente, 5800 ppm de Cu nas primeiras horas de lixiviação, ou seja, os resultados obtidos na literatura são consistentes com os valores encontrados. A boa extração de cobre mostrou a possibilidade de novos estudos para uma possível recuperação seletiva deste metal.

Em relação ao chumbo, o resultado obtido corrobora com os demais trabalhos, visto que, que a lixiviação do Pb por etalina aumenta ao longo do tempo, tem 78% da dissolução dentro da primeira hora e é possível obter 1,2 a 3,4 g de chumbo solubilizado de sulfato ( $\text{PbSO}_4$ ) por Kg utilizando a etalina. (TOBAR, 2022).

Gráfico 2 – Gráfico da concentração de cobalto versus o tempo de lixiviação



Fonte: Próprio autor, 2023.



Comparando-se com outros metais, o Co apresenta uma menor velocidade para ser lixiviado devido ter a necessidade de se reduzir. O resultado do processo de lixiviação para o Co corresponde ao que se encontra na literatura, visto que, os primeiros 30 minutos são essenciais para sua lixiviação, pois é o período em que se tem o maior aumento (SILVA, 2022).

Vale salientar que as variações na solubilidade dos diferentes metais em DES em diferentes estudos podem estar relacionadas aos diferentes métodos de análise ou às diferenças nas propriedades físicas do pó sólido, como tamanho de partícula e cristalinidade, ou ao teor de água no DES, onde o óxido metálico é menos solúvel em solução aquosa.

## 5.2 Trabalhos futuros

Além dos metais em estudo, notou-se que os metais Antimônio, Estanho, Molibdênio e Zinco apresentaram promissores resultados de recuperação em lixos eletrônicos, e que se mostram com um grande potencial para futuros estudos, visto que com esse tema se tem poucos trabalhos na literatura. Os dados obtidos estão na tabela 5:

QUADRO 5 – Concentrações dos metais pelo tempo de lixiviação.

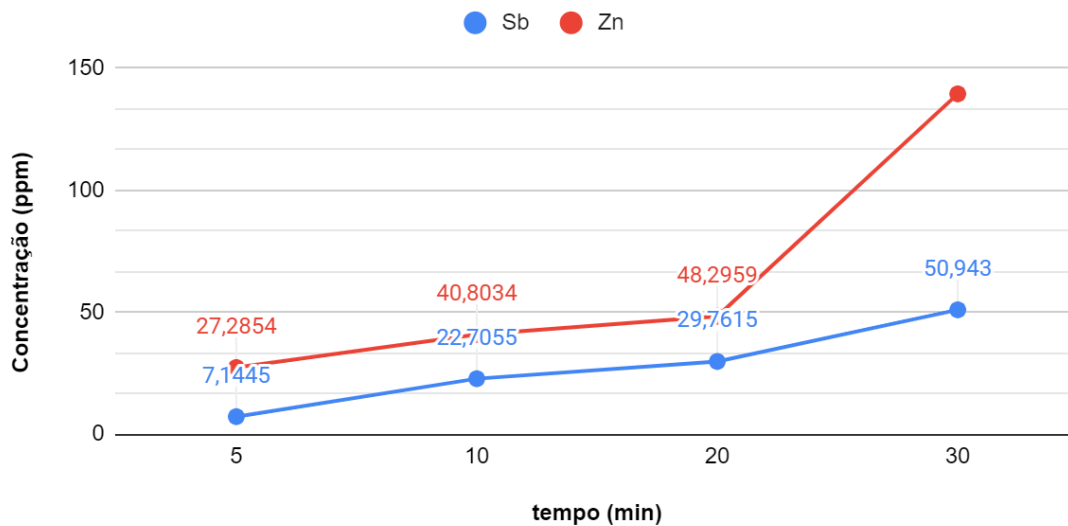
<b>Metal</b>	<b>5 min (ppm)</b>	<b>10 min (ppm)</b>	<b>20 min (ppm)</b>	<b>30 min (ppm)</b>
Mo	0,072216	0,134676	0,188451	0,294201
Sb	7,1445	22,7055	29,7615	50,943
Sn	11,75	47,651	128,831	352,436
Zn	27,2854	40,8034	48,2959	139,4659

Fonte: Próprio autor, 2023

As figuras apresentam uma melhor visualização do estudo da cinética do processo de lixiviação:

Gráfico 3 – Gráfico da concentração do antimônio e zinco versus o tempo de lixiviação.

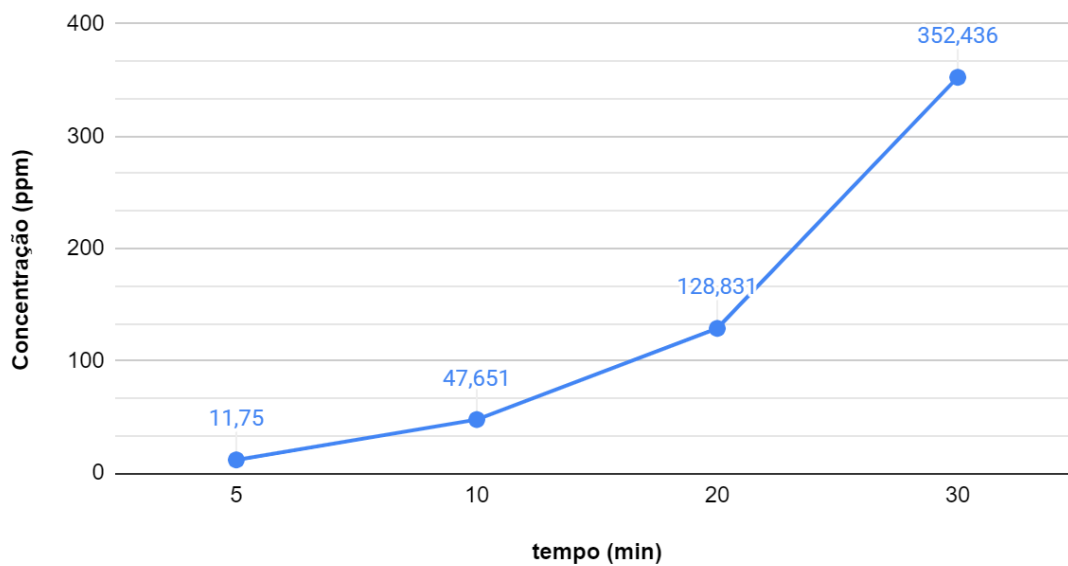
### Concentração do Antimônio (Sb) e Zinco (Zn) versus tempo



Fonte: Próprio autor, 2023.

Gráfico 4 – Gráfico da concentração de estanho versus tempo de lixiviação.

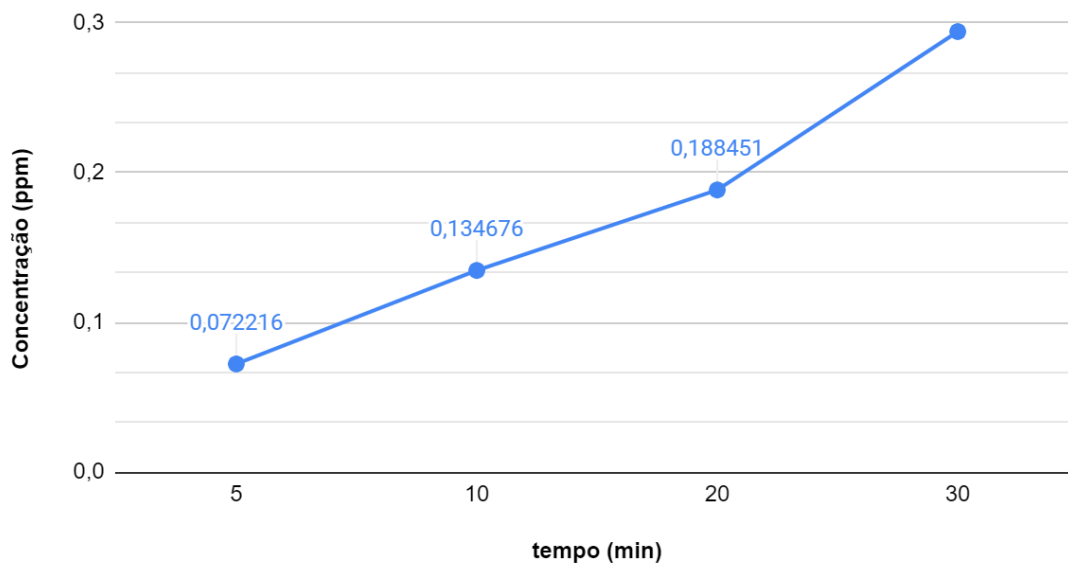
### Concentração do Estanho (Sn) versus tempo



Fonte: Próprio autor, 2023.

Gráfico 5 – Gráfico da concentração de molibdênio versus tempo de lixiviação.

### Concentração do Molibdênio (Mo) versus tempo



Fonte: Próprio autor, 2023.

## 6. CONCLUSÃO

Em suma, a síntese do solvente eutético profundo (DES), conhecido como etalina, e sua aplicação como um potencial solvente verde no processo de recuperação dos metais de interesse (Co, Cu e Pb) de resíduos sólidos foram alcançados com sucesso.

Com base nesses resultados promissores obtidas por meio da técnica de ICP-OES, demonstraram a etalina como uma alternativa viável aos solventes convencionais no campo da recuperação de metais, abrindo caminho para futuras pesquisas e aplicações práticas na área de sustentabilidade e reciclagem de materiais.

É importante ressaltar que essa pesquisa é apenas o início de um estudo abrangente, que requer testes adicionais para quantificar, caracterizar e remover amostras metálicas da matriz lixiviada.

## REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A.P.; BOOTHBY, D.; CAPPER, G.; DAVIES, D.L. & RASHEED, R.K. **"Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids"**. Journal of the American Chemical Society, 126 (29): 9142, 2004.
- ABBOTT, A.P.; CAPPER, G.; DAVIES, D.L.; MCKENZIE, K.J. & OBI, S.U. **"Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride"**. Journal of Chemical & Engineering Data, 51 (4): 1280, 2006.
- ABBOTT, A.P.; CAPPER, G.; DAVIES, D.L.; MUNRO, H.L.; RASHEED, R.K. & TAMBYRAJAH, V. **"Preparation of novel, moisture-stable, Lewisacidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains"**. Chemical Communications, 19: 2010, 2001.
- ALOMAR, M.K.; ALSAADI, M.A.; HAYYAN, M.; AKIB, S. & HASHIM, M.A.J.A.S.S. **"Functionalization of CNTs surface with phosphonum based deep eutectic solvents for arsenic removal from water"**. Applied Surface Science, 389: 12, 2016.
- ANASTAS, P.T. & WILLIAMSON, T.C. **"Green chemistry: an overview"**. ACS Publications, 626: 17, 1996.
- ARMENTA, S.; GARRIGUES, S. & DE LA GUARDIA, M. **"The role of green extraction techniques in Green Analytical Chemistry"**. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 71: 7, 2015.
- AUGUSTO, K. K. L. **"ELETRÓDO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO HIDROFÓBICO E SUA APLICAÇÃO VOLTAMÉTRICA"**. São Carlos, 2021. 109 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos.
- BALDÉ, CP et al. **The global e-waste monitor - 2014**. Universidade das Nações Unidas, IAS – SCYCLE, Bonn, Alemanha, 2015.
- BEAUCHEMIN, D., 2020. **Sample Introduction Systems in ICPMS and ICPOES**. 1ª ed. s.l.:Elsevier.

BERNASCONI, R.; PANZERI, G.; FIRTIN, G.; KAHYAOGU, B.; NOBILI, L. & MAGAGNIN, L. **"Electrodeposition of ZnNi alloys from choline chloride/ethylene glycol deep eutectic solvent and pure ethylene glycol for corrosion protection"**. The Journal of Physical Chemistry B, 124 (47): 10739, 2020.

BEZANA, T. B. **"Desenvolvimento De Procedimento Analítico Para A Caracterização De Resíduos Eletrônicos"**. São Carlos, 2019. 70 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos.

BOSS, C. B. & Fredeen, K. J., 2004. **"Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry"**. 3<sup>a</sup> ed. s.l.:Perkin Elmer.

BOUMANS, P., 1987. **"Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy"**. s.l.:John Wiley & Sons.

BRETT, C.M.J.C.O.I.E. **"Deep eutectic solvents and applications in electrochemical sensing"**. Current Opinion in Electrochemistry, 10: 6, 2018.

BUBALO, M.C.; ĆURKO, N.; TOMAŠEVIĆ, M.; GANIĆ, K.K. & REDOVNIKOVIĆ, I.R.J.F.C. **"Green extraction of grape skin phenolics by using deep eutectic solvents"**. Food chemistry, 200: 8, 2016.

CANÇÃO, Q.; LI, J.; ZHAO, W. **Impacto ambiental das atividades primitivas de reciclagem de lixo eletrônico em Guiyu, China**. Monitoramento e Avaliação Ambiental, v. 186, n. 11, pág. 8131-8143, 2014.

CARIATI, L.S. & BUORO, R.M. **"Evaluation of ionic natural deep eutectic solvents (NADES) modified binders towards the chemical properties of carbon paste electrodes"**. Electrochemistry Communications, 109: 5, 2019.

CASTRO, A.C. **"INVESTIGAÇÃO DO USO DE MICRO-ONDAS/SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS NA SÍNTESE DE ESPIRO 1,3,4-TIADIAZOLINAS DERIVADAS DA ISATINA"**. João Pessoa, 2021. 187 p. Tese (Doutorado em em Química) – Universidade Federal da Paraíba.

CHEN, J.; ZHANG, J.; XU, H.; OUYANG, Y.; ZHAN, F.; LI, Q.J.P.E.L.- D.S. & NANOSTRUCTURES **"Fabrication of PbS thin films composed of highly**

**(200)-oriented nano-/micro-rods in deep eutectic solvent".** *Physica E: Low-dimensional Systems Nanostructures*, 72: 5, 2015.

DUARTE, A.R.C.; FERREIRA, A.S.D.; BARREIROS, S.; CABRITA, E.; REIS, R.L.; PAIVA, A.J.E.J.O.P. & BIOPHARMACEUTICS **"A comparison between pure active pharmaceutical ingredients and therapeutic deep eutectic solvents: Solubility and permeability studies"**. *European Journal of Pharmaceutics Biopharmaceutics*, 114: 9, 2017.

ESPINO-LÓPEZ, I.E.; ROMERO-ROMO, M.; DE OCA-YEMHA, M.G.M.; MORALES-GIL, P.; RAMÍREZ-SILVA, M.T.; MOSTANY, J. & PALOMAR-PARDAVÉ, M. **"Palladium nanoparticles electrodeposition onto glassy carbon from a deep eutectic solvent at 298 K and their catalytic performance toward formic acid oxidation"**. *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (1): D3205, 2018.

FAN, Y. & PICCHIONI, F. **"Modification of starch: a review on the application of "green" solvents and controlled functionalization"**. *Carbohydrate Polymers*, 241: 19, 2020.

FASSEL, V. A. & KNISELEY, R. N., 1974. **"Inductively coupled plasma. Optical emission spectroscopy. Analytical Chemistry"**, 46(13), pp. 1110A-1120a.

FERNÁNDES-SÁNCHEZ, M. L., 2018. **"Optical Atomic Emission Spectrometry—Inductively Coupled Plasma"**. Em: P. Worsfold, A. Alan Townshend & C. Poole, edits. *Encyclopedia of Analytical Science*. s.l.:Elsevier, pp. 210-215.

FLORINDO, C.; BRANCO, L.C. & MARRUCHO, I.M.J.C. **"Quest for Green-Solvent Design: From Hydrophilic to Hydrophobic (Deep) Eutectic Solvents"**. *ChemSusChem*, 12: 11, 2019.

GAŁUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.M.; KONIECZKA, P. & NAMIEŚNIK, J. **"Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures"**. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 37:12, 2012.

GU, Y. & JÉRÔME, F.J.C.S.R. **"Bio-based solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry"**. *Chem Soc Rev*, 42: 21, 2013.

HÄCKL, K. & KUNZ, W. "**Some aspects of green solvents**". Langmuir, 21: 9, 2018.

HOU, X. & JONES, B. T., 2000. "**Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry**". Em: R. Meyers, ed. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, pp. 9468- 9485.

JIN, Q., ZHU, C. H., BORDER, M. W. & HIEFTJE, G. M., 1991. "**A microwave plasma torch assembly for atomic emission spectrometry**". Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 46(3), pp. 417-430.

KALAMBATE, P.K.; RAO, Z.; WU, J.; SHEN, Y.; BODDULA, R. & HUANG, Y. "**Electrochemical (bio) sensors go green**". Biosensors and Bioelectronics, 163: 16, 2020.

KHAN, S. R., SHARMA, B., CHAWLA, P. A. & BHATIA, R., 2021. "**Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis**". Food Analytical Methods, Volume 15, pp. 666-688.

LI, J. et al. "**Reciclagem de resíduos de placas de circuito impresso: uma revisão das tecnologias atuais e do status do tratamento na China**". Journal of Hazardous Materials, v. 164, p. 399-408, 2015.

LIN, F.J.S.M. & TECHNOLOGIES "**Efficient recovery of extra-heavy oil using a naturally abundant green solvent: Toward a more sustainable oil-solid-water separation**". Sustainable Materials and Technologies, 25: 9, 2020.

LIONETTO, F.; TIMO, A. & FRIGIONE, M.J.T.A. "**Curing kinetics of epoxy-deep eutectic solvent mixtures**". Thermochimica Acta, 612: 9, 2015.

LÓPEZ, R.; DÁMATO, R.; TRABALZA-MARINUCCI, M.; REGNI, L.; PROETTI, P.; MARATTA, A.; CERUTTI, S. & PACHECO, P. "**Green and simple extraction of free seleno-amino acids from powdered and lyophilized milk samples with natural deep eutectic solvents**". Food Chemistry, 326: 8, 2020.

MAJUMDAR, A. J. & Dubey, N. "**Applications of inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-OES) in impurity profiling of**



**pharmaceuticals**". International Journal of Pharmaceutical and Life Sciences, 8(1), 2017.

MILLER, M.A.; WAINRIGHT, J.S. & SAVINELL, R.F. "**Iron electrodeposition in a deep eutectic solvent for flow batteries**". Journal of The Electrochemical Society, 164 (4): A796, 2017.

OLESIK, J. W. "**Elemental Analysis Using ICP-OES and ICP/MS**". Analytical Chemistry, Volume 63, pp. 12A-21A, 1991.

PAIVA, A.; CRAVEIRO, R.; AROSO, I.; MARTINS, M.; REIS, R.L.; DUARTE, A.R.C.J.A.S.C. & ENGINEERING "**Natural deep eutectic solvents–solvents for the 21st century**". ACS Sustainable Chemistry Engineering

PENG, L.; HU, Z.; LU, Q.; TANG, Z.; JIAO, Y. & XU, X. "**DEs: Green solvents for transition metal catalyzed organic reactions**". Chinese Chemical Letters, 30: 6, 2019.

PEREIRA, C.V.; SILVA, J.M.; RODRIGUES, L.; REIS, R.L.; PAIVA, A.; DUARTE, A.R.C. & MATIAS, A.J.S.R. "**Unveil the anticancer potential of limomene based therapeutic deep eutectic solvents**". Scientific reports, 9: 11, 2019.

PITON, G.R. "**Desenvolvimento de eletrodo modificado com o solvente eutético profundo cloreto de colina/glicerol para a determinação simultânea de paracetamol e diclofenaco**". São Carlos, 2021. 101 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos.

PŁOTKA-WASYLKA, J.; DE LA GUARDIA, M.; ANDRUCH, V. & VILKOVÁ, M.J.M.J. "**Deep eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences**". Microchemical Journal

PNUMA. **Global E-waste Monitor 2017**. Universidade das Nações Unidas (UNU), União Internacional de Telecomunicações (ITU) e Associação Internacional de Resíduos Sólidos (ISWA), 2019.

ROBINSON, BH **Lixo eletrônico: uma avaliação da produção global e impactos ambientais**. Ciência do Meio Ambiente Total, v. 408, n. 2, pág. 183-191, 2009.

ŞAHİN, S. "**Tailor-designed deep eutectic liquids as a sustainable extraction media: an alternative to ionic liquids**". Journal of pharmaceutical biomedical analysis, 174: 6, 2019.

SALCEDAS, M. R. M. Q. R. "**VALIDAÇÃO DE UM MÉTODO DE ANÁLISE MULTI-ELEMENTAR PARA ANÁLISE DE VINHOS, MOSTOS E AGUARDENTES USANDO A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-OES)**". 2022. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar) - Universidade Católica Portuguesa.

SANTANA-MAYOR, Á.; RODRÍGUEZ-RAMOS, R.; HERRERAHERRERA, A.V.; SOCAS-RODRÍGUEZ, B. & RODRÍGUEZDELGADO, M.Á.J.T.T.I.A.C. "**Deep eutectic solvents. The new generation of green solvents in analytical chemistry**". Trends in Analytical Chemistry, 134: 19, 2020

SATYANARAYANA, K. & DURANI.S., 2010. "**Separation and inductively coupled plasma optical emission spectrometric (ICP-OES) determination of trace impurities in nuclear grade uranium oxide**". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Volume 285, pp. 659-665.

SHARMA, S.K.; CHAUDHARY, A. & SINGH, R.J.R.J.O.C. "**Gray chemistry verses green chemistry: challenges and opportunities**". 1: 26, 2008.

SHISHOV, A.; POCHIVALOV, A.; NUGBIENYO, L.; ANDRUCH, V. & BULATOV, A.J.T.T.I.A.C. "**Deep eutectic solvents are not only effective extractants**". TrAC Trends in Analytical Chemistry, 129: 13, 2020.

SILVA, A. T. "**Viabilidade Do Uso De Solvente Eutético Para Dissolução Seletiva De Cobalto e Lítio Oriundos De Baterias Íon-Lítio Descartadas**". Dissertação – Universidade Federal de Viçosa, 2022.

SILVA, G. B. "**Uso De Solventes Eutéticos Profundos Na Recuperação De Metais Tóxicos Em Baterias De Chumbo Ácida**". Alegre, 2023. 39 p. Monografia (Licenciatura em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo.

SKOOG, D. A., Holler, F. J. & Crouch, S. R., 2018. "**An Introduction to Optical Atomic Spectrometry**". Em: Principles of Instrumental Analysis. 7ª ed. Boston, EUA: Cengage Learning, pp. 231-252.

ŠKULCOVÁ, A.; MAJOVÁ, V.; DUBAJ, T. & JABLONSKÝ, M. "**Physical properties and thermal behavior of novel ternary green solvents**". Journal of Molecular Liquids, 287: 6, 2019.

SMITH, E.L.; ABBOTT, A.P. & RYDER, K.S.J.C.R. "**Deep eutectic solvents (DEEs) and their applications**". Chemical reviews, 114: 23, 2014.

TAN, T.; ZHANG, M.; WAN, Y. & QIU, H.J.T. "**Utilization of deep eutectic solvents as novel mobile phase additives for improving the separation of bioactive quaternary alkaloids**". Talanta, 149: 6, 2016.

TOBAR, C. F. A. "**Evaluación De La Aplicación De Disolventes Eutécticos Profundos Basados En Cloruro De Colina Para La Lixiviación De Metales (Cu, Pb, Fe Y Zn) Provenientes De Um Concentrado Polimetálico**". Dissertação (Mestrado em Metalurgia) – Facultad de Ingeniería Química Y Agroindustria, 2022.

TOME, L.I.; BAIÃO, V.; DA SILVA, W. & BRETT, C.M.J.A.M.T. "**Deep eutectic solvents for the production and application of new materials**". Applied Materials Today, 10: 22, 2018.

UNIVERSIDADE DAS NAÇÕES UNIDAS. **Monitor Global de Lixo Eletrônico 2014**. 2015.

VAN OSCH, D.J.; DIETZ, C.H.; WARRAG, S.E.; KROON, M.C.J.A.S.C. & ENGINEERING "**The Curious Case of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents: a Story on the Discovery, Design and Applications**". ACS Sustainable Chemistry Engineering

VAN OSCH, D.J.; ZUBEIR, L.F.; VAN DEN BRUINHORST, A.; ROCHA, M.A. & KROON, M.C.J.G.C. "**Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants**". Green Chemistry, 17: 4, 2015.

WANG, S.; PENG, X.; ZHONG, L.; JING, S.; CAO, X.; LU, F. & SUN, R.J.C.P. "**Choline chloride/urea as an effective plasticizer for production of cellulose films**". Carbohydrate polymers 117: 7, 2015.

ZHANG, J.; GU, C.; YAN, W.; TU, J. & DING, X. "**Fabrication and corrosion property of conversion films on magnesium alloy from deep eutectic solvent**". Surface and Coatings Technology, 344: 702, 2018.

ZHANG, Q.; VIGIER, K.D.O.; ROYER, S. & JÉRÔME, F.J.C.S.R. "**Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications**". 41: 40, 2012.

ZHANG, Q.; VIGIER, K.D.O.; ROYER, S. & JÉRÔME, F.J.C.S.R. "**Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications**". Chem Soc Rev, 41: 40, 2012.