

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS  
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ANA BEATRIZ SOARDI ARAKAKI

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE METAIS CRÍTICOS DE PLACAS DE CIRCUITO  
IMPRESSO UTILIZANDO SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS**

SÃO PAULO

2025

ANA BEATRIZ SOARDI ARAKAKI

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE METAIS CRÍTICOS DE PLACAS DE CIRCUITO  
IMPRESSO UTILIZANDO SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS**

Trabalho de conclusão de curso de  
Engenharia de Materiais da Escola  
Politécnica de Universidade de São  
Paulo.

Orientadora: Prof. Denise Croce  
Romano Espinosa

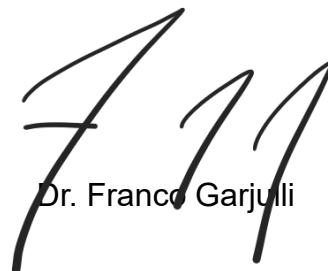
Coorientador: Franco Garjulli

SÃO PAULO

2025

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Versão final revisada pelo coorientador



Dr. Franco Garjulli

#### Catálogo-na-publicação

Arakaki, Ana Beatriz Soardi

Estudo da extração de metais críticos de placas de circuito impresso utilizando solventes eutéticos profundos / A. B. S. Arakaki -- São Paulo, 2025.  
74 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Hidrometalurgia 2.Reciclagem 3.Lixiviação 4.Metals críticos 5.Solventes eutéticos profundos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer primeiramente à minha orientadora, Prof. Denise Croce Romano Espinosa, pelas oportunidades durante o período de graduação: desde a iniciação científica até o desenvolvimento do presente trabalho.

Ao meu coorientador, Franco Garjulli, que foi professor, mentor e amigo nos últimos anos. Obrigada por todos os ensinamentos, dentro e fora do laboratório. Sua paixão por ensinar me inspira.

À minha mãe, Rafaella Soardi, que sempre fez o possível e o impossível para que eu pudesse ir atrás dos meus sonhos. Todas as minhas conquistas são nossas. Se hoje tenho coragem e confiança para trilhar meu caminho, é porque fui incentivada incondicionalmente por você.

Ao meu irmão, Heitor, que acredita mais em mim do que eu mesma. E que, apesar da idade, me ensina diariamente sobre as coisas fáceis e difíceis da vida.

Aos amigos que estiveram comigo durante os anos de graduação, em especial à Nicole Terzella e Paloma Minharro, mulheres que eu admiro e que me mostram todos os dias o poder das amizades femininas em minha vida. Obrigada por sempre caminharem ao meu lado.

A todos os colaboradores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT), que compartilharam os dias comigo nos últimos 5 anos e permitiram, direta ou indiretamente, que eu desenvolvesse o presente trabalho.

## RESUMO

O presente estudo tem como objetivo investigar e analisar o uso de solventes eutéticos profundos (DESs) como agentes lixiviantes para recuperação de metais críticos – Cu, Zn, Ni e Sn – de placas de circuito impresso (PCIs). Visto o crescente volume de lixo eletrônico e a falta de maneiras de descarte ambientalmente sustentáveis, os DESs surgem como alternativa promissora aos ácidos inorgânicos tradicionalmente utilizados nas rotas metalúrgicas. Com esse cenário em mente, foram preparados três sistemas de solventes distintos, utilizando cloreto de colina (ChCl) como acceptor de ligações de hidrogênio (HBA) e ácido cítrico, málico ou oxálico como doadores de ligações de hidrogênio (HBDs). Foram realizados experimentos de lixiviação sob diferentes razões sólido-líquido (S/L) entre resíduo e DES e temperaturas distintas, avaliando-se a porcentagem de extração de metais. Além disso, os reagentes puros, os solventes sintetizados e os licores de lixiviação foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados evidenciaram aumento da porcentagem de extração dos metais sob condições de maiores temperaturas e proporções S/L mais baixas (como 1:10 e 1:20). As análises FTIR confirmaram a formação de redes de ligações de hidrogênio no sistema e a sua estabilidade térmica mesmo após o processo de lixiviação.

Palavras-chave: solventes eutéticos profundos, placas de circuito impresso, lixiviação, metais críticos

## ABSTRACT

The purpose of this work is to investigate and analyze the use of Deep Eutetic Solvents (DESs) as leaching agents for the recovery of critical metals – such as Cu, Zn, Ni and Sn – from printed circuit boards (PCBs). Given the growing volume of electronic waste and the lack of environmentally sustainable disposal methods, DESs emerges as a promising alternative to inorganic acids, which are traditionally used in metallurgical routes. In this context, three solvent systems were prepared using choline chloride (ChCl) as a hydrogen bond acceptor (HBA) and citric, malic or oxalic acid as hydrogen bond donors (HBDs). Leaching experiments were performed in different solid-liquid ratios (S/L) between the residue and the DES, as well as at distinct temperatures, analyzing the metal extraction percentages. Additionally, the pure reagents, synthesized solvents and leachate solutions were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results showed an increase in the percentage of metal extraction under higher temperatures and lower S/L ratios (such as 1:10 and 1:20). The FTIR analyses confirmed the formation of hydrogen-bond networks in the system and its thermal stability even after the leaching process.

Key words: deep eutetic solvents, printed circuit boards, leaching, critical metals

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição média de uma PCI .....	14
Tabela 2: Densidade de DESs à base de $\text{ChCl}$ , sob diferentes temperaturas .	36
Tabela 3: Reagentes utilizados para os ensaios e respectivas finalidades .....	43
Tabela 4: teor dos principais metais encontrados nas PCIs .....	45
Tabela 5: proporções mássicas entre HBA e HBD para síntese dos DESs .....	45
Tabela 6: porcentagem de extração de Cu, em função da razão S/L, proveniente da lixiviação com diferentes tipos de DESs .....	57
Tabela 7: porcentagem de extração de Zn, em função da razão S/L, proveniente da lixiviação com diferentes tipos de DESs .....	58
Tabela 8: porcentagem de extração de Ni, em função da razão S/L, proveniente da lixiviação com diferentes tipos de DESs .....	58
Tabela 9: porcentagem de extração de Sn, em função da razão S/L, proveniente da lixiviação com diferentes tipos de DESs .....	58
Tabela 10: porcentagem de extração de Cu proveniente da lixiviação com DESs em temperaturas distintas .....	62
Tabela 11: porcentagem de extração de Zn proveniente da lixiviação com DESs em temperaturas distintas .....	62
Tabela 12: porcentagem de extração de Ni proveniente da lixiviação com DESs em temperaturas distintas .....	62
Tabela 13: porcentagem de extração de Sn proveniente da lixiviação com DESs em temperaturas distintas .....	63

## Lista de Figuras

Figura 1: PCI monolateral .....	15
Figura 2: PCI dupla face.....	15
Figura 3: PCI multicamadas .....	16
Figura 4: etapas de processamento de PCIs .....	19
Figura 5: Estrutura dos cátions comumente utilizados na composição de ILs .	25
Figura 6: principais tipos de HBDS HBAs e HBDs utilizados para sintetizar os DESs .....	27
Figura 7: classificação dos tipos de DESs .....	28
Figura 8: Diagrama de fase de um sistema binário .....	30
Figura 9: Comparação entre diagramas de fase de misturas eutéticas e eutéticas profundas .....	31
Figura 10: Comparação entre processos utilizando micro-ondas e ultrassom .	33
Figura 11: Principais aplicações dos DESs na extração de metais .....	40
Figura 12: Reagentes homogeneizados antes do processo de aquecimento .	46
Figura 13: Reagentes durante o processo de sintetização do DES .....	46
Figura 14: processo de filtração da solução de DES e óxido metálico.....	47
Figura 15: Processo de lixiviação de resíduo sintético de PCIs com DES à base de ácido oxálico à 45°C.....	48
Figura 16: Processo de lixiviação de resíduo sintético de PCIs com DES à base de ácido oxálico à 65°C.....	48
Figura 17: estrutura molecular do ácido oxálico .....	52
Figura 18: gráfico de transmitância em função do número de onda para o ácido oxálico .....	52
Figura 19: estrutura molecular do ácido cítrico.....	53
Figura 20: gráfico de transmitância em função do número de onda para o ácido cítrico.....	53
Figura 21: estrutura molecular do ácido málico .....	54
Figura 22: gráfico de transmitância em função do número de onda para o ácido málico .....	54
Figura 23: estrutura molecular do cloreto de colina.....	55
Figura 24: gráfico de transmitância em função do número de onda para o cloreto de colina .....	55

Figura 25: gráfico de transmitância em função do número de onda para o DES, o ácido oxálico e o cloreto de colina.....	56
Figura 26: gráfico de transmitância em função do número de onda para o DES, o ácido cítrico e o cloreto de colina .....	56
Figura 27: gráfico de transmitância em função do número de onda para o DES, o ácido málico e o cloreto de colina .....	56
Figura 28: Gráfico de porcentagem de extração em função da razão S/L para DES à base de ácido cítrico .....	60
Figura 29: Gráfico de porcentagem de extração em função da razão S/L para DES à base de ácido málico .....	61
Figura 30: Gráfico de porcentagem de extração em função da razão S/L para DES à base de ácido oxálico.....	61
Figura 31: porcentagem de extração de metais em função da temperatura para o DES à base de ChCl e ácido cítrico .....	64
Figura 32: porcentagem de extração de metais em função da temperatura para o DES à base de ChCl e ácido málico .....	64
Figura 33: porcentagem de extração de metais em função da temperatura para o DES à base de ChCl e ácido oxálico.....	64
Figura 34: comparação entre espectros de licores de lixiviação de DES à base de ChCl e ácido cítrico em diferentes temperaturas.....	66
Figura 35: comparação entre espectros de licores de lixiviação de DES à base de ChCl e ácido oxálico em diferentes temperaturas .....	67

## Sumário

1. Introdução .....	12
2. Revisão bibliográfica .....	13
2.1. Placas de Circuito Impresso (PCIs) .....	13
2.3. Métodos de reciclagem de PCIs.....	18
2.3.1. Reciclagem mecânica.....	20
2.3.2. Hidrometalurgia.....	21
2.4. Possíveis substitutos aos ácidos .....	24
2.4.1. Líquidos iônicos .....	24
2.4.2. Solventes eutéticos profundos (DESs).....	26
3. Objetivo .....	43
4. Materiais e métodos .....	43
4.1. Materiais utilizados .....	43
4.1.1. Reagentes químicos.....	43
4.1.2. Equipamentos e instrumentos .....	44
4.1.3. Caracterização e análise .....	44
4.2. Preparação dos óxidos metálicos e do resíduo sintético.....	44
4.3. Síntese dos DESs .....	45
4.4. Ensaio de lixiviação.....	47
4.4.1. Lixiviação dos óxidos metálicos.....	47
4.4.2. Lixiviação do resíduo sintético .....	48
4.5. Análises químicas .....	49
4.5.1. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).....	49
4.5.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	50
5. Resultados e discussão .....	51
5.1. Caracterização dos reagentes e solventes.....	51
5.2. Lixiviação dos óxidos metálicos.....	57
5.3. Lixiviação do resíduo sintético.....	61
5.3.1. Extração dos metais.....	61
5.3.2. Análise do licor de lixiviação .....	66
6. Conclusão.....	68

**7. Referências bibliográficas ..... 70**

## 1. Introdução

Com o avanço tecnológico observado nas últimas décadas, vivencia-se um crescimento exponencial tanto da produção quanto do consumo de equipamentos eletroeletrônicos obsoletos, com tempo de vida útil curto e, conseqüentemente, alta geração de resíduos. (ZENG, X. et al.)

Dentre tais resíduos, as placas de circuito impresso (PCIs) se destacam, uma vez que possuem uma grande diversidade de materiais em sua composição, principalmente metais de alto valor econômico, como cobre, níquel, zinco e estanho, além de metais preciosos, como ouro e prata. Entretanto, a sua multiplicidade composicional torna o reaproveitamento um desafio.

Somado ao volume elevado de resíduos, a destinação inadequada das PCIs é um fator que acarreta diversos problemas econômicos e principalmente ambientais. Diversas regiões no mundo descartam esses equipamentos em aterros ou os queimam a céu aberto, o que libera substâncias tóxicas, poluindo solo, ar e água. (CANAL MARQUES; CABRERA; DE FRANGA MALFATTI, 2013)

Tendo em vista tal realidade, a recuperação de metais contidos nas PCIs apresenta tanto uma alternativa ambientalmente sustentável, quanto uma oportunidade econômica, através do seu retorno à cadeia produtiva.

Dentre as rotas de reciclagem comumente utilizadas para resíduos eletrônicos, uma das principais é a hidrometalurgia. Entretanto, a utilização de ácidos fortes, como ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico, e a geração de reagentes secundários ainda são impasses à sua disseminação. (RODOLFO MARIN RIVERA et al., 2024)

Com isso em mente, os solventes eutéticos profundos (Deep Eutetic Solvents – DESs) têm ganhado notoriedade como alternativas aos solventes tradicionais. Eles são formados pela combinação entre umceptor de ligações de hidrogênio (Hydrogen Bond Acceptor – HBA) e um doador de ligações de hidrogênio (Hydrogen Bond Donor – HBD), e apresentam propriedades físico-químicas ajustáveis, como alta estabilidade térmica,

baixa toxicidade e biodegradabilidade. (MOYO; B.H CHIRUME; PETERSEN, 2020)

A aplicação dos DESs em processos de lixiviação tem se mostrado cada vez mais promissora. Nesse contexto, tais solventes atuam promovendo a protonação das superfícies metálicas do resíduo de PCIs e formando complexos estáveis com os íons liberados, substituindo o uso dos ácidos inorgânicos como uma alternativa sustentável e inovadora. (WANG et al., 2025)

Dessa forma, o principal objetivo do presente estudo é analisar a eficiência de extração e seletividade de DESs formados a partir de diferentes HBDs (ácido cítrico, ácido málico e ácido oxálico) para metais críticos (Cu, Ni, Zn e Sn), além de analisar a estrutura desses solventes.

## **2. Revisão bibliográfica**

### **2.1. Placas de Circuito Impresso (PCIs)**

As placas de circuito impresso (PCIs) são amplamente utilizadas na indústria eletrônica, com o objetivo de suportar mecanicamente e conectar eletricamente os componentes eletrônicos de um determinado produto, tais como computadores, celulares e aparelhos televisivos. As PCIs são formadas a partir de uma lâmina de material isolante, geralmente fibra de vidro ou fenolite, sobre a qual são impressos caminhos condutores/trilhas feitas de cobre, que conectam suas diversas partes. (BINIAZ et al., 2025)

Os componentes eletrônicos presentes em uma placa dependem da sua aplicação, e podem incluir semicondutores, transistores, diodos, capacitores, conectores, entre outros, que podem ser divididos em frações metálicas e não metálicas. A fração metálica, que representa cerca de 30%, em peso, das PCIs, é formada principalmente pelo cobre, que tem como principal função a condução elétrica, conectando os componentes eletrônicos da placa e aumentando a eficiência em transmissão de sinais e energia. Além disso, outros metais presentes são níquel, ferro, alumínio e metais preciosos, como o ouro e a prata, que são utilizados para revestir os pontos de contato, além de também garantirem uma boa condutividade elétrica. (CANAL MARQUES; CABRERA; DE FRANGA MALFATTI, 2013)

Já a fração não metálica (que representa cerca de 70%, em peso, de uma placa) é formada de cerâmicas, como vidro e fibra de vidro, além de polímeros, principalmente as resinas epóxi. O vidro é utilizado para fornecer resistência estrutural e estabilidade térmica à PCI, ajudando a evitar que o calor gerado pelos componentes eletrônicos afete negativamente o funcionamento da placa, além de oferecer resistência mecânica.

A fibra de vidro é um dos principais componentes das camadas de base, oferecendo rigidez e resistência mecânica, e é combinada com resinas epóxi para formar laminados, que são utilizados como substratos para os circuitos. Além disso, as resinas epóxi servem para formar uma camada isolante entre as trilhas de cobre e os outros materiais. A composição de placas de circuito impresso está evidenciada na Tabela 1. (CANAL MARQUES; CABRERA; DE FRANGA MALFATTI, 2013)

Tabela 1: Composição média de uma PCI

Componentes de uma PCI		Quantidades médias	
		Metais	Valores médios
Metais	28%	Cu	14%
		Fe	6%
		Ni	2%
		Zn	2%
		Sn	2%
		Ag	0,3%
		Au	0,04%
		Pd	0,02%
Plásticos	19%		
Bromo	4%		
Materiais cerâmicos, vidro e óxidos	49%		

Referência: Adaptado – GERBASE; OLIVEIRA, 2012

As PCIs podem ser classificadas em três grupos distintos:

- Placas monolaterais: nesses modelos, os componentes e as trilhas de cobre são colocados em um único lado da placa, como evidenciado na Figura 1. Estas são utilizadas em circuitos de baixo custo e baixa densidade de componentes;



Figura 1: PCI monolateral

Referência: Adaptado – ZHAO, 2020

- Placas dupla face: possuem componentes montados nas duas superfícies, com as trilhas de cobre conectando os circuitos em ambos os lados, o que permite uma maior densidade de componentes. Esse tipo de placa é ilustrado na Figura 2;

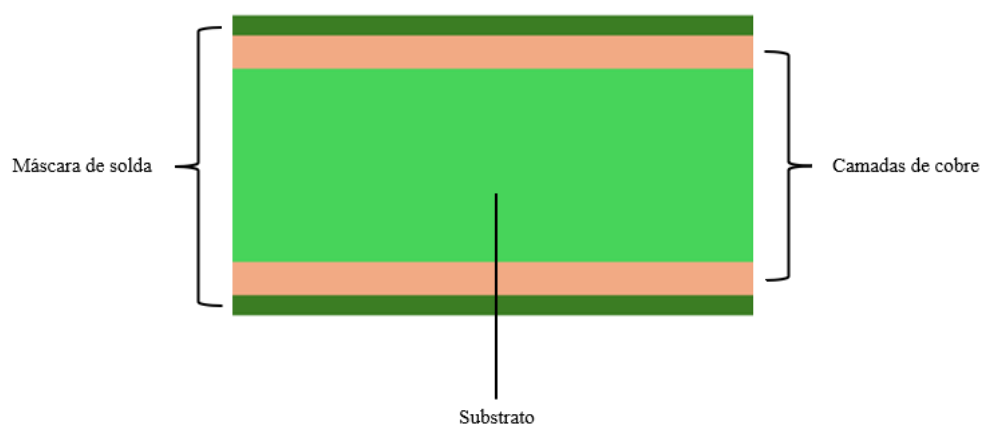


Figura 2: PCI dupla face

Referência: Adaptado – ZHAO, 2020

- Placas multicamadas: possuem diversas camadas de trilhas de cobre e materiais isolantes. As camadas internas funcionam para distribuição

de energia e sinais, enquanto as externas são utilizadas para comunicação com os componentes eletrônicos. Esse tipo de PCI é utilizado em dispositivos de alta performance, como computadores e smartphones, e pode ser observado na Figura 3.

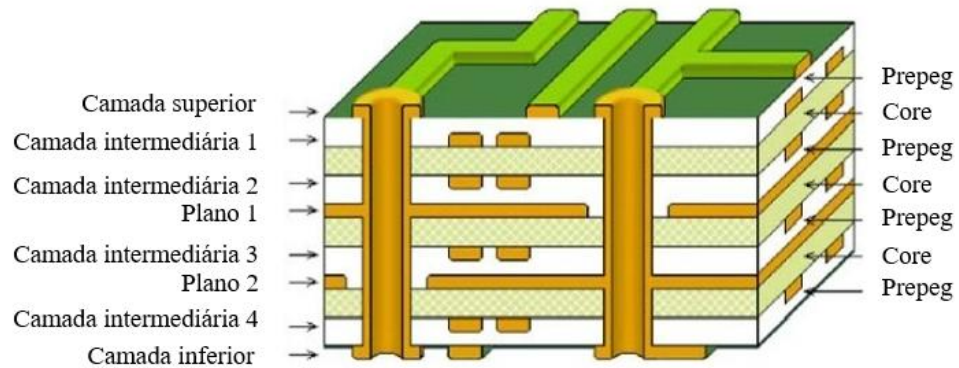


Figura 3: PCI multicamadas

Referência: Adaptado – ZHAO, 2020

## **2.2. Problemas ambientais relacionados aos resíduos de PCIs**

Apesar da sua importância em um mundo cada vez mais tecnológico, a quantidade alta de produtos eletrônicos obsoletos, com queda crescente na sua expectativa de vida útil, somada às baixas taxas de reciclagem e a grande variabilidade entre os resíduos eletroeletrônicos devido às constantes mudanças no design dos produtos e ao seu aumento no comércio global legal e ilegal vem criando um problema ambiental grave. (ZENG, X. et al.)

No ano de 2019, a geração mundial de lixo eletrônico foi de 53,6 milhões de toneladas, o que equivale a aproximadamente 7,3 kg por pessoa. Essa quantidade aumentou em 9,2 milhões de toneladas desde 2014 e é projetada para alcançar 120 milhões de toneladas até 2050, com uma taxa de crescimento anual de 3-4%. As placas de circuito impresso (PCIs) representam uma parte significativa desse volume, sendo componentes essenciais de muitos dispositivos eletrônicos.

Além disso, em diversas regiões do mundo, principalmente em países com regulamentação de resíduos não tão desenvolvida, o seu descarte inadequado é uma prática muito comum, que ocorre em aterros sanitários ou são queimadas a céu aberto. Tal processo libera quantidades significativas de substâncias tóxicas, que poluem solo, ar e água, afetando o meio ambiente e conseqüentemente os seres vivos e a saúde pública. (CANAL MARQUES; CABRERA; DE FRANGA Malfatti, 2013)

### **2.3. Métodos de reciclagem de PCIs**

No caso das placas de circuito impresso, a tarefa mais desafiadora é a separação dos seus componentes e materiais, que são extremamente diversos. Para viabilizar tal separação, é necessário que os componentes eletrônicos sejam separados da solda, o que é um processo muito complexo, dado que muitas vezes torna o produto inutilizável devido à alta temperatura aplicada. (ZENG, X. et al.) Os procedimentos que são utilizados para a reciclagem das PCIs conseguem reciclar apenas 28% do peso total da fração metálica. Dessa maneira, o estudo de novas possibilidades para aumentar essa taxa de eficiência é de extrema importância. (YAMANE et al., 2011)

O processo de reciclagem de PCIs, no geral, conta, inicialmente, com a coleta do material e uma análise para entender se a sua reutilização é algo viável. Caso a resposta seja negativa, o material segue para desmontagem, cominuição, classificação granulométrica, separação magnética, separação eletrostática e eletro-obtenção. Algumas possibilidades de processamento das PCIs são apresentadas na Figura 4. Dentre elas, tem-se o tratamento hidrometalúrgico e a pirometalurgia, mas outros processos também são empregados, como eletrometalurgia e biometalurgia. (GERBASE; OLIVEIRA, 2012)

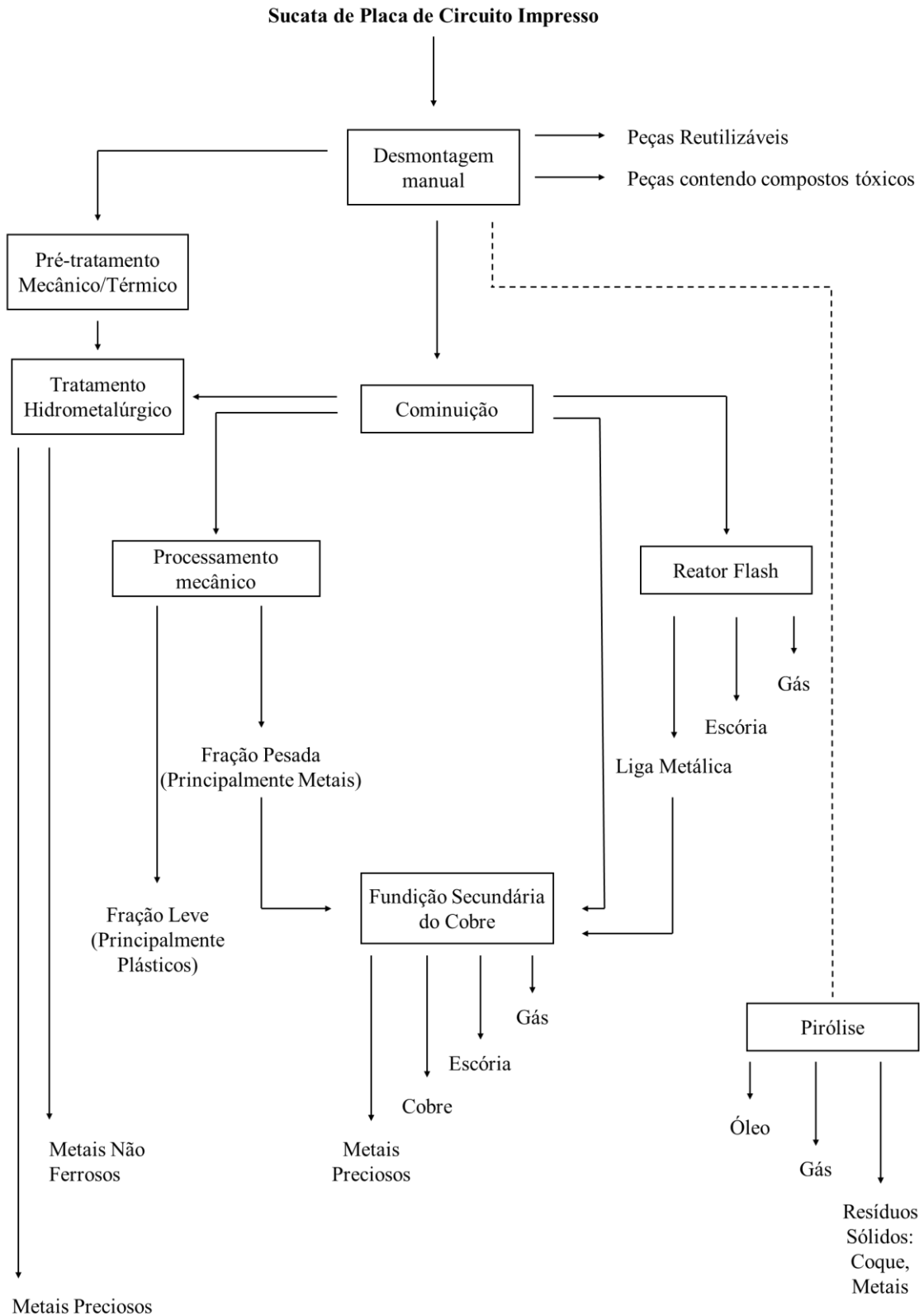


Figura 4: etapas de processamento de PCIs

Referência: Adaptado - YAMANE et al., 2011

### **2.3.1. Reciclagem mecânica**

A reciclagem mecânica pode ser considerada uma espécie de pré-tratamento, que serve para separar os materiais metálicos, poliméricos e cerâmicos para que depois passem para os processos metalúrgicos como a pirometalurgia, eletrometalurgia, biometalurgia e hidrometalurgia, que será descrita em seguida. As etapas desse processo podem ser resumidas em cominuição, classificação e separação. (YAMANE et al., 2011)

A cominuição consta como primeiro passo, e tem como objetivo a redução do tamanho das partículas, através da fragmentação do material das PCIs, formando partículas com o tamanho necessário para os subsequentes processos, o que facilita a liberação dos metais. Ela pode ser subdividida em duas etapas principais: (GERBASE; OLIVEIRA, 2012)

- Britagem: serve para reduzir o tamanho das partículas acima de 1mm, através de equipamentos como britadores giratórios ou de mandíbula;
- Moagem: após a britagem, a moagem tem como objetivo a obtenção de partículas de tamanho inferior a 1mm. Nessa etapa, utilizam-se, principalmente, moinhos de martelo e moinhos de facas.

Em seguida, tem-se a classificação granulométrica, que separa as partículas, anteriormente fragmentadas na etapa de cominuição, de acordo com o seu tamanho. Dessa forma, é possível garantir que as frações com tamanhos específicos serão destinadas para as demais etapas do processo de reciclagem. Nessa fase, podem ser utilizados equipamentos como:

- Peneiras: podem ser vibratórias, rotativas ou estáticas, e servem para reter partículas maiores do que 1mm, de forma com que as menores passam pela abertura das peneiras;
- Classificadores mecânicos: utilizados para separar partículas menores do que 1mm. São equipamentos que operam principalmente a úmido;
- Ciclones: utilizados também para partículas menores do que 1mm, podem operar tanto a seco quanto a úmido.

Por fim, a separação serve para enriquecer o material, separando a fração que contém metais valiosos dos materiais não metálicos (plásticos e

cerâmicas), com o objetivo de descartar do material impurezas que não são necessárias para o processo metalúrgico. Essa etapa também pode ser feita de algumas formas distintas: (GERBASE; OLIVEIRA, 2012)

- Separação gravimétrica: baseado na diferença de densidade entre materiais. Nesse método, o material é misturado com um meio fluido, no qual os materiais com maior densidade afundam e os mais leves flutuam;
- Separação magnética: baseia-se na atração magnética que diferentes metais exercem sob um campo magnético. Materiais como níquel e ferro conseguem ser separados de materiais não magnéticos;
- Separação eletrostática: baseada na condutividade elétrica dos materiais, na qual partículas condutoras são atraídas por um eletrodo.

Depois de passar por essas etapas, o material resultante pode, então, partir para etapa metalúrgica.

### **2.3.2. Hidrometalurgia**

A hidrometalurgia é uma tecnologia muito utilizada quando se trata de reciclagem de metais presentes nos resíduos de PCIs, especialmente o cobre. O interesse na hidrometalurgia nesse ramo tem crescido substancialmente devido às suas vantagens em comparação com outros métodos, como menores custos e impactos ambientais.

O processo envolve a dissolução de resíduos de PCIs em uma solução ácida ou alcalina para separar os metais valiosos de outros materiais. O processo inclui algumas etapas principais: (BINIAZ et al., 2025)

- Pirólise de matéria orgânica: consiste no aquecimento dos resíduos com o objetivo de reduzir o consumo de ácido e simplificar as etapas seguintes;
- Lixiviação: dissolução em soluções fortes de ácido ou oxidantes para obter uma solução que contenha cobre e outros metais de menor valor, como níquel, zinco e estanho, por exemplo;
- Tratamento do sedimento: utilização de água régia ou outros ácidos cáusticos para reciclagem de platina, ouro e prata;

- Processamento da solução de lixiviação: emprego de métodos como troca iônica, extração por solvente ou precipitação química para extrair metais ou seus compostos das soluções lixiviadas.

Além de sua alta eficiência, o processo hidrometalúrgico apresenta diversas outras vantagens, como menor custo inicial em comparação a operações de fundição de alta tecnologia, impacto ambiental reduzido se comparada a pirometalurgia, que pode liberar gases tóxicos, facilidade de gerenciamento e controle, uma vez que oferece flexibilidade operacional e ambientes de trabalho mais limpos, alta eficiência e seletividade, já que é possível lixiviar seletivamente metais específicos controlando a quantidade e concentração do agente de lixiviação e, por fim, viabiliza a recuperação de metais preciosos. (SUDARSAN; ANANDKUMAR; TROFIMOV, 2024)

Entretanto, também são encontradas desvantagens e desafios na utilização desse método, como a geração de resíduos secundários, uma vez que é um processo que produz grandes quantidades de efluentes líquidos e reagentes químicos residuais, sendo necessário tratamento para descartar esses resíduos de forma ambientalmente segura. Além disso, é um processo que pode envolver alto consumo de reagentes e, em certas condições, acarretar uma menor recuperação de metais, como o cobre. (RAFAEL VENDRAME, 2014)

Os métodos de lixiviação hidrometalúrgica podem ser classificados em quatro tipos principais, sendo uma delas a lixiviação ácida, que utiliza diversos tipos de ácidos distintos, entre eles:

- Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ):

O ácido nítrico diluído é amplamente utilizado uma vez que pode oxidar diretamente o cobre para a formação de nitrato de cobre, sem que haja a necessidade de um oxidante adicional, em temperatura ambiente. No que diz respeito à taxa de recuperação, pode atingir uma pureza de cobre superior a 99,9%.

Trata-se de um ácido muito vantajoso para ser utilizado nos processos de lixiviação, dado que realiza a reciclagem de três metais

básicos anteriormente citados (estanho, chumbo e cobre) e permite a regeneração de ácido nítrico e clorídrico através de eletrólise, com eficiência eletrolítica de até 95%.

Entretanto, há desvantagens em seu uso, dado que o processo ocasiona a produção de gás ácido. Além disso, pode demandar uma grande quantidade de NaOH para neutralização, o que aumenta a força da regeneração eletrolítica subsequente e pode levar ao acúmulo de sódio, necessitando de equipamentos de membrana e um alto investimento para aplicação em larga escala. (XU; LI; LIU, 2016)

- **Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ):**

Com relação ao cobre, o ácido sulfúrico diluído não consegue solubilizar diretamente tal elemento das PCIs, necessitando da adição de um agente oxidante, sendo frequentemente utilizado em combinação com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). De acordo com estudo (XU, YAN et al., 2016), a lixiviação com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio pode alcançar taxas de recuperação de cobre superiores a 95%.

As desvantagens de seu uso esbarram na sua forte natureza corrosiva, o que exige requisitos mais elevados para o reator. A presença de íons de impurezas pode complicar os processos de separação de íons metálicos posteriormente.

- **Ácido Clorídrico (HCl):**

É comumente usado para dissolver íons metálicos de materiais catódicos gastos. Quando combinado com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) ou sistemas NaClO, é possível obter-se a dissolução completa de Sn, Ni, Cu e Zn. A utilização do ácido clorídrico apresenta a vantagem de seu curto tempo necessário para o processo de recuperação de metais. Por outro lado, exige a utilização de equipamentos especiais de aço inoxidável e máquinas revestidas de borracha para que possam operar em ambientes mais corrosivos.

- **Água Régia:**

Utilizada para lixiviar diversos metais de PCIs residuais, entre eles o ouro e a prata. Por outro lado, apesar de sua alta eficácia, apresenta alta toxicidade e não reciclabilidade. Processos não regulamentados

que utilizam a água régia têm causado severa poluição ambiental e riscos à saúde, além de ser um processo intensivo em mão de obra e frequentemente envolver o uso de produtos químicos tóxicos ou perigosos.

- Sistemas de Lixiviação por Cloreto (incluindo  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CuCl}_2$ ):

Tais sistemas utilizam cloretos como agentes oxidantes e complexantes, entre eles tem-se:

- Cloreto Férrico ( $\text{FeCl}_3$ ): o  $\text{Fe}^{3+}$  presente no cloreto é um forte oxidante;
- Cloreto Cúprico ( $\text{CuCl}_2$ ): apresenta boa recuperação de Sn (cerca de 92%), além de ser usado para lixiviar Cu e outros metais, como Ag, Pd, Fe, Ni e Au das PCIs.

Esse processo apresenta grandes vantagens uma vez que é curto, necessita de equipamento simples e, conseqüentemente, menor investimento, apresenta baixo consumo de energia, alta taxa de recuperação de metais, baixo custo de processamento e menores taxas de poluição ambiental. Entretanto, a liberação de  $\text{CuCl}_2$  do resíduo de gravação tem causado sérios problemas ambientais, sendo classificado como altamente tóxico e podendo causar câncer e distúrbios genéticos em humanos. (GERBASE; OLIVEIRA, 2012)

## **2.4. Possíveis substitutos aos ácidos**

O avanço na busca por alternativas sustentáveis aos solventes orgânicos tradicionais tem impulsionado o desenvolvimento de novas classes de solventes, como líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos.

### **2.4.1. Líquidos iônicos**

Líquidos iônicos são sais líquidos à temperatura ambiente ou próxima, compostos predominantemente por cátions e ânions de grande volume e assimétricos, o que dificulta a formação de redes cristalinas. Eles são geralmente compostos por cátions que contém fósforo ou nitrogênio e um ânion regulador. (SANTHOSH KUMAR; RAMESH KUMAR, 2021)

Os cátions comuns incluem pirrolidínio, sulfônio, amônio, fosfônio, imidazólio e piridínio, que podem ter sua estrutura observada na Figura 5.

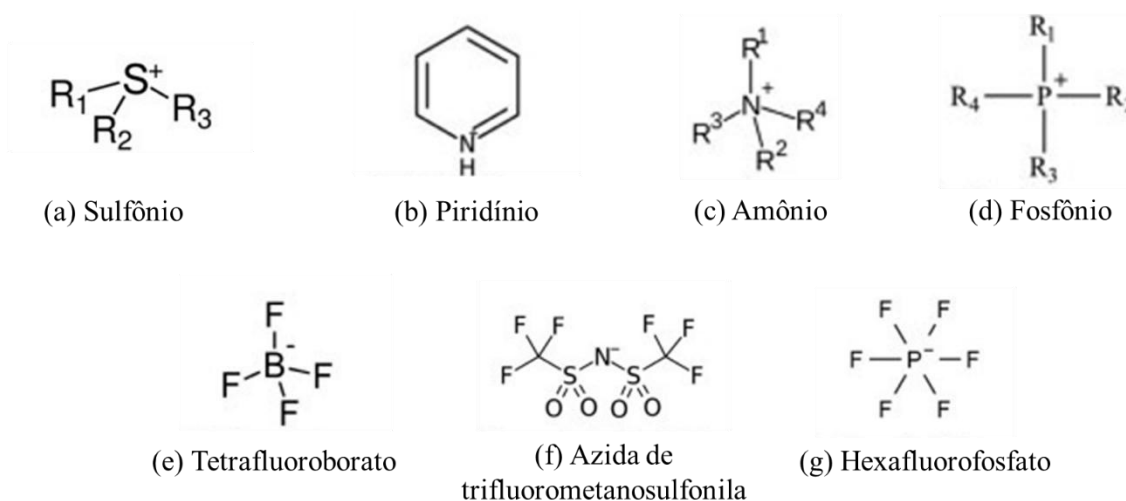


Figura 5: Estrutura dos cátions comumente utilizados na composição de ILs

Referência: Adaptado - SANTHOSH KUMAR; RAMESH KUMAR, 2021

A capacidade de combinar diferentes cátions e ânions a depender da necessidade de aplicação específica faz com que eles sejam chamados de "solventes projetáveis" (*designer solvents*). No mais, as propriedades dos ILs podem ser ajustadas alterando o comprimento da cadeia alquílica e aumentando os grupos alquílicos integrados no cátion. (LI; CHOUDHARY; ROGERS, 2018)

Com relação às suas propriedades físicas, os ILs apresentam ponto de fusão geralmente abaixo de 100 °C, e fatores como a força de Van der Waals, a simetria dos íons (condições assimétricas do cátion ou ânion reduzem o ponto de fusão) e a força de ligação dos átomos de hidrogênio influenciam diretamente o ponto de fusão. Além disso, os líquidos iônicos podem ser super-resfriados para temperaturas muito baixas, atingindo a forma de vidro.

A densidade dos ILs varia entre 1 e 2 g/cm<sup>3</sup>, sendo maior que a da água e diminuindo com o aumento do cátion orgânico e do comprimento da cadeia alquílica. Já com relação à viscosidade, estes são, tipicamente, mais viscosos que os óleos. Essa viscosidade diminui com o aumento da temperatura e é inversamente proporcional à condutividade. Além disso, fatores como a pureza do IL e suas concentrações podem variar a viscosidade.

Explorando a tensão superficial, observa-se que ela é menor que a da água, aumentando com os grupos n-alquílicos e diminuindo com o aumento

da temperatura. Íons ciano e ligações de hidrogênio fortes aumentam os valores da tensão superficial e as impurezas, mesmo em pequenas quantidades, também podem a alterar. (SANTHOSH KUMAR; RAMESH KUMAR, 2021)

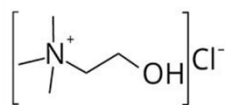
Além disso, os ILs apresentam baixa volatilidade, alta estabilidade térmica, elevada condutividade iônica e polaridade ajustável, tornando-os interessantes para diversas aplicações químicas e industriais. No entanto, seu alto custo de produção, baixa biodegradabilidade e toxicidade limitam seu uso em larga escala.

#### **2.4.2. Solventes eutéticos profundos (DESs)**

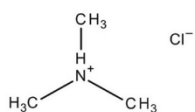
Os solventes eutéticos profundos (DESs), são uma classe emergente de misturas caracterizadas por significativas diminuições em seus pontos de fusão em comparação com os pontos de fusão de seus componentes puros, o que leva à formação de líquidos mesmo à temperatura ambiente. (HANSEN et al., 2020)

Os DESs são formados pela complexação de um composto que atua como receptor de ligação de hidrogênio (HBA), tipicamente um sal de amônio quaternário, e um doador de ligação de hidrogênio (HBD), que pode ser um sal metálico ou um composto orgânico. (YUAN, Z. et al., 2025) A Figura 6 ilustra os principais tipos de HBAs e HBDs utilizados para sintetizar o DES. (EL ACHKAR; GREIGE-GERGES; FOURMENTIN, 2021)

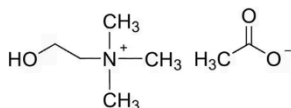
### Aceptores de ligações de hidrogênio



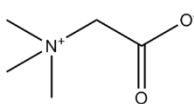
Cloreto de colina



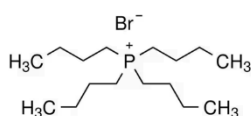
Cloreto de trimetilamônio



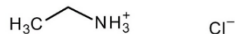
Acetato de colina



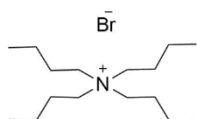
Betaína



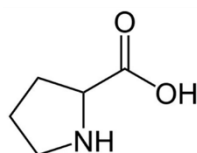
Tetrabutílfosfônio brometo



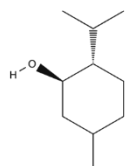
Cloreto de etilamônio



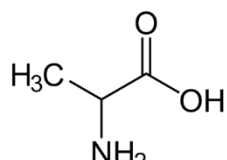
Brometo de tetrabutílamônio



Prolina

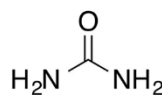


DL-Mentol

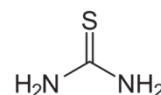


Alanina

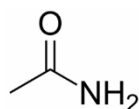
### Doadores de ligações de hidrogênio



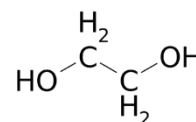
Ureia



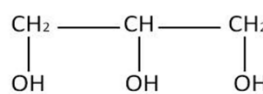
Tioureia



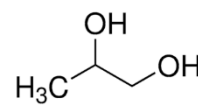
Acetamida



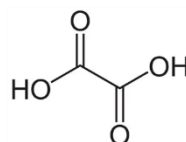
Etileno glicol



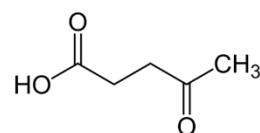
Glicerol



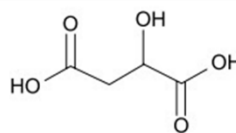
1,2-Propanodiol



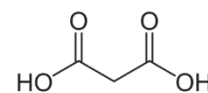
Ácido oxálico



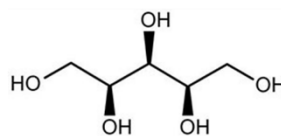
Ácido levulínico



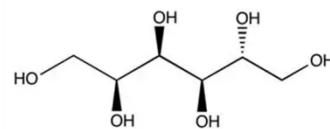
Ácido málico



Ácido malônico



Xilitol



D-Sorbitol

Figura 6: principais tipos de HBDS HBAs e HBDs utilizados para sintetizar os DESs

Referência: Adaptado - ELACHKAR; GREIGE-GERGES; FOURMENTIN, 2021

### 2.4.2.1. Classificação dos DESs

Esse tipo de solvente pode ser classificado em cinco grandes grupos, a depender da sua composição, a Figura 7, mostrada abaixo, ilustra todos eles:

- Tipo I: são combinados um sal de amônio quaternário e um cloreto metálico;
- Tipo II: consiste em um sal de amônio quaternário e um hidrato de cloreto metálico;
- Tipo III: o mais estudado entre os cinco tipos descritos, este combina um sal de amônio quaternário e um HBD (tipicamente um componente molecular orgânico como amida, ácido carboxílico ou poliol);
- Tipo IV: combinação de um hidrato de cloreto metálico e um HBD;
- Tipo V: diz respeito a uma classe mais recente, composta apenas por HBAs e HBDs não iônicos e moleculares. (SCARPELLI et al., 2024)

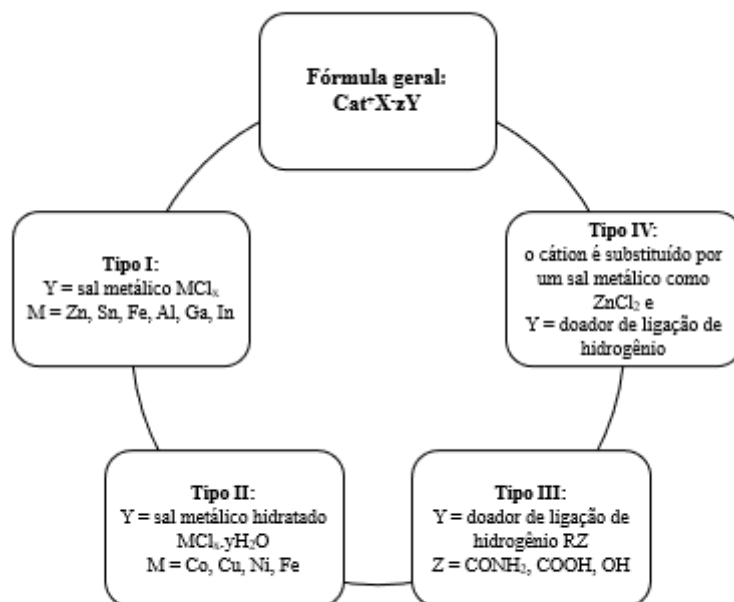


Figura 7: classificação dos tipos de DESs

Referência: Adaptado - EL ACHKAR; GREIGE-GERGES; FOURMENTIN, 2021

Além disso, existem algumas outras subcategorias dos DESs, a depender da sua composição e função, dentre elas, tem-se: os solventes eutéticos profundos naturais (NADESs), que são feitos de metabólitos primários como ácidos orgânicos, aminoácidos, açúcares, polióis e derivados de colina, podendo incluir água como terceiro componente. (EL ACHKAR; GREIGE-GERGES; FOURMENTIN, 2021) Existem também os solventes eutéticos profundos terapêuticos (THEDESs), que possuem ingredientes farmacêuticos ativos como constituintes, e, por fim, os DESs hidrofóbicos, que utilizam compostos como tetrabutílamônio brometo, mentol, timol e ácidos graxos. (YUAN, Z. et al., 2025)

#### **2.4.2.2. Mecanismos de formação**

Diferente de misturas eutéticas convencionais, os DESs possuem desvios negativos significativos da idealidade, que são consequência da formação de extensas redes de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas entre HBA e HBD, e, dessa forma, não podem ser descritos por modelos termodinâmicos convencionais.

As misturas eutéticas comuns caracterizam-se pelo fenômeno de depressão crioscópica do ponto de fusão, algo que ocorre em qualquer sistema binário que não forma solução sólida, como é possível observar na Figura 8. (HANSEN et al., 2020)

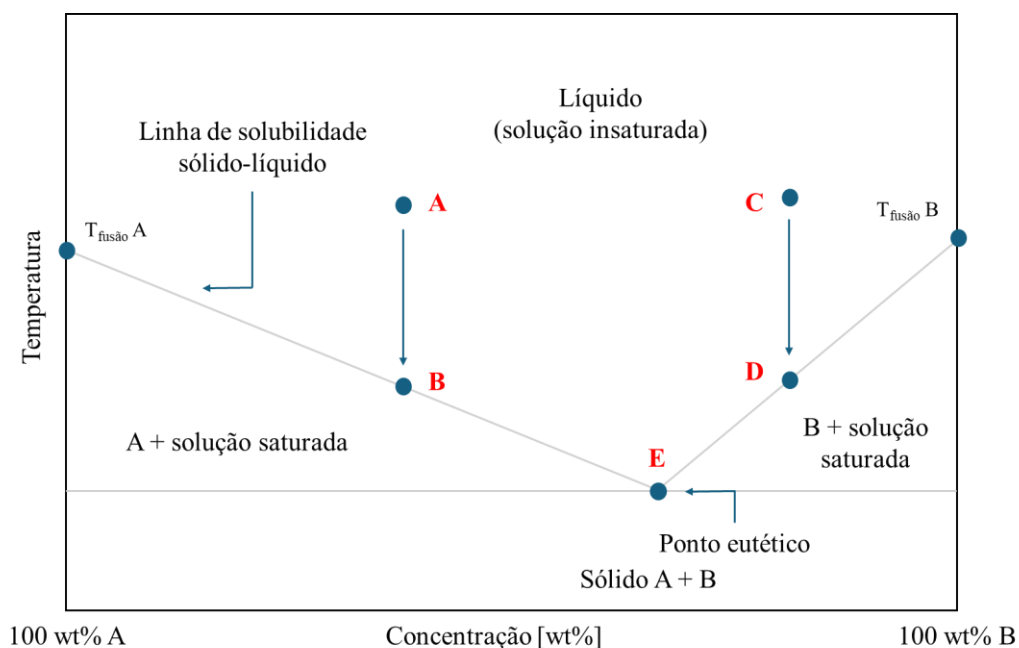


Figura 8: Diagrama de fase de um sistema binário

Referência: Adaptado - HANSEN et al., 2020

Nesses casos, o ponto de fusão da mistura é sempre inferior ao dos componentes puros, originando um ponto eutético e uma faixa de concentrações em que se observa fusão a temperaturas reduzidas. (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014) O comportamento apresentado é decorrente, em geral, de um regime termodinâmico ideal na fase líquida, o que permite que tanto misturas com interações específicas (ex.: ligações de hidrogênio) quanto sistemas apolares possam apresentar depressões significativas da temperatura de fusão, o que pode ser observado em misturas de componentes como ciclohexanol e benzeno. (HANSEN et al., 2020)

Já os solventes eutéticos profundos (DESSs) representam uma subclasse dos solventes eutéticos comuns, caracterizados por uma maior diminuição do ponto de fusão, se comparado ao previsto pelo comportamento ideal.

Seu traço distintivo é a não-idealidade termodinâmica, que é resultado de interações intermoleculares favoráveis entre os constituintes (A–B), que são mais fortes do que as interações dos componentes entre si (A–A ou B–B). A Figura 9 esquematiza a diferença entre misturas eutéticas e misturas eutéticas profundas.

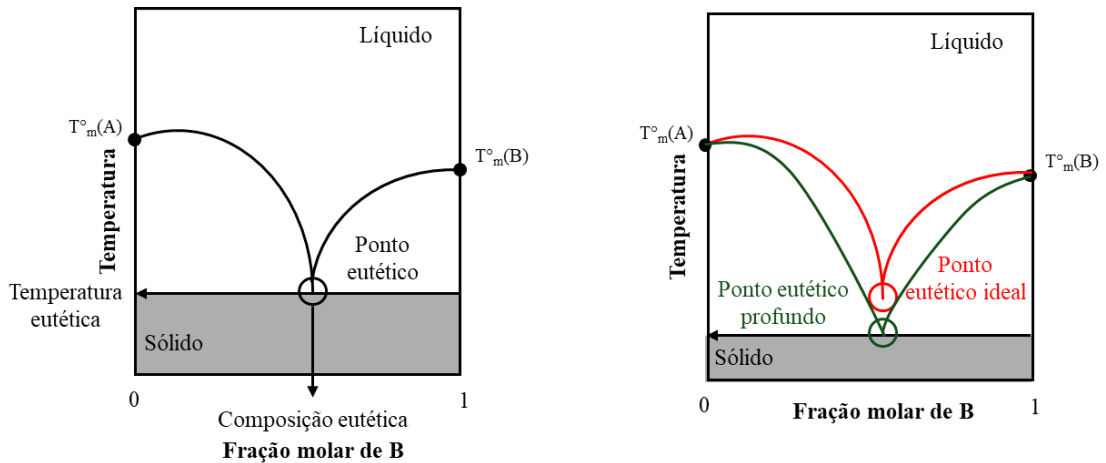


Figura 9: Comparação entre diagramas de fase de misturas eutéticas e eutéticas profundas

Referência: Adaptado – FERREIRA; SARRAGUÇA, 2024

Tais diferenças, apresentadas acima, são quantificadas através do coeficiente de atividade, presente na equação de equilíbrio sólido-líquido (SLE), conforme a apresentado na equação abaixo:

$$\ln(x_i\gamma_i) = \frac{\Delta_m h_i}{R} \left( \frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T} \right)$$

Na qual:

- $x_i$  e  $\gamma_i$  são a fração molar e o coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase líquida;
- $T_{m,i}$  e  $\Delta_m h_i$  são a temperatura e a entalpia de fusão do componente, respectivamente;
- $T$  é a temperatura de equilíbrio sólido-líquido;
- $R$  é a constante do gás ideal.

Para que a mistura possa ser classificada com DESs, é necessário que os seus componentes apresentem desvios negativos da idealidade, ou seja, o valor de  $\gamma_i < 1$ . Outra maneira simples de afirmar se uma mistura eutética é profunda ou não, é simplesmente comparar os diagramas de fase sólido-líquido ideal e experimental. Caso as temperaturas de fusão experimentais forem menores do que as ideais, o sistema é considerado um solvente eutético profundo. (HANSEN et al., 2020)

### **2.4.2.3. Métodos de preparo**

Os DESs podem ser preparados através de diferentes rotas físico-químicas, valorizadas pela sua facilidade e ausência de necessidade de etapas de purificação. A escolha do método de preparação depende de algumas variáveis, tais como equipamentos disponíveis, natureza dos HBD e HBAs e objetivo da aplicação.

O método mais comum para a preparação tanto dos DESs quanto NADESs é o aquecimento e agitação, que envolve a mistura do HBD e HBA na proporção molar correta, sob aquecimento e uma certa temperatura (geralmente de 50 a 100°C), que então é submetida a agitação constante até que se forme um líquido homogêneo. Esse é um método amplamente utilizado, uma vez que é considerado o mais simples, barato e seguro. (NEGI et al., 2024) Entretanto, é um dos mais demorados, podendo levar de 8 a 12 horas. (WU et al., 2022)

No processo de moagem, os componentes (no estado sólido) são adicionados a um almofariz e triturados até que se forme um líquido homogêneo. Tal operação ocorre à temperatura ambiente e, tipicamente, sob atmosfera de nitrogênio. (IJARDAR; SINGH; GARDAS, 2022) Se, por um lado, o processo de moagem em microescala é amplamente utilizado, quando há ampliação das proporções, ele passa a ser limitado, uma vez que ocorre a diminuição do contato entre matérias-primas, dificultando a formação permanente das ligações de hidrogênio. (DLUGOSZ; BANACH, 2024)

Na evaporação à vácuo, os componentes são pesados e dissolvidos em água e, em seguida, a solução é colocada em um evaporador rotativo, no qual a maioria da água é evaporada sob vácuo. A mistura é então mantida em um dissecador até que se atinja massa constante. (HANSEN et al., 2020)

A liofilização é um processo no qual os componentes também são dissolvidos em água, misturados, congelados e liofilizados para que ocorra a formação de um líquido transparente. (DLUGOSZ; BANACH, 2024)

Além dos métodos já mencionados, existem os processos alternativos, tais como ultrassom assistido e micro-ondas assistido. O primeiro deles conta

com a homogeneização dos componentes que é, em seguida, tratada em um banho ultrassônico, que promove o efeito da cavitação, contribuindo para a interação entre HBD e HBA e acelerando a síntese do DES. (WU et al., 2022) A vantagem desse método se baseia no fato de ser o mais ecológico em termos de consumo de energia, usando aproximadamente 130% menos energia se comparado ao método de agitação e aquecimento. (DLUGOSZ; BANACH, 2024)

Por fim, no processo de síntese assistida por micro-ondas, os componentes são misturados e expostos a um campo de radiação de micro-ondas. Durante o processo de aquecimento, o reagente é capaz de absorver a energia e convertê-la em energia térmica, que ocorre através da rotação de moléculas dipolo e condução iônica. Com a rotação, a energia térmica é convertida em cinética, resultando em uma distribuição uniforme de calor e promovendo a colisão entre HBD e HBA, acelerando a formação de ligações de hidrogênio. A Figura 10 apresenta uma comparação esquemática entre os métodos de ultrassom e micro-ondas. (DLUGOSZ; BANACH, 2024)

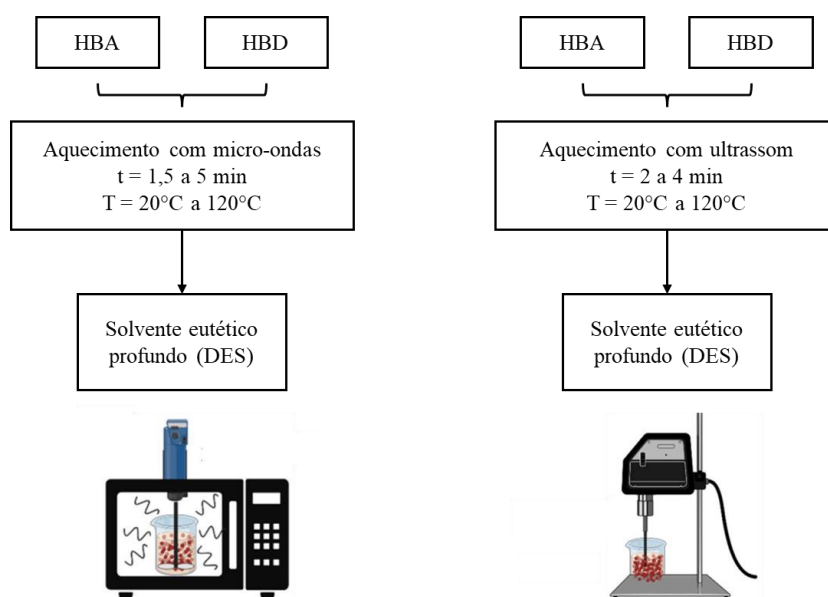


Figura 10: Comparação entre processos utilizando micro-ondas e ultrassom

Referência: Adaptada - DLUGOSZ; BANACH, 2024

#### 2.4.2.4. *Propriedades físico-químicas*

As propriedades físico-químicas dos DESs refletem diretamente a natureza dos seus constituintes (HBD e HBA), podendo ser ajustadas através da sua escolha e proporção. (WANG; TENG; YAN, 2022) No geral, os solventes eutéticos profundos possuem diversas características desejáveis, tais como baixa pressão de vapor, não-inflamabilidade, estabilidade química e térmica, além de serem sustentáveis e apresentarem baixo custo. (MERT ATILHAN; APARICIO, 2023) (LUAN et al., 2024)

A viscosidade é uma das propriedades dos DESs mais estudadas, devido a sua importância industrial. Seu valor é, geralmente, maior do que 100cP, limitando sua aplicação na indústria. A alta viscosidade é resultante de uma densa rede de ligações de hidrogênio, além de interações de van der Waals, forças eletrostáticas, tamanho molecular elevado e pequeno volume livre disponível. (IJARDAR; SINGH; GARDAS, 2022)

Alguns fatores que influenciam a viscosidade são:

- Razão molar HBA:HBD: no geral, quanto maior a proporção de aceptores de ligações de hidrogênio em relação aos doadores, maior compactação da rede e, conseqüentemente, menor volume livre e maior viscosidade;
- Quantidade de água: a presença de água é capaz de reduzir significativamente a viscosidade dos DESs (de 10 a 30 vezes), devido à quebra parcial da rede de ligações de hidrogênio;
- Temperatura: com o aumento da temperatura, a viscosidade cai drasticamente. O modelo de Arrhenius, apresentado abaixo, é o mais utilizado para demonstrar a forte dependência da viscosidade em relação à temperatura:

$$\ln \eta = \ln \eta_{\infty} + \frac{E_{\eta}}{RT}$$

No qual  $\eta$  é a viscosidade,  $\eta_{\infty}$  uma constante pré-exponencial,  $E_{\eta}$  a energia de ativação para fluxo viscoso, T é a temperatura e R a constante dos gases.

Outro modelo amplamente utilizado é o Vogel-Fulcher-Tammann:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

No qual, A, B e  $T_0$  são parâmetros ajustáveis, sendo  $T_0$  a temperatura de Vogel, abaixo da qual o movimento molecular é considerado congelado. Esse modelo permite que se observe que, à medida em que T se aproxima de  $T_0$ , a viscosidade tende a aumentar significativamente, o que reflete a natureza vítrea de muitos DESs. (IJARDAR; SINGH; GARDAS, 2022)

A densidade é outra propriedade crucial, principalmente para a projeção de equipamentos industriais, seleção de solventes e determinação do desempenho da separação, (YUAN, Z. et al., 2022) além de ser essencial para o cálculo de propriedades termodinâmicas, como coeficiente de expansão. (IJARDAR; SINGH; GARDAS, 2022)

Os valores comuns de densidade para os DESs variam entre 1 e 1,5 g/cm<sup>3</sup>. Quando falamos em aplicações de extração, visto que a densidade do DES é geralmente maior do que a da água, a sua fase rica é tipicamente a líquida passada no fundo. No entanto, existe uma classe de DESs hidrofóbicos (H(D)ESs), que possuem densidade mais baixa do que a da água, e são, portanto, coletados na fase líquida superior durante a extração líquido-líquido. (HANSEN et al., 2020)

A densidade dos DESs pode ser ajustada, e é influenciada por alguns fatores distintos:

- Temperatura: a densidade diminui linearmente com o aumento da temperatura. Esse comportamento é decorrente da expansão térmica e aumento da atividade e mobilidade molecular, que ajuda a criar mais espaço livre, diminuindo a densidade.

A Tabela 2 ilustra a densidade de alguns DESs, em diferentes temperaturas.

Tabela 2: Densidade de DESs à base de cloreto de colina, sob diferentes temperaturas

<i>DESs</i>	<i>298,15K</i>	<i>303,15K</i>	<i>308,15K</i>	<i>313,15K</i>	<i>318,15K</i>	<i>323,15K</i>
<i>ChCl:TEG</i>	-	1,13	-	1,12	-	1,11
<i>ChCl:Glucose</i>	-	1,24	-	1,23	-	1,23
<i>ChCl:Etilenoglicol</i>	-	-	1,11	1,11	1,11	1,10
<i>ChCl:Glicerol</i>	1,19	1,19	1,19	1,18	1,18	1,18
<i>ChCl:Ureia</i>	-	1,19	-	1,19	-	1,18

Referência: Adaptado - IJARDAR; SINGH; GARDAS, 2022

- Natureza dos componentes: o aumento do número de -OH no HBD é responsável por um leve aumento na densidade do DES, uma vez que incita a formação de um maior número de ligações de hidrogênio, reduzindo o volume livre. Por outro lado, cadeias mais longas de HBA ou HBD tendem a reduzir a densidade do DES, já que aumentam o volume molar; (IJARDAR; SINGH; GARDAS, 2022)
- Proporção molar: o aumento da proporção de HBD em relação a HBA é responsável pelo aumento da densidade, reduzindo o espaço livre; (YUAN, Z. et al., 2022)
- Água: quanto maior a quantidade de água, menor a densidade, dado que rompe parcialmente a rede de ligações de hidrogênio. (IJARDAR; SINGH; GARDAS, 2022)

#### **2.4.2.5. Vantagens e limitações**

Os DESs apresentam vantagens significativas, que explicam a sua crescente aplicação. As principais dizem respeito à natureza química, facilidade de produção e propriedades físico-químicas atraentes, como já comentado.

No que diz respeito à sustentabilidade e aspectos ambientais, os DESs são considerados solventes verdes e sustentáveis, apresentando composição natural (formados de compostos como açúcares, aminoácidos e ácidos carboxílicos), baixa toxicidade e alta biodegradabilidade, fatores

importantes na redução de efeitos ambientais e humanos adversos. Além disso, são solventes que possuem baixa pressão de vapor e, conseqüentemente, baixa volatilidade, o que é vantajoso quando se fala de processos de extração, uma vez que evita a perda de solvente por evaporação, além de não serem inflamáveis. (FERREIRA; SARRAGUÇA, 2024)

Outro ponto de destaque dos DESs diz respeito à simplicidade de preparação, dado que, em geral, tal processo requer apenas uma etapa de mistura entre os constituintes em proporções adequadas, sem necessidade de etapas adicionais de purificação ou geração de resíduos. (FERREIRA; SARRAGUÇA, 2024) Além disso, possuem custo de produção significativamente mais baixo em comparação a outros solventes, como os líquidos iônicos. (AFFAT, 2024)

Outra vantagem relevante é o fato de serem solventes ajustáveis, uma vez que suas propriedades físico-químicas (como polaridade, viscosidade e densidade) podem ser personalizadas modificando a escolha dos HBD e HBA, ou suas proporções. (MARTÍNEZ; TOWNLEY; MARTÍNEZ-ESPINOSA, 2022) Além disso, os DESs oferecem seletividade em relação a determinados componentes, podendo ser desenvolvidos visando favorecer processos de extração ou separação específicos.

Os DESs apresentam uma capacidade de solubilização alta para uma ampla gama de compostos, sendo capazes de dissolver tanto compostos hidrofóbicos quanto hidrofílicos. Além disso, esses solventes apresentam habilidade para estabilizar compostos bioativos, sendo capazes de preservar a integridade de produtos naturais frente exposição à luz, altas temperaturas e longos períodos de armazenamento. Por fim, a utilização dos DESs, principalmente se combinada com técnicas como extração assistida por ultrassom, tem como resultado altas taxas de extração se comparada a solventes tradicionais. (RODOLFO MARIN RIVERA et al., 2024)

Apesar das inúmeras vantagens listadas, os DESs ainda apresentam desafios, que devem ser superados para que eles possam ser empregados em larga escala. Dentre eles, tem-se: (FERREIRA; SARRAGUÇA, 2024)

- Alta viscosidade: o fato de os DESs serem altamente viscosos limita a sua mobilidade, reduzindo a fluidez e dificultando a transferência de solventes e massas, o que pode prejudicar a eficiência da extração;
- Dificuldade de separação: se por um lado a baixa pressão de vapor é uma vantagem desse tipo de solvente, por outro, quando há necessidade de separar o DES do extrato, ela dificulta a sua evaporação;
- Dificuldade de reciclagem: o processo de separação do DES do extrato, para que ele possa ser reciclado, ainda é uma etapa complexa;
- Alta higroscopicidade: os DESs são solventes miscíveis em água e higroscópicos, o que permite que eles absorvam água facilmente do ambiente, podendo alterar suas propriedades físico-químicas, tais como ponto de fusão, densidade, viscosidade e pH.

#### **2.4.2.6. Aplicações gerais**

Os DESs apresentam inúmeras aplicações, entre elas a extração, separação e pré-concentração de componentes tanto orgânicos quanto inorgânicos. Essa é uma consequência do fato de os DESs terem suas propriedades ajustáveis, fazendo com que eles sejam um tipo de solvente versátil. (CHEN et al., 2019)

Dentre as principais aplicações, tem-se a utilização dos DESs para a análise de alimentos, principalmente na fase de pré-tratamento de amostras alimentares. A extração de compostos fenólicos, tanto sintéticos quanto naturais, é um exemplo. Estudos relatam que alguns antioxidantes fenólicos sintéticos, como o tert-butil-hidroquinona (TBHQ), conseguem ser extraídos de óleos comestíveis em uma porcentagem próxima de 100% com a utilização de técnicas assistidas por ultrassom baseadas em DESs compostos por cloreto de colina e etilenoglicol. De forma similar, pode-se recuperar fenólicos naturais, tais como tocoferóis e tocotrienóis, de óleos vegetais, a partir de um solvente composto por cloreto de colina e ácido carboxílico. (CHEN et al., 2019)

Além dos bioativos, os DESs têm sido altamente empregados na remoção de contaminantes, como corantes sintéticos e fármacos, em

matrizes alimentares e na separação e determinação de metais de traço (como chumbo, cádmio, arsênio e antimônio) em amostras alimentares, ampliando seu papel crucial na segurança alimentar. (CHEN et al., 2019)

Outra frente promissora é a extração de proteínas vegetais e glúten, dado que os DESs aumentam a recuperação em comparação a solventes usados tradicionalmente, mas também preservam a atividade biológica e estabilidade das moléculas, no caso de proteínas. (BOWEN et al., 2022)

Outra aplicação importante está conectada a utilização dos DESs como aditivos na fabricação de membranas poliméricas e em tecnologias de separação ambiental. Incorporados em processos de separação de fase, os DESs atuam como formadores de poros, e influenciam diretamente a morfologia da membrana como consequência, uma vez que aumenta a porosidade e o tamanho dos poros. (MARCO-VELASCO et al., 2024)

Eles também são utilizados em membranas líquidas suportadas (SLMs), e funciona como uma fase líquida imobilizada, apresentando uma alta seletividade para a separação de CO<sub>2</sub>, sendo a permeabilidade de dióxido de carbono inversamente relacionada à viscosidade do solvente. (MARCO-VELASCO et al., 2024)

#### **2.4.2.7. Aplicações em metalurgia**

Os DESs apresentam alta capacidade de solvatação de óxidos e sais metálicos, o que faz com que eles sejam uma alternativa promissora à utilização de ácidos como clorídrico (HCl), sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e nítrico (HNO<sub>3</sub>) em processos de lixiviação, uma vez que estes levantam uma preocupação crescente decorrente da sua toxicidade. (SYED SUFFIA; DUTTA, 2024) A Figura 11, ilustra as diferentes aplicações dos DESs na extração de metais.

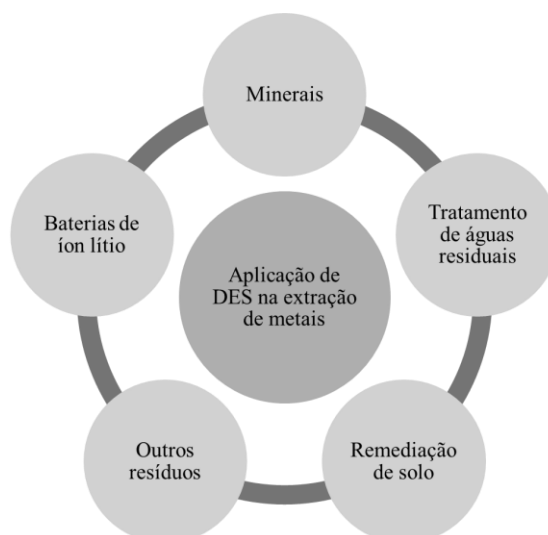


Figura 11: Principais aplicações dos DESs na extração de metais

Referência: Adaptado – WANG et al., 2025

Dessa forma, os DESs têm sido amplamente empregados na hidrometalurgia para a recuperação de metais de minerais e resíduos sólidos, incluindo diversas formas de lixo eletrônico. Em PCIs, os solventes eutéticos profundos mostram eficiência na recuperação de Zn, Pb e Cu, e até mesmo metais preciosos como Au, e a associação com ultrassom e sais como  $\text{CaCl}_2$  potencializam a eficiência do processo, como resultado de efeitos de cavitação, uma vez que o processo facilita a corrosão do cobre presente na placa pelo DES, o que resulta em uma extração mais rápida. (WANG et al., 2025)

Para que ocorra a extração de metais pelo DES, são envolvidos três mecanismos principais: protonação, redução e complexação.

- Na protonação, os prótons provenientes de grupos funcionais ácidos dos HBDs interagem com os  $\text{OH}^-$  dos óxidos metálicos hidratados, o que promove a quebra da ligação metal-óxido. A acidez do DES, determinada pela acidez do HBD, está positivamente relacionada à eficiência de lixiviação;
- Falando de redução, alguns HBDs têm a capacidade de agir como agentes redutores, convertendo metais de maior estado de oxidação para estados menores, o que facilita a posterior complexação;

- Já na complexação, os íons metálicos passam a se ligar diretamente aos grupos funcionais dos HBDs, presentes no DES. Esses grupos funcionam como ligantes e substituem os sítios ativos de OH<sup>-</sup> do metal hidratado, formando complexos metal-ligante mais estáveis do que as interações originais com oxigênio ou hidroxila. Depois de formado, o complexo metálico pode trocar o ligante por ânions do próprio DES (normalmente Cl<sup>-</sup>), o que aumenta a solubilidade e estabilidade dos íons metálicos na fase DES. (SYED SUFFIA; DUTTA, 2024)

Após esse processo, é necessário recuperar os metais da solução de DES, o que pode ser feito através de algumas maneiras distintas: anti-extração, na qual os íons metálicos são transferidos para uma fase aquosa ou ácida; precipitação, em que se adiciona um agente precipitante (como ácido oxálico, carbonato de sódio ou carbonato de amônio) ao DES, visando recuperar seletivamente o metal desejado na forma de sal; substituição, processo que se baseia na ordem de atividade metálica. Nesse caso, utiliza-se um metal mais reativo para deslocar o metal alvo do DES; eletrodeposição eletroquímica, método que utiliza a atividade eletroquímica dos metais para transformá-los de um estado iônico para um estado metálico puro, que é depositado no eletrodo. (WANG et al., 2025)

#### **2.4.2.8. *Perspectivas futuras***

As perspectivas futuras para os DESs abrangem a expansão de sua aplicação industrial e a necessidade de aprofundamento na pesquisa. O interesse por essa classe de solventes vem crescendo ao longo dos anos: em 2013, existiam cerca de 130 artigos sobre o tema, em 2017, 600 artigos, e em 2022, 2200 artigos. (CHRISTOPHER M.A. BRETT, 2024)

Os pontos principais acerca do desenvolvimento do estudo dos DESs são:

- Explorar com mais profundidade a relação estrutura e atividade, para que, dessa forma, a escolha correta do DES para determinada aplicação seja facilitada;
- Aprofundamento no estudo sobre DESs ternários, sistemas que podem levar a diferenças no processo de eletropolimerização, alterando a morfologia do filme e área de superfície;

- Compreensão da toxicidade/biodegradabilidade dos DESs;
- Pesquisa acerca da viscosidade e transferência de massa nos DESs, visando facilitar sua aplicação contínua em processos industriais.

Além disso, a perspectiva é que os DESs substituam, pelo menos parcialmente, os solventes convencionais, visando seu uso em larga escala, principalmente em nível industrial. Os DESs também possuem um papel significativo devido à sua viabilidade econômica, dada a sua capacidade de ser reciclado para usos subsequentes. (ABRANCHES; COUTINGO, 2023)

### 3. Objetivo

O objetivo do presente trabalho é estudar a aplicação de solventes eutéticos profundos na extração de metais críticos contidos em placas de circuito impresso (PCIs) de equipamentos eletroeletrônicos descartados, através do processo de lixiviação. Busca-se analisar a seletividade desses solventes.

### 4. Materiais e métodos

Os tópicos a seguir descrevem os materiais que foram utilizados no presente trabalho e os processos que foram desenvolvidos no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

#### 4.1. Materiais utilizados

##### 4.1.1. Reagentes químicos

Os principais reagentes empregados nos ensaios foram de grau analítico (P.A.) e estão definidos a seguir, na Tabela 3:

Tabela 3: Reagentes utilizados para os ensaios e respectivas finalidades

Reagente	Fórmula química	Finalidade principal
Cloreto de colina	$C_5H_{14}ClNO$	HBA na síntese dos DESs
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	HBD na síntese dos DESs
Ácido málico	$C_4H_6O_5$	HBD na síntese dos DESs
Ácido oxálico	$C_2H_2O_4$	HBD na síntese dos DESs
Sulfato de zinco	$ZnSO_4$	Obtenção de ZnO
Sulfato de cobre	$CuSO_4$	Obtenção de CuO
Sulfato de níquel	$NiSO_4$	Obtenção de NiO
Sulfato de estanho	$SnSO_4$	Obtenção de $SnO_2$

#### **4.1.2. Equipamentos e instrumentos**

Para realização dos experimentos de síntese dos DESs e de lixiviação, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Forno mufla, para a calcinação dos sais metálicos;
- Chapa de aquecimento com agitação magnética e controle de temperatura, que foi utilizada tanto no preparo dos solventes quanto nos processos de lixiviação;
- Termômetro para controle da temperatura;
- Sistema de filtração à vácuo, composto por funil de Buchner, kitassato, bomba de vácuo e papel de filtro, com medidas de  $15 \pm 0,15$  cm;
- Vidraria de laboratório, como béqueres de 50 e 100 mL, tanto para o preparo dos DESs quanto para a lixiviação; pipetas e balões volumétricos para diluição do licor de lixiviação; e provetas, para medida do volume final do licor de lixiviação.

#### **4.1.3. Caracterização e análise**

As análises foram realizadas através de dois equipamentos: espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDX), que foi empregado para determinação quantitativa dos metais presentes nos licores de lixiviação, e espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), utilizado para caracterizar os DESs e os licores obtidos.

#### **4.2. Preparação dos óxidos metálicos e do resíduo sintético**

Os óxidos metálicos empregados nos experimentos foram obtidos a partir da calcinação, em forno mufla, dos sulfatos correspondentes:  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  e  $\text{SnSO}_4$ . Tal etapa possui como objetivo eliminar as moléculas de água e dissociar o ânion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), liberando gases como  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ , formando assim um óxido estável.

Para tal processo, foram empregados aproximadamente 25g de cada um dos sais metálicos, que forma então colocados em cadinhos de porcelana e, subsequentemente, inseridos em um forno mufla a  $800^\circ\text{C}$  por 4 horas. Após a finalização, as amostras foram armazenadas em dessecadores de vidro, visando evitar a absorção de umidade do ar.

Com os óxidos metálicos prontos, e com o intuito de simular a composição metálica de PCIs, foi preparado um resíduo sintético contendo, nas proporções definidas na literatura, os principais metais presentes nas placas de circuito impresso, como apresentado na Tabela 4 abaixo. (GERBASE; OLIVEIRA, 2012) A mistura de óxidos foi homogeneizada com auxílio de um misturador, até a obtenção de um pó de coloração acinzentada e granulometria uniforme.

Tabela 4: teor dos principais metais encontrados nas PCIs

Metais	Teor (%)
Cu	50
Ni	7,1
Sn	7,1
Zn	7,1

Referência: Adaptado – GERBASE; OLIVEIRA, 2012

### 4.3. Síntese dos DESs

Os solventes eutéticos profundos foram preparados através da combinação de um acceptor de ligações de hidrogênio (cloreto de colina – ChCl) e três tipos distintos de doadores de ligações de hidrogênio: ácido cítrico, ácido málico e ácido oxálico. As proporções mássicas para o preparo de tais solventes estão indicadas na Tabela 5.

Tabela 5: proporções mássicas entre HBA e HBD para síntese dos DESs

Aceptor de ligações de hidrogênio (HBA)	Doador de ligações de hidrogênio (HBD)	Proporção mássica (HBA:HBD)
Cloreto de Colina (ChCl)	Ácido málico	1:1
Cloreto de Colina (ChCl)	Ácido cítrico	2:1
Cloreto de Colina (ChCl)	Ácido oxálico	1:1

Referência: Adaptado – HANSEN et al., 2020

As massas de cada um dos reagentes foram pesadas e, após esse processo, estes foram misturados e colocados em béqueres. As misturas

foram submetidas a um aquecimento em temperatura aproximada de 60°C em chapa com agitação magnética por aproximadamente 3 horas. Os processos estão ilustrados nas Figuras 12 e 13.

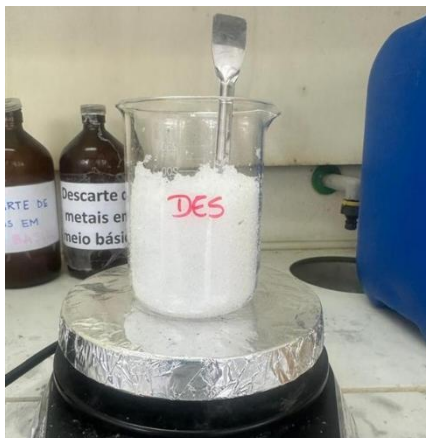


Figura 12: Reagentes homogêneos antes do processo de aquecimento

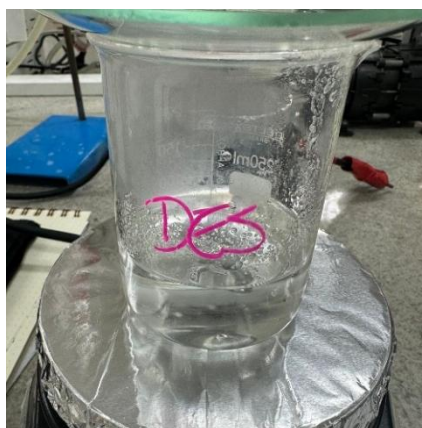


Figura 13: Reagentes durante o processo de síntese do DES

Durante o processo de síntese dos solventes, foi possível observar que o sistema a base de ácido cítrico apresentou elevada viscosidade e dificuldade de fusão quando preparado sem adição de água. Por esse motivo, visando padronizar os ensaios e os parâmetros dos sistemas dos diferentes ácidos, adicionou-se 30mL de água destilada em cada um deles.

Tal adição promoveu a diminuição da viscosidade e maior homogeneização dos solventes, facilitando os ensaios sem comprometer a estabilidade ou comportamento químico dos DESs. Os solventes foram então armazenados em frascos de vidro âmbar até a sua utilização nas etapas de lixiviação.

#### 4.4. Ensaios de lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram realizados visando analisar a capacidade de extração e seletividade dos solventes eutéticos profundos à base de cloreto de colina como HBA e ácido cítrico, ácido málico ou ácido oxálico como HBDs na dissolução dos metais presentes no resíduo sintético de placas de circuito impresso, nesse caso Cu, Zn, Ni e Sn.

##### 4.4.1. Lixiviação dos óxidos metálicos

Inicialmente, foram realizados testes utilizando os óxidos previamente calcinados de maneira individual, para que fosse possível estudar o comportamento de cada DES frente aos diferentes metais.

Para cada um dos ensaios, foram realizados experimentos utilizando os óxidos metálicos (ZnO, SnO<sub>2</sub>, CuO e NiO) e 10mL de cada um dos DESs, em razões sólido/líquido (S/L) distintas – 1:5, 1:10 e 1:20 g/L, totalizando, ao todo, 36 ensaios.

Em cada um dos testes o sistema foi mantido em uma chapa aquecedora com agitação magnética, a uma temperatura de 70°C. Após o DES alcançar a temperatura desejada, o óxido metálico foi adicionado sob agitação contínua por uma hora.

Após esse período, o licor de lixiviação foi filtrado a vácuo, como é possível observar na Figura 14, coletado e armazenado em vidros de âmbar para posterior análise química.

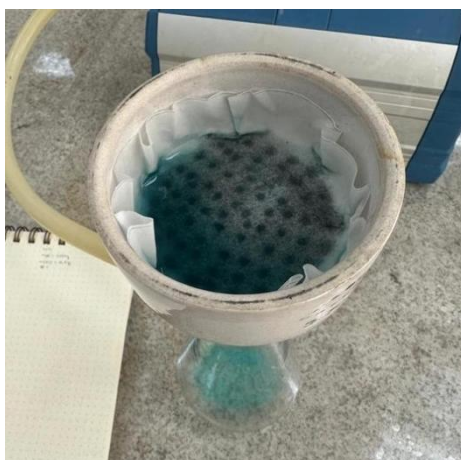


Figura 14: processo de filtração da solução de DES e óxido metálico

#### 4.4.2. Lixiviação do resíduo sintético

Após o processo de lixiviação com os óxidos metálicos individualmente, os DESs foram aplicados na lixiviação do resíduo sintético de PCIs. Nessa etapa, foram misturados 30mL do solvente eutético profundo desejado com 3g do resíduo, mantendo uma proporção S/L de 1:10, que foi identificada, nos testes anteriores, como a mais eficiente.

Tal mistura foi colocada em uma chapa, sob agitação magnética, por 1 hora, em três temperaturas distintas: 25°C, 45°C e 65°C, com o objetivo de avaliar a influência térmica na eficiência de extração. As Figuras 15 e 16 ilustram os ensaios de lixiviação. Foi adicionado um termômetro para a medição da temperatura da solução, até que ela atingisse o valor desejado, momento em que o resíduo foi adicionado.

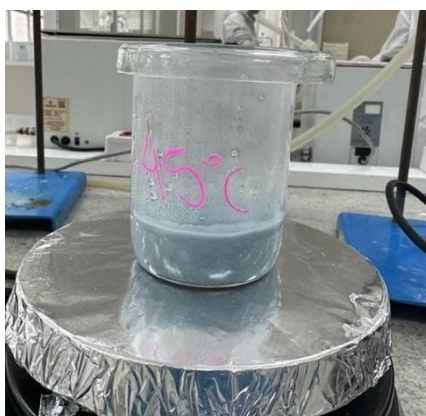


Figura 15: Processo de lixiviação de resíduo sintético de PCIs com DES à base de ácido oxálico à 45°C

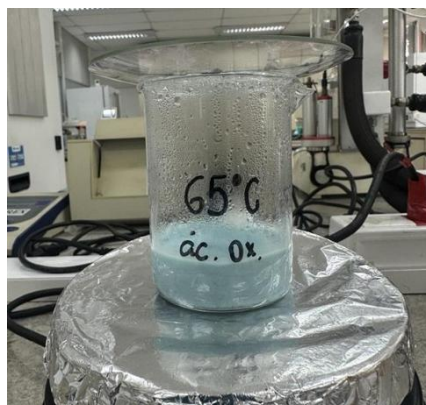


Figura 16: Processo de lixiviação de resíduo sintético de PCIs com DES à base de ácido oxálico à 65°C

Passado o tempo da lixiviação, o béquer foi retirado da chapa de aquecimento, e a solução foi filtrada à vácuo, com a utilização de um funil de buchner, um papel de filtro de  $15,00 \pm 0,15$  cm, uma bomba de vácuo e um kitassato. Por fim, o volume do licor lixiviado foi medido com auxílio de uma proveta e posteriormente armazenado em vidro de âmbar para a realização das análises químicas.

#### 4.5. Análises químicas

As análises químicas tiveram dois objetivos principais: quantificar os metais dissolvidos nos licores de lixiviação e avaliar possíveis modificações estruturais e interações moleculares que ocorreram nos DESs antes e após os ensaios realizados.

##### 4.5.1. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

Terminado o processo de lixiviação e posterior filtração, as amostras passaram por etapa de análise química utilizando o EDX. Essa técnica baseia-se na emissão de radiação característica pelos átomos quando excitados por um feixe de elétrons. Cada elemento possui um conjunto específico de energias de emissão, permitindo sua identificação qualitativa e quantitativa.

Quando necessário, as amostras foram diluídas em 10 ou 100 vezes, devido a faixa de leitura do equipamento. A porcentagem de extração do metal em questão era calculada utilizando a seguinte equação:

$$\text{Extração (\%)} = C * \frac{V_f}{m_{\text{resíduo}} * T_0} * 100$$

Em que:

- C é a concentração do metal, em ppm (mg/L), no licor de lixiviação analisado;
- $V_f$  é o volume final, em L, do licor de lixiviação;
- $m_{\text{resíduo}}$  é a massa, em mg, do resíduo sintético utilizada no processo de lixiviação;
- $T_0$  é o teor inicial de metal no resíduo.

#### **4.5.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Para caracterizar os solventes eutéticos estruturalmente, foi utilizado o FTIR, com o objetivo de investigar as ligações químicas e interações intermoleculares entre HBAs e HBDs, antes e após o processo de lixiviação. Os espectros obtidos permitiram a identificação de bandas características de ligações associadas às interações de pontes de hidrogênio.

## 5. Resultados e discussão

### 5.1. Caracterização dos reagentes e solventes

Visando analisar as interações químicas entre os componentes dos DESs, foi realizada a caracterização por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Tal técnica permitiu a identificação dos principais grupos funcionais e ligações intermoleculares presentes nas amostras analisadas, tanto nos reagentes puros quanto nos solventes sintetizados.

Três tipos distintos de solventes eutéticos profundos foram analisados, formados a partir de diferentes HBDs: ácido cítrico, ácido oxálico e ácido málico, como já abordado na sessão 4.3.

Os resultados obtidos para tais ácidos estão evidenciados nas Figuras 17 a 22, nas quais é possível observar a presença de modos vibracionais característicos da estrutura dos ácidos, como:

- Vibrações de estiramento O-H, na faixa de 3400 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Vibrações de estiramento alifático C-H, na faixa de 2800 a 2400  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Vibração RCOOR, referente ao estiramento carbonílico de ésteres e grupos carboxílicos, na faixa de 1730 a 1750  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Vibrações de estiramento C-O, na faixa de 1150 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Vibrações  $=\text{CH}_2$  e  $\text{C}=\text{C}$ , relacionadas às vibrações de *wagging*, tipo de deformação angular na qual os átomos se movem para fora do plano formado pelos demais átomos ligados. (SILVA et al., 2020) (CAROLINE A et al., 2024)

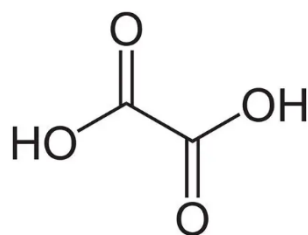


Figura 17: estrutura molecular do ácido oxálico

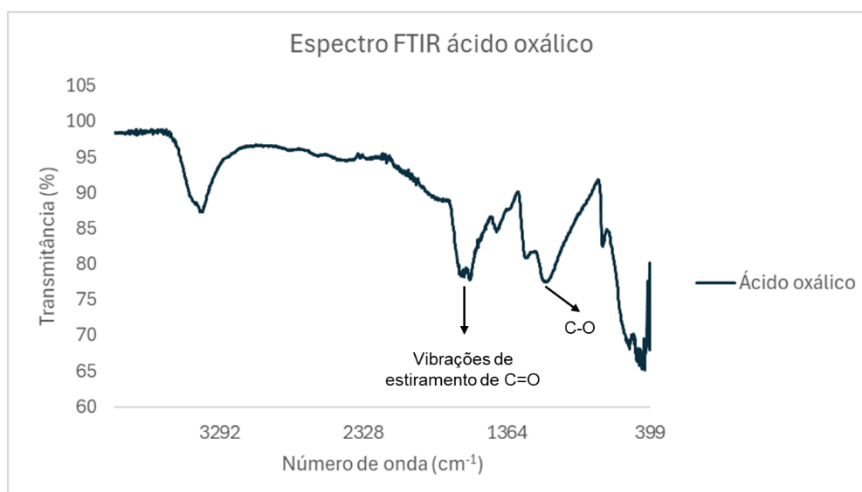


Figura 18: gráfico de transmitância em função do número de onda para o ácido oxálico

É possível observar que o ácido oxálico (Figura 17) apresenta apenas grupos carboxílicos, o que explica o fato de seu espectro (Figura 18) apresentar predominância das bandas C=O, e ausência de vibrações expressivas em O-H, se comparado aos espectros dos demais ácidos.

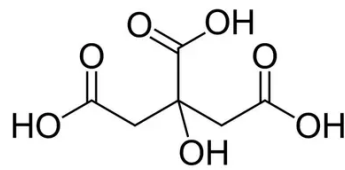


Figura 19: estrutura molecular do ácido cítrico

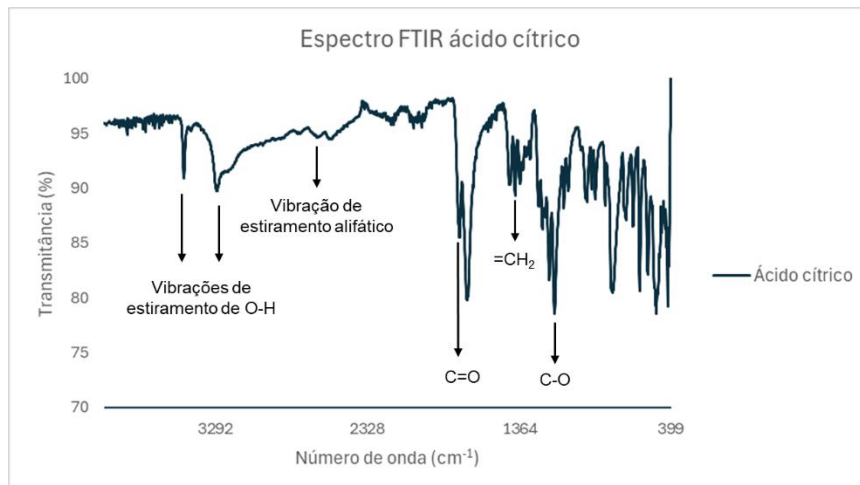


Figura 20: gráfico de transmitância em função do número de onda para o ácido cítrico

O espectro do ácido cítrico apresenta uma banda em  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ , associada à vibração de estiramento do O-H, e bandas atribuídas ao estiramento de C=O, ou seja, aos grupos carboxílicos. (SILVA et al., 2020)

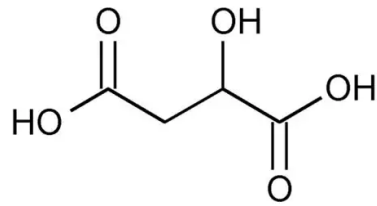


Figura 21: estrutura molecular do ácido málico

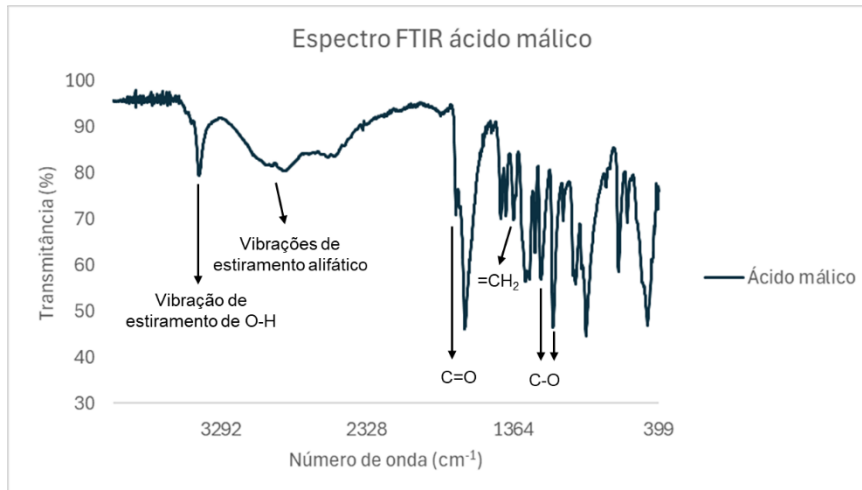


Figura 22: gráfico de transmitância em função do número de onda para o ácido málico

O ácido málico contém dois grupos carboxílicos e uma hidroxila, o que reflete, na Figura 17b, em duas bandas C=O próximas e uma banda O-H mais larga (aproximadamente em  $3400\text{cm}^{-1}$ ).

Já o cloreto de colina (ChCl) apresenta grupos funcionais característicos, como O-H, C-H, C=C e C-O, como evidenciado na Figura 24.

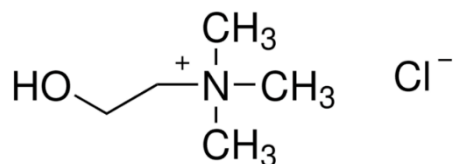


Figura 23: estrutura molecular do cloreto de colina

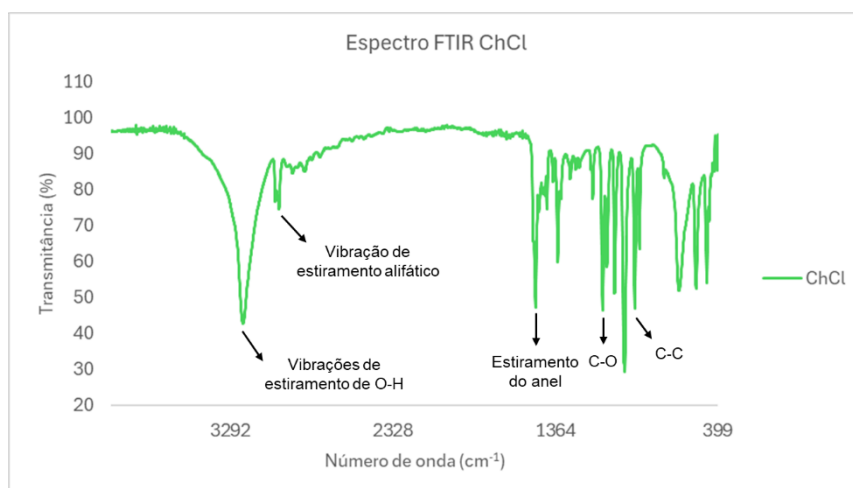


Figura 24: gráfico de transmitância em função do número de onda para o cloreto de colina

Ao analisar os resultados do FTIR para os DESs já sintetizados, é possível observar diferenças em certas regiões do espectro em comparação aos seus componentes puros. As Figuras 25, 26 e 27 abaixo mostram tais comparações para cada um dos HBDs utilizados.

Observa-se que, em todos os casos, os espectros dos DESs apresentam mais similaridades com os dos ácidos do que o do cloreto de colina, o que evidencia o papel dos primeiros no desenvolvimento dos DESs. (MD ACKAS ALI et al., 2023)

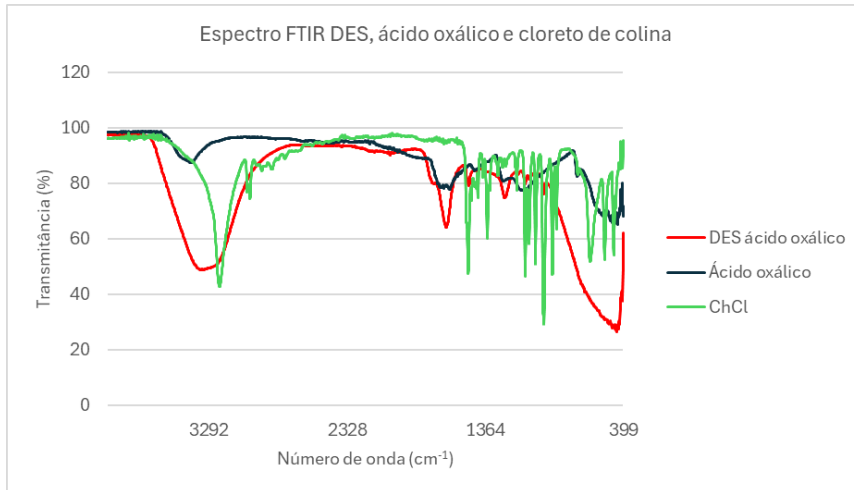


Figura 25: gráfico de transmitância em função do número de onda para o DES, o ácido oxálico e o cloreto de colina

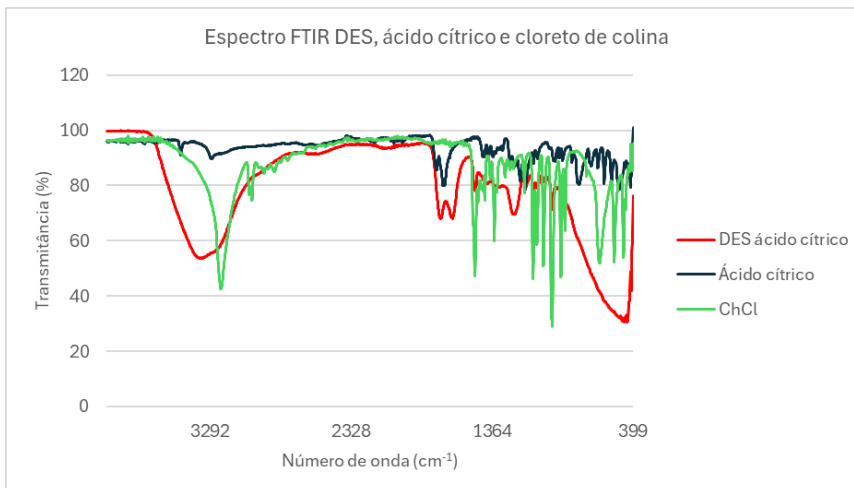


Figura 26: gráfico de transmitância em função do número de onda para o DES, o ácido cítrico e o cloreto de colina

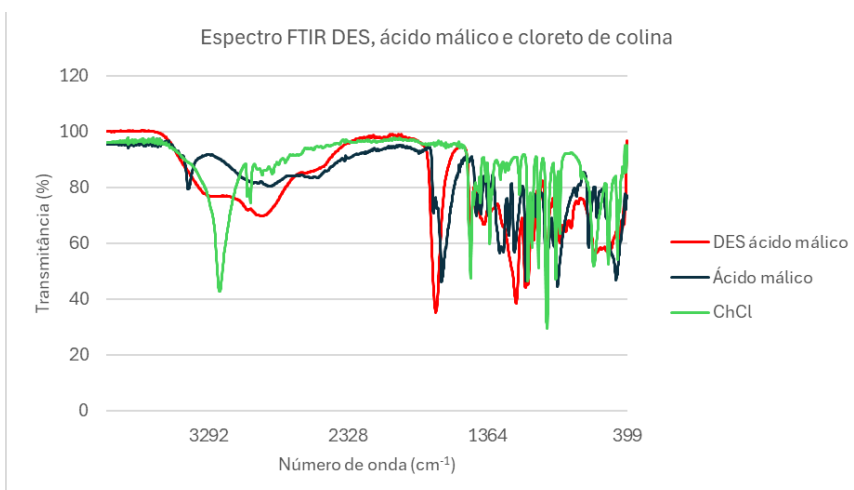


Figura 27: gráfico de transmitância em função do número de onda para o DES, o ácido málico e o cloreto de colina

Também é possível observar deslocamentos e alterações nos espectros após a formação dos solventes, indicando fortes interações intermoleculares. Entre tais modificações, pode-se citar:

- Alargamento do pico O-H nos três casos, evidenciando que as moléculas no DES estão associadas por uma rede de ligações de hidrogênio, formando *clusters* (que são espécies de aglomerados estruturais) com diferentes conformações. Tal diferença faz com que ocorram múltiplas vibrações e, conseqüentemente, haja um alargamento da banda do espectro;
- Alongamento do pico C=O, que não aparece no espectro do ChCl, o que sugere a maior importância dos ácidos na formação das ligações de hidrogênio intermoleculares. (MD ACKAS ALI et al., 2023)

A partir dessa análise, é possível notar que, mesmo com tais mudanças, os grupos funcionais característicos dos componentes puros (como O-H, C=C, =CH<sub>2</sub>) continuam presentes nos solventes, mas há uma modificação dos picos comumente observados, o que evidencia que as moléculas desses componentes estão conectadas por uma rede de ligações de hidrogênio, confirmando a formação de um sistema eutético profundo. (SILVA et al., 2020)

## 5.2. Lixiviação dos óxidos metálicos

A primeira etapa de lixiviação teve como objetivo avaliar apenas a influência da razão sólido-líquido no potencial de extração dos metais. Para isso, utilizou-se os óxidos puros. As Tabelas 6, 7, 8 e 9 demonstram os valores encontrados.

Tabela 6: porcentagem de extração de Cu, em função da razão S/L, proveniente da lixiviação com diferentes tipos de DESs

S/L (g/mL)	Ácido cítrico	Ácido málico	Ácido oxálico
1:5	4,02%	4,2%	43,28%
1:10	13%	15,06%	71,19%
1:20	14,6%	23%	64,64%

Tabela 7: porcentagem de extração de Zn, em função da razão S/L, proveniente da lixiviação com diferentes tipos de DESs

S/L (g/mL)	Ácido cítrico	Ácido málico	Ácido oxálico
1:5	0%	0%	0,47%
1:10	93,37%	7,27%	64,32%
1:20	63,71%	76,22%	51,17%

Tabela 8: porcentagem de extração de Ni, em função da razão S/L, proveniente da lixiviação com diferentes tipos de DESs

S/L (g/mL)	Ácido cítrico	Ácido málico	Ácido oxálico
1:5	30,7%	31,14%	0%
1:10	24,05%	28,5%	40,02%
1:20	47,1%	35,26%	29,1%

Tabela 9: porcentagem de extração de Sn, em função da razão S/L, proveniente da lixiviação com diferentes tipos de DESs

S/L (g/mL)	Ácido cítrico	Ácido málico	Ácido oxálico
1:5	-	0,1%	1,35%
1:10	0,41%	-	5,53%
1:20	0,19%	0,14%	3,19%

Com base nos resultados obtidos, é possível notar que, no geral, razões S/L maiores (ou seja, maior proporção de sólido por volume de DES), resultam em menores taxas de extração dos metais.

Tal fenômeno é atribuído principalmente ao impacto negativo que o aumento da concentração de amostra sólida tem sobre o coeficiente de

transferência de massa. O excesso de resíduo torna o meio mais denso e viscoso, o que dificulta a difusão das espécies reativas e torna o processo de dissolução mais lento.

Além disso, quando há muito resíduo (nesse caso, óxido metálico) e pouco solvente, a concentração de  $H^+$  disponível por superfície do sólido diminui, diminuindo a dissolução do metal, dado que a lixiviação ocorre principalmente na interface sólido-líquido. (WIDYA ARYANI MURYANTA et al., 2025)

Paralelamente a isso, o excesso do sólido gera aglomeração de partículas, o que impede o contato entre agente lixiviante e superfícies metálicas de forma homogênea. (HAO et al., 2022)

Já proporções como 1:10 e 1:20 são reconhecidas como ideias para o processo de lixiviação com DESs, uma vez que apresentam um ponto de equilíbrio entre transferência de massa, disponibilidade de reagente ativo e viscosidade do sistema. Sistemas com razões mais baixas facilitam a mobilidade iônica. (K. GARGUL et al., 2021)

A razão 1:10 foi identificada como sendo a mais adequada para processos nos quais o agente lixiviante tem afinidade por diferentes tipos de metais. (K. GARGUL et al., 2021) Por esse motivo, essa foi a proporção utilizada no presente estudo para analisar a seletividade dos DESs em diferentes temperaturas.

Além disso, tais razões S/L também representam otimização econômica, visto que a utilização de volumes muito grandes de solventes (em proporções S/L como 1:50 ou 1:100) não necessariamente aumentam a taxa de extração, além de desperdiçarem reagentes e gerarem uma maior demanda energética. Dessa forma, a utilização de uma proporção intermediária maximiza a eficiência da reação, além de diminuir o uso dos DESs. (WIDYA ARYANI MURYANTA et al., 2025)

Também foi possível observar, através das informações fornecidas na Tabela 9, que independe da razão S/L e do tipo do DES, a porcentagem de extração de Sn não obteve valores superiores a 6%. Essa taxa de extração

ocorre uma vez que o  $\text{SnO}_2$ , óxido altamente covalente, apresenta resistência à dissolução, o que dificulta a quebra das ligações entre metal e oxigênio. Por esse motivo, óxidos metálicos com maior característica covalente são insolúveis na maioria dos DESs estudados até o momento. (ABBOTT et al., 2004)

Conseqüentemente, solventes que utilizam ácidos fracos ou moderados como HBDs (como ácido cítrico ou málico) não possuem acidez suficiente para protonar os oxigênios presentes na rede cristalina e iniciar o processo de dissolução do  $\text{SnO}_2$ . (SYED SUFFIA; DUTTA, 2024)

Com relação à acidez dos HBDs utilizados nos DESs, apesar de tanto o ácido málico quanto o oxálico serem diácidos, e o cítrico ser um triácido, o oxálico é o mais forte entre todos uma vez que os seus dois grupos carboxílicos estão diretamente ligados, o que intensifica o efeito indutivo negativo. Ou seja, o grupo  $-\text{COOH}$  que continua na estrutura exerce forte efeito eletronegativo. Por esse motivo, o ácido oxálico libera  $\text{H}^+$  mais facilmente, o que explica sua maior acidez. (YUAN et al., 2022)

As porcentagens de extração dos metais, para cada tipo diferente de DES, estão ilustradas nas Figuras 28, 29 e 30.

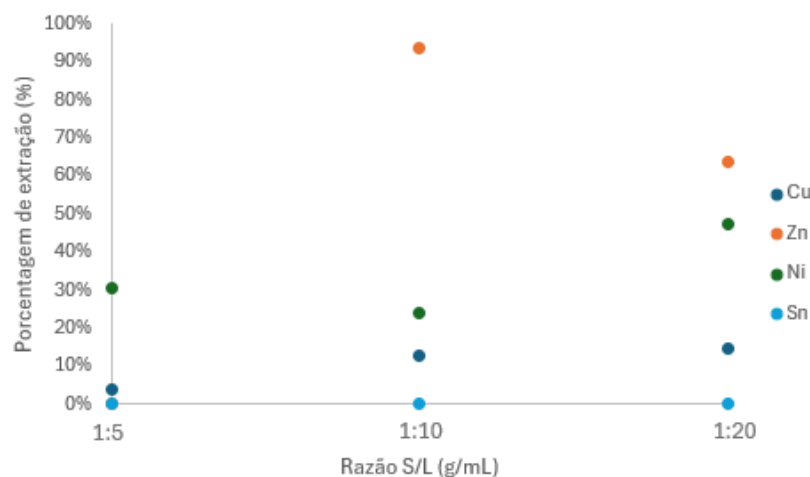


Figura 28: Gráfico de porcentagem de extração em função da razão S/L para DES à base de ácido cítrico

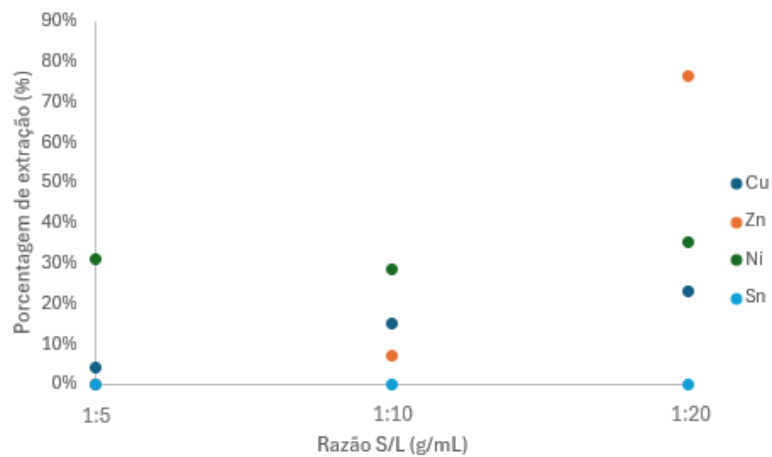


Figura 29: Gráfico de porcentagem de extração em função da razão S/L para DES à base de ácido málico

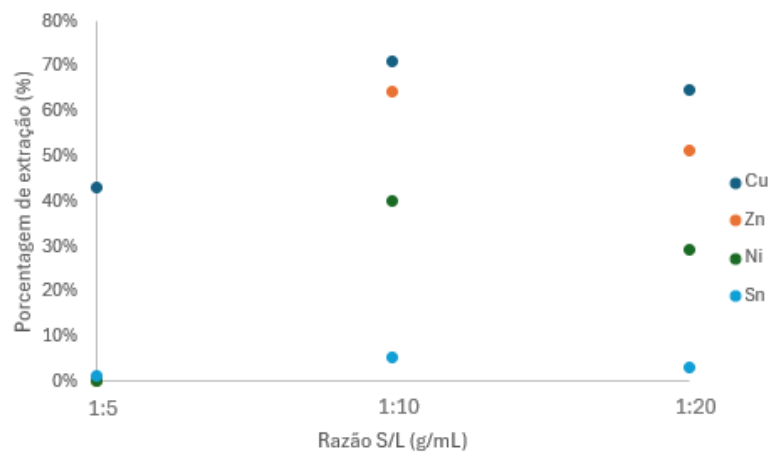


Figura 30: Gráfico de porcentagem de extração em função da razão S/L para DES à base de ácido oxálico

### 5.3. Lixiviação do resíduo sintético

#### 5.3.1. Extração dos metais

Essa etapa teve como objetivo avaliar a eficiência dos DESs na dissolução dos óxidos metálicos (ZnO, SnO, CuO e NiO) já misturados, para que fosse possível compreender o potencial desses solventes na extração dos metais comumente encontrados nas PCIs.

No primeiro momento, as reações foram conduzidas em diferentes temperaturas, procurando analisar a sua influência na extração dos diferentes metais. As Tabelas 10, 11, 12 e 13 ilustram as porcentagens de extração em cada um dos casos.

Tabela 10: porcentagem de extração de Cu proveniente da lixiviação com DESs em temperaturas distintas

T(°C)	Ácido cítrico	Ácido málico	Ácido oxálico
25	19,84%	1,82%	57,43%
45	5,43%	1,58%	61,92%
65	1,88%	1,47%	68,03%

Tabela 11: porcentagem de extração de Zn proveniente da lixiviação com DESs em temperaturas distintas

T(°C)	Ácido cítrico	Ácido málico	Ácido oxálico
25	81,93%	46,28%	44,12%
45	95,44%	48,12%	53,35%
65	99,75%	50,94%	67,45%

Tabela 12: porcentagem de extração de Ni proveniente da lixiviação com DESs em temperaturas distintas

T(°C)	Ácido cítrico	Ácido málico	Ácido oxálico
25	-	1,41%	39,23%
45	4,14%	5,36%	45,17%
65	17,49%	6,22%	48,32%

Tabela 13: porcentagem de extração de Sn proveniente da lixiviação com DESs em temperaturas distintas

T(°C)	Ácido cítrico	Ácido málico	Ácido oxálico
25	-	-	9,12%
45	-	-	13,27%
65	-	-	22,43%

Com os resultados obtidos, foi possível observar que, com exceção do Cu, os outros metais tiveram maiores porcentagens de extração de acordo com o aumento da temperatura. Esse processo é consequência de dois mecanismos principais: a melhoria da cinética da reação e a redução da viscosidade do DES, o que facilita a transferência de massa.

Com relação à cinética, temperaturas mais elevadas permitem que as moléculas se colidam com maior frequência, fazendo com que atinjam a energia de ativação necessária para a quebra das ligações entre metal e oxigênio e aumentando a taxa de recuperação dos metais. (SHI et al., 2022)

Estudos existentes mostram que a recuperação de metais como Ni e Zn de PCIs é controlada por um mecanismo difusional, ou seja, o passo limitante da reação não é a etapa química – a quebra da ligação entre metal e oxigênio – mas sim o transporte das espécies. Dessa forma, o aumento da temperatura é crucial no processo, uma vez que melhora diversas propriedades dos DESs ao reduzir a viscosidade, aumentar mobilidade iônica e a taxa de difusão. (OKE; JOHANNES HERMAN POTGIETER, 2025)

As Figuras 28, 29 e 30, evidenciam a porcentagem de extração, em função da temperatura, para cada um dos DESs.

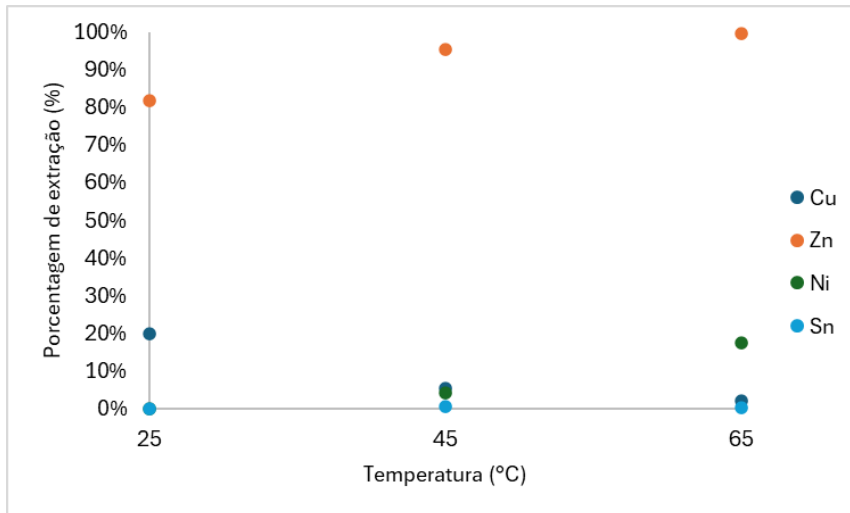


Figura 31: porcentagem de extração de metais em função da temperatura para o DES à base de ChCl e ácido cítrico

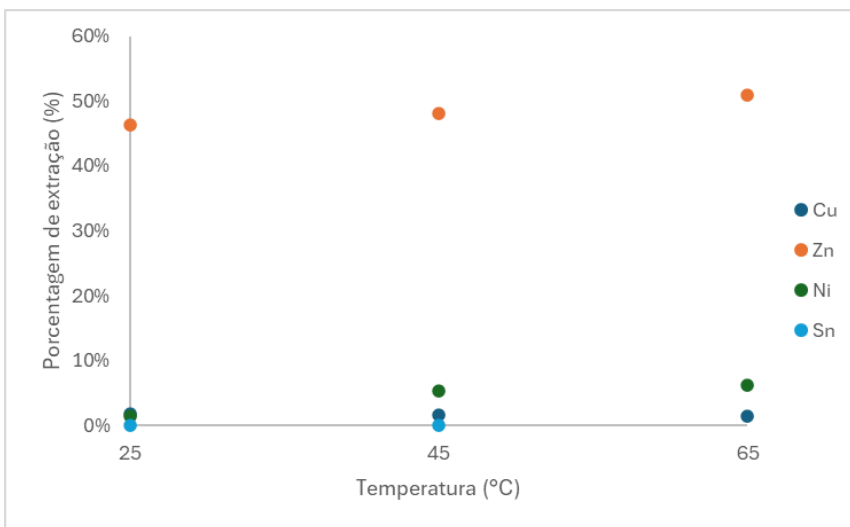


Figura 32: porcentagem de extração de metais em função da temperatura para o DES à base de ChCl e ácido málico

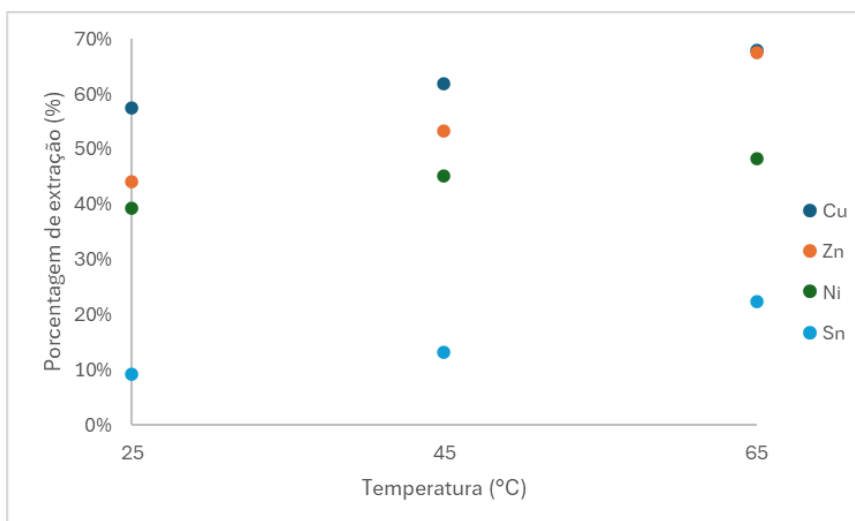


Figura 33: porcentagem de extração de metais em função da temperatura para o DES à base de ChCl e ácido oxálico

Tantos os resultados acerca da mudança da razão S/L quanto em relação ao aumento da temperatura evidenciaram que o DES à base de ChCl e ácido oxálico é um forte agente lixiviante, dado que obteve valor de porcentagem de extração, em média, de 38%.

Isso decorre da combinação de sua acidez e capacidade de complexação se comparado aos demais ácidos (málico e cítrico), uma vez que o ácido oxálico apresenta dois grupos carboxílicos próximos em sua estrutura. Dessa forma, ele apresenta maior atividade de protonação, dado que os prótons  $H^+$  atuam como aceptores de oxigênio, quebrando as ligações metal-óxido e liberando cátions metálicos. (YUAN et al., 2022)

Apesar de o ácido oxálico atuar como HBD na formação dos DESs, essa associação não impede a sua participação nos processos de complexação metálica, uma vez que, por apresentar uma dinâmica flexível, os solventes eutéticos profundos permitem que parte das moléculas dos ácidos se mantenha dissociada ou não totalmente envolvida na estabilização do ânion  $Cl^-$ , proveniente do cloreto de colina (HBA). (ABBOTT et al., 2004)

Dessa forma, o ácido oxálico pode atuar como um ligante bidentado, ou seja, capaz de coordenar-se aos metais através de dois grupos oxalatos ( $-COO^-$ ), permitindo que tais ânions interajam com os cátions metálicos em solução, formando complexos estáveis. Tal fenômeno impede a reprecipitação dos íons. (SYED SUFFIA; DUTTA, 2024)

Entretanto, tal processo não compromete a integridade do solvente como um todo, uma vez que a quantidade de DES estrutural supera significativamente a fração que foi complexada. (ABBOTT et al., 2004)

Também foi possível observar que para os três DESs, independente da temperatura, as porcentagens de extração de Zn foram altas se comparadas aos demais elementos. Isso ocorre pelo maior caráter iônico do ZnO em relação aos demais óxidos analisados, o que faz com que ele seja mais solúvel nos DESs. (YUAN et al., 2022)

Com isso em mente, entende-se o motivo pelo qual, tanto no caso do DES à base de ácido cítrico quanto do málico, houve seletividade para o Zn: o seu caráter ácido moderado não permite a extração dos demais metais, visto que seus óxidos correspondentes possuem menor caráter iônico do que o ZnO. (K. GARGUL et al., 2021)

Além disso, foi possível notar que a extração de Cu só foi maior do que 20% com a utilização do DES à base de ácido oxálico. Isso ocorre uma vez que o CuO possui caráter menos iônico e mais covalente do que o ZnO e o NiO. Por esse motivo, sua dissolução é mais difícil e depende de uma maior disponibilidade de H<sup>+</sup> e de maior capacidade complexante do ligante. (YUAN et al., 2022)

### 5.3.2. Análise do licor de lixiviação

Após as análises quantitativas dos licores de lixiviação, estes foram analisados através do FTIR, com o intuito de compreender se o aumento da temperatura causaria mudanças no espectro. As Figuras 31 e 32 ilustram o espectro encontrado para temperaturas de 25, 45 e 65°C, para o licor de lixiviação dos DESs à base de ácido cítrico e oxálico, respectivamente.

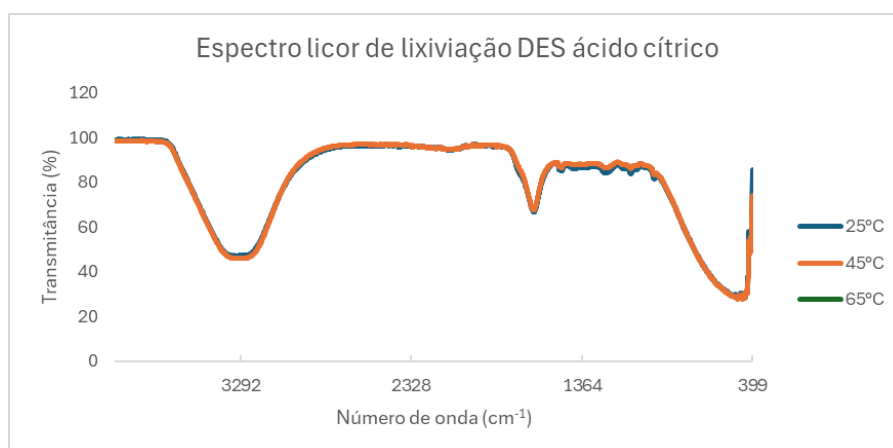


Figura 34: comparação entre espectros de licores de lixiviação de DES à base de ChCl e ácido cítrico em diferentes temperaturas

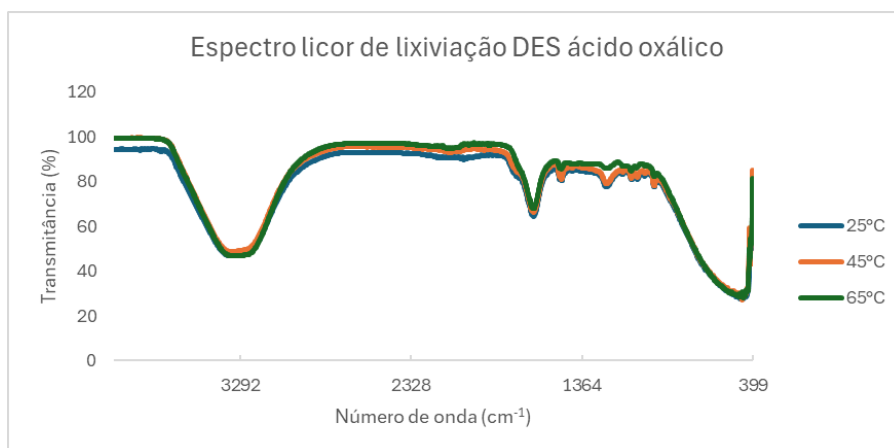


Figura 35: comparação entre espectros de licores de lixiviação de DES à base de ChCl e ácido oxálico em diferentes temperaturas

É possível observar que não há mudanças significativas com o aumento da temperatura, o que reflete a estabilidade da rede de interações que caracterizam os DESs. Embora o aumento da temperatura diminua a viscosidade da solução, a base da molécula continua a mesma, apresentando a mesma composição de grupos funcionais. (OMAR. K.A.; SADEGHI, 2022)

Além disso, os DESs formados a partir de ChCl e ácidos orgânicos são quimicamente estáveis dentro de sua faixa de operação, não havendo decomposição química ou formação de novos produtos até a temperatura de decomposição térmica do HBD. (YUAN et al., 2022)

O espectro FTIR obtido após o processo de lixiviação não apresenta mudanças significativas se comparado ao DES antes do processo. Isso ocorre uma vez que, mesmo que haja presença de íons metálicos (como Zn<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>), a quantidade de DES livre é muito maior do que a parte complexada (ligada ao metal).

Dessa forma, a ausência de modificações notáveis no espectro sugere que a estrutura molecular principal do DES permanece funcional após o processo de lixiviação, um indício de que esses solventes podem ser reciclados e reutilizados.

## 6. Conclusão

Neste trabalho, foi estudado o potencial dos DESs como alternativas aos ácidos inorgânicos comumente utilizados nos processos de lixiviação de PCIs, analisando sua capacidade de extração de metais e seletividade. A combinação de cloreto de colina (ChCl) com diferentes ácidos carboxílicos (ácido cítrico, ácido málico e ácido oxálico) teve como resultado diferentes sistemas eutéticos, com propriedades físico-químicas distintas, o que influenciou o processo de lixiviação.

A caracterização inicial, através do FTIR, confirmou a formação dos DESs, dada a similaridade entre seus espectros e os espectros dos reagentes puros, mas com algumas modificações. Entre elas, o alargamento e deslocamento de bandas de estiramento O-H e C=O evidenciaram a formação de uma rede de ligações de hidrogênio entre HBA e HBD. Tais estruturas vibracionais foram mantidas mesmo após o processo de lixiviação sob diferentes temperaturas, o que indica a estabilidade desses solventes e sugere uma capacidade de reciclagem e reutilização.

Nos experimentos de lixiviação, foi possível observar que a eficiência de extração dos metais é conectada à natureza dos HBDs. O DES à base de ácido cítrico apresentou maior seletividade para o Zn, com porcentagens de extração superiores a 99%, o que pode ser explicado pelo maior caráter iônico do ZnO se comparado aos demais óxidos. Já o ácido oxálico apresentou altas taxas de extração, com valor médio de 38%, devido a sua maior acidez.

Além disso, o aumento da temperatura comprovou o comportamento difusional do processo, com maiores eficiência de extração; proporções S/L mais baixas (como 1:10 e 1:20) aumentam o contato entre resíduo e solventes, reduzem a viscosidade da mistura e aumentam a taxa de dissolução metálica.

Dessa forma, os DESs apresentam-se como meio eficazes e ambientalmente seguros para a recuperação de metais críticos de PCIs, representando um passo em direção ao desenvolvimento de rotas

metalúrgicas verdes, não apenas reduzindo a dependência de solventes tóxicos, como também contribuindo para a economia circular.

## 7. Referências bibliográficas

ZENG, X. et al. Current Status and Future Perspective of Waste Printed Circuit Boards Recycling. **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, p. 590–597, 2012.

CANAL MARQUES, A.; CABRERA, J.-M.; DE FRAGA MALFATTI, C. Printed circuit boards: A review on the perspective of sustainability. **Journal of Environmental Management**, v. 131, p. 298–306, dez. 2013.

RODOLFO MARIN RIVERA et al. Ultra-fast extraction of metals from a printed circuit board using high power ultrasound in a calcium chloride-based deep eutectic solvent. **RSC sustainability**, v. 2, n. 2, p. 403–415, 1 jan. 2024.

MOYO, T.; B.H CHIRUME; PETERSEN, J. Assessing alternative pre-treatment methods to promote metal recovery in the leaching of printed circuit boards. v. 152, p. 104545–104545, 1 jan. 2020.

WANG, C. et al. Metal extraction using deep eutectic solvents for metal recovery and environmental remediation – A review. **Separation and Purification Technology**, v. 364, p. 132533, 17 mar. 2025.

BINIAZ, P. et al. Selective recovery of critical metals from spent lithium-ion batteries using maleic acid-based deep eutectic solvent. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 217, p. 108177, maio 2025.

ALAAABBADI; ÁDÁM RÁCZ; LJUDMILLA BOKÁNYI. Exploring the comminution process of waste printed circuit boards in recycling: a review. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 26, n. 3, p. 1326–1348, 3 abr. 2024.

YUAN, Z. et al. Status and advances of deep eutectic solvents for metal separation and recovery. **Green Chemistry**, v. 24, n. 5, p. 1895–1929, 2022.

ZHAO, H. **Pool Multicamada - O Guia Mais Abrangente Para Compreender as Camadas PCB**. Disponível em: <<https://pcbportugal.com/Camadas-PCB.html>>. Acesso em: 9 nov. 2025. – imagens PCIS

YAMANE, L. H. et al. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. **Waste Management**, v. 31, n. 12, p. 2553–2558, dez. 2011.

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA -  
EEL RAFAEL VENDRAME DA MATA ESTUDO DAS TÉCNICAS DE  
RECICLAGEM DE METAIS EM PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO. [s.l: s.n.].**

Disponível em:  
<<https://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2014/MEQ14076.pdf>>.

XU, Y.; LI, J.; LIU, L. Current Status and Future Perspective of Recycling Copper by Hydrometallurgy from Waste Printed Circuit Boards. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 162–170, 2016.

GERBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R. DE. Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a química. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1486–1492, 2012.

SUDARSAN, S.; ANANDKUMAR, M.; TROFIMOV, E. A. Survey of diverse hydrometallurgy techniques for recovering and extracting valuable metals from PCB waste: an overview. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 22, n. 2, p. 1263–1282, 10 jun. 2024.

SANTHOSH KUMAR, S.; RAMESH KUMAR, S. Ionic liquids as environmental friendly cutting fluids - a review. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 2121–2125, 2021.

HANSEN, B. B. et al. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 3, p. 1232–1285, 14 dez. 2020.

EL ACHKAR, T.; GREIGE-GERGES, H.; FOURMENTIN, S. Basics and properties of deep eutectic solvents: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 4, p. 3397–3408, 20 abr. 2021.

FERREIRA, C.; SARRAGUÇA, M. A Comprehensive Review on Deep Eutectic Solvents and Its Use to Extract Bioactive Compounds of Pharmaceutical Interest. **Pharmaceuticals**, v. 17, n. 1, p. 124–124, 18 jan. 2024.

NEGI, T. et al. Deep eutectic solvents: Preparation, properties, and food applications. **Heliyon**, v. 10, n. 7, p. e28784–e28784, 1 abr. 2024.

WU, K. et al. Research Progress on the Preparation and Action Mechanism of Natural Deep Eutectic Solvents and Their Application in Food. **Foods**, v. 11, n. 21, p. 3528, 5 nov. 2022.

IJARDAR, S. P.; SINGH, V.; GARDAS, R. L. Revisiting the Physicochemical Properties and Applications of Deep Eutectic Solvents. **Molecules**, v. 27, n. 4, p. 1368, 17 fev. 2022.

DŁUGOSZ, O.; BANACH, M. Green methods for obtaining deep eutectic solvents (DES). **Journal of Cleaner Production**, v. 434, p. 139914, 1 jan. 2024.

MERT ATILHAN; APARICIO, S. A review on the thermal conductivity of deep eutectic solvents. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 148, n. 17, p. 8765–8776, 9 jun. 2023.

AFFAT, S. A review of deep eutectic solvents (DESs), Preparation, Classification, Physicochemical properties, Advantages and disadvantages. **University of Thi-Qar Journal of Science**, v. 11, n. 1, p. 167–175, 19 jun. 2024.

MARTÍNEZ, G. M.; TOWNLEY, G. G.; MARTÍNEZ-ESPINOSA, R. M. Controversy on the toxic nature of deep eutectic solvents and their potential contribution to environmental pollution. **Heliyon**, v. 8, n. 12, p. e12567, dez. 2022.

CHEN, J. et al. Application of Deep Eutectic Solvents in Food Analysis: A Review. **Molecules**, v. 24, n. 24, p. 4594, 16 dez. 2019.

BOWEN, H. et al. Application of deep eutectic solvents in protein extraction and purification. **Frontiers in Chemistry**, v. 10, 6 set. 2022.

MARCO-VELASCO, G. et al. A Review on the Application of Deep Eutectic Solvents in Polymer-Based Membrane Preparation for Environmental Separation Technologies. **Polymers**, v. 16, n. 18, p. 2604, 14 set. 2024.

SYED SUFFIA; DUTTA, D. Applications of deep eutectic solvents in metal recovery from E-wastes in a sustainable way. **Journal of molecular liquids**, v. 394, p. 123738–123738, 1 jan. 2024.

CHRISTOPHER M.A. BRETT. Perspectives for the use of deep eutectic solvents in the preparation of electrochemical sensors and biosensors. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 45, p. 101465–101465, 1 jun. 2024.

ABRANCHES, D. O.; COUTINHO, J. Everything You Wanted to Know about Deep Eutectic Solvents but Were Afraid to Be Told. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 14, n. 1, p. 141–163, 8 jun. 2023.

SILVA, D. T. DA et al. Natural deep eutectic solvents as a biocompatible tool for the extraction of blueberry anthocyanins. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 89, p. 103470, 1 jun. 2020.

MD ACKAS ALI et al. Elucidating the Structure, Dynamics, and Interaction of a Choline Chloride and Citric Acid Based Eutectic System by Spectroscopic and Molecular Modeling Investigations. **ACS omega**, v. 8, n. 41, p. 38243–38251, 4 out. 2023.

WIDYA ARYANI MURYANTA et al. Polycarboxylic Acid-Based Deep Eutectic Solvents for Critical Metal Recovery from Lithium-Ion Batteries: Kinetic and Efficiency Analysis. **Trends in Sciences**, v. 22, n. 3, p. 9244–9244, 20 jan. 2025.

HAO, J. et al. Optimizing the Leaching Parameters and Studying the Kinetics of Copper Recovery from Waste Printed Circuit Boards. **ACS Omega**, v. 7, n. 4, p. 3689–3699, 14 jan. 2022.

ABBOTT, A. P. et al. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 29, p. 9142–9147, jul. 2004.

OKE, E. A.; JOHANNES HERMAN POTGIETER. Effectiveness of acidic deep eutectic solvents in recovery of hazardous base metals from waste printed circuit boards. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 32, n. 27, p. 16361–16379, 26 jun. 2025.

OMAR, K. A.; SADEGHI, R. Physicochemical properties of deep eutectic solvents: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 360, p. 119524, ago. 2022.

SHI, S. et al. Kinetic characteristics and mechanism of copper leaching from waste printed circuit boards by environmental friendly leaching system. **Process safety and environmental protection/Transactions of the Institution of Chemical Engineers. Part B, Process safety and environmental protection/Chemical engineering research and design/Chemical engineering research & design**, v. 166, p. 123–132, 1 out. 2022.

LI, K.; CHOUDHARY, H.; ROGERS, R. D. Ionic liquids for sustainable processes: Liquid metal catalysis. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 11, p. 15–21, jun. 2018.

SCARPELLI, R. et al. A Review on the Use of Deep Eutectic Solvents in Protection Reactions. **Molecules**, v. 29, n. 4, p. 818, 1 jan. 2024.

LUAN et al. Assessing Viscosity in Sustainable Deep Eutectic Solvents and Cosolvent Mixtures: An Artificial Neural Network-Based Molecular Approach. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 12, n. 21, p. 7987–8000, 13 maio 2024.

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 21, p. 11060–11082, 10 out. 2014.

WANG, J.; TENG, C.; YAN, L. Applications of deep eutectic solvents in the extraction, dissolution, and functional materials of chitin: research progress and prospects. **Green Chemistry**, v. 24, n. 2, p. 552–564, 1 jan. 2022.

CAROLINE, Y. et al. Preparation and Characterization of Natural Deep Eutectic Solvents (NADESs): Application in the Extraction of Phenolic Compounds from Araza Pulp (*Eugenia stipitata*). **Foods**, v. 13, n. 13, p. 1983–1983, 24 jun. 2024.