

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

**DAVID BATISTA GESUINO**

**NANOCONTAMINAÇÃO: SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS  
DE COBRE EM MEIO COM ZINCO A PARTIR DE LICOR  
SINTÉTICO LIXIVIADO DE RESÍDUOS ELETRÔNICOS**

**CRICIÚMA  
2023**

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

**DAVID BATISTA GESUINO**

**NANOCONTAMINAÇÃO: SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS  
DE COBRE EM MEIO COM ZINCO A PARTIR DE LICOR  
SINTÉTICO LIXIVIADO DE RESÍDUOS ELETRÔNICOS**

Dissertação de Mestrado – DM, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Junca  
Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Denise Croce Romano Espinosa

**CRICIÚMA  
2023**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

G393n Gesuino, David Batista.

Nanocontaminação : síntese de nanopartículas de cobre em meio com zinco a partir de licor sintético lixiviado de resíduos eletrônicos / David Batista Gesuino. - 2023.

97 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2023.

Orientação: Eduardo Junca.

Coorientação: Denise Croce Romano Espinosa.

1. Cobre. 2. Zinco - Contaminação. 3. Nanopartículas de prata. 4. Resíduos industriais - Lixiviação. 5. Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos. 6. Lixo eletrônico. I. Título.

CDD 23. ed. 620.182

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

David Batista Gesuino

**Nanocontaminação: Síntese de Nanopartículas de Cobre em Meio com Zinco a Partir de Licor Sintético Lixiviado de Resíduos Eletrônicos**

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC.

Criciúma, SC, 29 de agosto de 2022.

**Banca Examinadora:**

  
**Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sabrina Arcaro**

Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

ELIDIO  
ANGIOLETTTO:41586611020

Assinado de forma digital por  
ELIDIO ANGIOLETTTO:41586611020  
Dados: 2023.08.08 15:31:09 -03'00'

**Prof. Dr. Elídio Angioletto**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Giovanni Pavoski**

Universidade de São Paulo - USP

Aos meus pais e avós.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Celso dos Santos Gesuino e Ivonete Batista Gesuino, que foram grandes apoiadores e fonte de suporte infinito, aos meus avós e antepassados, e todos aqueles que geraram causas e condições para meu desenvolvimento em todos os aspectos.

Ao meu orientador Eduardo Junca, cuja percepção geral dos que o rodeiam aponta para uma bondade e nobreza de espírito elevada, que no caso de minha orientação, se desdobrou em uma confiança sem ressalvas que permitiu a abertura de portas para além dos resultados acadêmicos, mas também para o meu crescimento pessoal e profissional.

A Bruno Mattia do Amaral, meu amigo de infância e a Gustavo Bisognin, admirável empreendedor, que me deram oportunidades diversas e apostaram em mim sem reservas para desempenhar papéis na área de tecnologia em um período de extrema incerteza e de poucas chances no mercado de trabalho.

A Grazielle Fernandes da Rocha, que suportou junto comigo o pior período de pandemia, enfrentando todas as dificuldades pessoais mútuas que tivemos e às relativas ao contexto no qual estávamos inseridos, ajudando com sua postura determinada incansável, superando-se todos os dias, e sempre me encorajando para o melhor.

Ao meu amigo Elton Torres Zanoni, esforçado cientista no sentido pleno da palavra, pesquisador admirável, dotado de uma inteligência analítica, sendo para esse trabalho como que um consultor *ad hoc* sobre nanotecnologia independente do momento no qual era demandado. Também, aos meus amigos Jorel Ghizoni Antunes e Rafael Alves André, que me acompanharam com a amizade que perdura desde a graduação. Aos meus novos amigos feitos durante o programa, Angélica Marcílio de Souza, que foi fundamental na execução de trabalhos em equipe com perícia e qualidade, e a Aline Hannelore Dessipris Kikuti, sempre disposta a apoiar nas dificuldades encontradas do começo ao fim do mestrado.

A Fabio Elyseu do Laboratório de Valoração de Resíduos - LabValora/ UNESC, pelos conhecimentos de análises de DTA-TG, FTIR e BET, bem como no ensino e operação de outros equipamentos, compartilhados de bom grado, assim como sua paciência nas etapas relativas ao processamento físico das amostras.

Ao professor, Kristian Madeira, amigo e concesso de oportunidades acadêmicas e vasto conhecimento estatístico. Ao professor Elídio Angioletto, grande transmissor de conhecimentos em ciência e engenharia dos materiais e que constantemente recebeu visitar minhas em seu laboratório e gentilmente compartilhou café e instruções científicas. A professora Sabrina Arcaro, entusiasmada pesquisadora que inspira os em sua volta a também se entusiasmar, e ao professor Adriano Michael Barnardin, que cedeu vidrarias importantes nas fases iniciais e foi extremamente solícito em ensinar DOE.

A Thamiris Auxiliadora Gonçalves Martins, em especial, que não mediu esforços em me ajudar, sacrificando seu tempo e legou sem nenhuma restrição, os melhores resultados de sucessivos experimentos por ela realizados. Aos demais colegas, José Helber Vinco, Giovanni Pavoski, Anastássia Mariáh Nunes de Oliveira Lima, Suzimara Rovani, Jonathan Tenório Vinhal, João Paulo Regliski Vieira, Jorge Luís Coleti, Carlos Alvarez e Amilton Barbosa Botelho, além dos técnicos e demais membros do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração LAREX/ POLI-USP, juntamente com minha Coorientadora Denise Croce Romano Espinosa e ao Professor Jorge Alberto Tenório, grandes inspirações para pesquisa e exemplos de solicitude em auxiliar os que a eles recorrem.

A empresa Colix - Soluções para Resíduos, responsável por fornecer os resíduos utilizados na pesquisa, bem como a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Santa Catarina – FAPESC, pelo apoio financeiro. Também aos membros da banca avaliadora por sua disponibilidade e presença, assim como demais contribuidores do trabalho.

Muito Obrigado.

“Por conseguinte, aquele que conhece o sal e sua solução, conhece o segredo escondido dos antigos sábios.”

Arnaldo de Vilavona  
*Rosárium Philosophórum*

## RESUMO

O aumento na geração de resíduos, que inclui os computadores obsoletos e suas placas de circuito impresso (PCI), juntamente com os problemas decorrentes da exaustão de matérias-primas naturais, tem gerado recorrentes urgências em sustentabilidade. Nesse contexto, os estudos sobre o aproveitamento desses resíduos na forma de novos materiais com menor impacto tornam-se essenciais. As questões que envolvem o descarte incorreto desses equipamentos são a liberação de contaminantes para o meio ambiente e a perda de metais valiosos, que não são recuperados. Dessa forma, alternativas podem contribuir para a minimização dos impactos ambientais causados pela disposição dos resíduos do setor em estudo. Portanto, o objetivo deste trabalho é estudar o efeito da contaminação de zinco sobre nanopartículas de prata obtidas a partir de soluções sintéticas simulando licores extraídos de placas de circuitos impressos obsoletas. Para isso, as placas foram submetidas ao processamento manual de remoção dos componentes, mediante a utilização de ferramentas. Após a limpeza das placas, os componentes foram separados e pesados, cominuídos por moinhos de facas e posteriormente martelos, seguindo para a etapa de separação magnética e composição das duas frações de estudo. As frações obtidas foram caracterizadas com a finalidade de determinar a concentração dos metais presentes, bem como, lixiviadas para obtenção do licor a ser estudado por meio de soluções sintéticas. A partir das soluções sintéticas, o contaminante principal (zinco) foi acrescido em três níveis de contaminação às amostras para síntese, de modo a estudar a interferência rumo a uma rota para nanopartículas de cobre em meio contaminado. Os resultados mostraram que a relação entre o cobre e o zinco para o licor lixiviado foi de 2:0,01. A presença do zinco foi observada como um agente nucleante, levando a um aumento do tamanho médio das nanopartículas de cobre.

**Palavras – Chave:** cobre, nanopartículas, hidrometalurgia, lixiviação, nanocontaminação, mineração urbana.

## ABSTRACT

The increase in waste generation, which includes obsolete computers and their printed circuit boards (PCBs), along with issues arising from the depletion of natural raw materials, has led to recurring urgencies in sustainability. In this context, studies on the utilization of these waste materials in the form of new materials with a lower impact become essential. The issues surrounding the improper disposal of these equipments are the release of contaminants into the environment and the loss of valuable metals, which are not recovered. Thus, alternatives can contribute to minimizing the environmental impacts caused by the disposal of waste from the sector under study. Therefore, the objective of this work is to study the effect of zinc contamination on silver nanoparticles obtained from synthetic solutions simulating leachates extracted from obsolete printed circuit boards. To achieve this, the boards underwent manual processing for component removal using appropriate tools. After cleaning the boards, the components were separated and weighed, then comminuted using knife and hammer mills, followed by magnetic separation and composition of the two study fractions. The obtained fractions were characterized to determine the concentration of metals present and subsequently leached to obtain the leachate to be studied through synthetic solutions. From the synthetic solutions, the main contaminant (zinc) was added at three contamination levels to the samples for synthesis to study its interference towards a route for copper nanoparticles in a contaminated medium. The results showed that the copper-to-zinc ratio in the leachate was 2:0.01. The presence of zinc was observed as a nucleating agent, leading to an increase in the average size of copper nanoparticles

**Keywords:** copper, nanoparticles, hydrometallurgy, leaching, nanocontamination, urban mining.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Placa-mãe padrão de circuito impresso para computadores.	26
Figura 2 - Exemplificação dos rotores gerais para moagem.	33
Figura 3 - Diagrama de Pourbaix para as espécie de Cu em solução aquosa em temperatura de 50°C e 75°C.	37
Figura 4 - Exemplo dos métodos <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> para obtenção de nanopartículas	40
Figura 5 - Ilustração do mecanismo de redução e estabilização das CuNPs pelo Ácido Ascórbico em uma solução hipotética de Sulfato de Cobre II.	48
Figura 6 - Esquema do Conjunto do processo de lixiviação hidrometalúrgica.	53
Figura 7 - Fluxograma das Etapas I e Etapa II com detalhamento metodológico.	55
Figura 8 - Esquema do conjunto para a realização das sínteses.	57
Figura 9 - Fluxograma da Etapa III com detalhamento metodológico.	59
Figura 10 – Mapa da Região do extremo sul catarinense e locais de coleta de resíduos eletrônicos.	
Figura 11 – Legenda ampliada das placas <i>Leadfree</i> e demais placas contendo Pb após a limpeza e separação dos componentes eletrônicos.	
Figura 12 - Frações representativas do material cominuído após moagem.	
Figura 13 – Fluxograma simplificado dos resultados obtidos em massa das etapas de processamento físico e posteriores fases para a análise química.	
Figura 14 – Lixiviação em duas etapas realizadas para amostra de FPCI-NM e FPCI-M, a fim de concentrar cobre e reduzir extração de metais não desejados.	
Figura 15 – Lixiviação em duas etapas realizadas para amostra de PCI-NM, a fim de concentrar cobre e reduzir extração de metais não desejados.	
Figura 16 - Análise visual qualitativa das etapas relativas a obtenção de CuNPs na presença do Zn como contaminante.	
Figura 17 – Mudanças qualitativas observadas a partir do uso de soluções precursoras com concentrações diferentes de Zn como contaminante.	
Figura 18 – Resultados da DRX para as quatro amostras de CuNPs.	
Figura 19 – Resultados de UV-Vis para as quatro amostras de CuNPs.	
Figura 20 – Distribuição do tamanho de DLS para amostra (Cp-2:0,000) de CuNPs pura com média no menor pico dada em 8,57 e maior pico de: 81,18 nm.	
Figura 21 – Distribuição do tamanho de DLS para amostra (Cp-2:0,005) com média no pico de 146,50 nm.	
Figura 22 – Distribuição do tamanho de DLS para amostra (Cp-2:0,010) com média no pico de 184,13 nm.	
Figura 23 – Distribuição do tamanho de DLS para amostra (Cp-2:0,020) com média no pico de 237,30 nm.	
Figura 24 – Imagens de MET para a amostra (Cp-2:0,000).	
Figura 25 – Imagens de MET para a amostra (Cp-2:0,005).	
Figura 26 – Imagens de MET para a amostra (Cp-2:0,010).	
Figura 27 – Imagens de MET para a amostra (Cp-2:0,020).	

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos resíduos eletroeletrônicos	27
Figura 1 - Placa-mãe padrão de circuito impresso para computadores.	28
Tabela 2 – Componentes das partes de uma placa-mãe de circuito impresso generalista.	29
Tabela 3 – Composição das placas mãe de circuito impressos sem os componentes apresentados na Figura 1 para computadores Desktop.	30
Tabela 4 – Regulamentações da gestão de REEE internacionais.	31
Tabela 5 – Regulamentações da gestão de REEE internacionais.	33
Tabela 6 – Porcentagens generalistas de metais encontrados em média nos minérios e nas placas de circuito impresso.	47
Tabela 7 – Demonstrativo de algumas aplicações de CuNPs d em uma perspectiva de obtenção sustentável recentes.	48
Tabela 8 – Demonstrativo de algumas aplicações de CuNPs em uma perspectiva de obtenção sustentável recentes, omitindo espécies microbiológicas,	49
Tabela 9 – Tabela de reagentes analíticos, vidrarias e equipamentos necessários para realização da proposta.	51
Tabela 10 – Tabela dos equipamentos e vidrarias necessárias para montagem dos conjuntos experimentais para execução dos procedimentos metodológicos.	53
Tabela 11 – Matriz de dados das amostras a serem obtidas para a síntese de CuNPs em meio contaminante.	58
Tabela 12 – Distribuição e análise de massa resultante.	65
Tabela 13 – Distribuição e análise de massa resultante após a separação magnética por sistema adaptado de ímãs de neodímio.	66
Tabela 14 – Resultados da concentração das espécie químicas encontrada na amostra PCI-Mãe.	68
Tabela 15 – Percentual de Metais Generalista para amostra PCI-Mãe.	68
Tabela 17 – Resultados obtidos em lixiviação de etapa única realizada em 8 horas, com acréscimo de peróxido de hidrogênio após quatro horas de lixiviação.	70
Tabela 18 – Concentrações dos metais obtidas após lixiviação em duas etapas em meio oxidante para amostras de FPCI-NM e FPCI-M.	73
Tabela 19 – Amostras de soluções precursoras e parâmetros escolhidos para síntese .	74
Figura 16 - Análise visual qualitativa das etapas relativas a obtenção de CuNPs na presença do Zn como contaminante.	75
Figura 17 – Mudanças qualitativas observadas a partir do uso de soluções precursoras com concentrações diferentes de Zn como contaminante.	76
Figura 18 – Resultados da DRX para as quatro amostras de CuNPs.	77
Tabela 20 – Resultados de diâmetros médios de partículas obtidos após aplicação da Equação de Scherrer.	79
Figura 19 – Resultados de UV-Vis para as quatro amostras de CuNPs.	80
Tabela 21 – Resultados obtidos por meio da duplicata de ensaios com triplicata de leitura para cada amostra em DLS e Potencial $\zeta$ .	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS ESSENCIAIS

CuNPs – Nanopartículas de Cobre;

DLS- Espalhamento Dinâmico de Luz

Potencial  $\zeta$  –Potencial Zeta;

DRX - Difração de raios X;

EEE – Equipamentos Eletroeletrônicos;

ICP-OES – Espectrometria de emissão óptica por acoplamento de plasma induzido;

REEE – Resíduo de Equipamentos Eletroeletrônicos;

MET– Microscopia eletrônica de transmissão;

pH – Potencial Hidrogeniônico;

PCI – Placa de Circuito Impresso;

PCI Mãe – Circuito Impresso de Placa-Mãe de Computadores;

FPCI - M – Fração de PCI-Mãe magnética.

FPCI - NM – Fração de PCI-Mãe não-magnética.

UV-Vis – Espectrometria de Ultravioleta e Visível.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>20</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
3.1 ANTECEDENTES DOS RESÍDUOS ELETRÔNICOS .....	21
3.2 CONCEITOS E CARACTERÍSTICAS DOS RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS .....	22
<b>3.2.2 Composição .....</b>	<b>24</b>
<b>3.2.3 Composição e características das PCI-Mãe .....</b>	<b>25</b>
3.3 LEGISLAÇÃO E REGULAMENTAÇÃO .....	28
<b>3.3.1 Legislação internacional.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.2 Legislação nacional.....</b>	<b>29</b>
3.4 TRATAMENTO DO RESÍDUO DE EQUIPAMENTO ELETROELETRÔNICO.....	31
<b>3.4.1 Processos Físicos .....</b>	<b>31</b>
3.4.1.1 Desmantelamento .....	31
3.4.1.2 Cominuição.....	31
3.4.1.5 Separação Magnética .....	33
3.4.1.4 Separação Granulométrica.....	33
<b>3.4.2 Processamento hidrometalúrgico .....</b>	<b>34</b>
3.4.2.1 Lixiviação .....	37
3.5 NANOMATERIAIS .....	37
<b>2.5.1 Conceito e obtenção .....</b>	<b>37</b>

<b>2.5.2 Propriedades e Características</b> .....	<b>40</b>
<b>2.5.3 Cobre e Nanopartículas de Cobre</b> .....	<b>41</b>
<b>2.5.4 Síntese Verde</b> .....	<b>42</b>
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>45</b>
4.1 MATERIAIS .....	45
4.2 MÉTODOS.....	46
<b>4.2.1 Processamento Físico (Etapa I)</b> .....	<b>46</b>
4.2.1.1 Limpeza Manual e Cominuição.....	46
4.2.1.2 Análise Granulométrica e Separação Magnética. ....	47
<b>4.2.2 Processamento Químico (Etapa II)</b> .....	<b>48</b>
4.2.2.1 Digestão química .....	48
<b>4.2.3 Síntese Verde e Caracterização de Nanopartículas de Cobre (Etapa III)</b> .....	<b>52</b>
4.2.3.1 Soluções Sintéticas .....	52
4.2.3.2 Síntese verde e caracterização de CuNPs .....	53
4.2.3.3 Análise estatística dos resultados.....	54
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>56</b>
5.1 PROCESSAMENTO FÍSICO .....	56
<b>5.1.1 Cominuição e Análise Granulométrica</b> .....	<b>58</b>
<b>5.1.2 Separação Magnética e Obtenção do Substrato</b> .....	<b>59</b>
5.1 ANÁLISE QUÍMICA DO SUBSTRATO .....	61
<b>5.2.1 Digestão em Água Régia e Totais de Metais na Amostra</b> .....	<b>62</b>
<b>5.2.2 Lixiviação em duas etapas</b> .....	<b>63</b>
5.3 SÍNTESE VERDE.....	69
<b>5.3.1 Obtenção de Solução Sintética</b> .....	<b>69</b>

<b>5.3.2 Síntese de Nanopartículas de Cobre em presença de Zinco.</b> .....	<b>70</b>
<b>5.4 CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>72</b>
<b>5.4.1 DRX</b> .....	<b>72</b>
<b>5.4.2 UV-Vis</b> .....	<b>75</b>
<b>5.4.3 DLS e Potencial <math>\zeta</math></b> .....	<b>76</b>
<b>5.4.4 MET</b> .....	<b>83</b>
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>89</b>
<b>7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>90</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>91</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Verificando o aumento do descarte de resíduos eletroeletrônicos, nos quais fazem parte os computadores obsoletos e suas placas de circuito impresso (PCI). Além disso, considerando os problemas advindos da exaustão de matérias-primas naturais, torna-se evidente que os estudos sobre o aproveitamento na forma de novos materiais com menor impacto figuram como recorrentes urgências em sustentabilidade (NASCIMENTO et al., 2018).

As questões que envolvem o descarte incorreto desses equipamentos são a liberação de contaminantes para o meio ambiente e a perda de metais valiosos que não são recuperados. Dessa forma, alternativas podem contribuir para a minimização dos impactos ambientais causados pela disposição dos resíduos do setor, visando cumprir com as metas de desenvolvimento sustentável da Organização das Nações Unidas (ONU), bem como, a temática em economia circular. Outro benefício, traz o viés da indústria, inovação, em que a elaboração de estudos que propiciem novos materiais e produtos que visam o desenvolvimento tecnológico, geram crescimento econômico (CALDAS, 2017, CARVALHO 2019).

A utilização de resíduos como matéria-prima para a síntese de nanopartículas metálicas reduz a dependência de recursos naturais limitados. Isso contribui para a sustentabilidade ambiental, uma vez que reduz a extração de minerais e a necessidade de descarte de resíduos. Assim, a obtenção e síntese de nanopartículas metálicas, se torna útil no viés sustentável, uma vez que a presença dos metais em resíduos é expressiva, como explicita Jayarambabu (2020). O trabalho prévio de Carvalho (2019), aponta para percentuais elevados de alumínio, cobre, ferro, em placas-mãe de circuito impresso (PCI-Mãe) de computadores obsoletos. O destaque para o cobre se dá devido as aplicações em microeletrônica, e para suas nanopartículas como substitutivas frente a nanomateriais de ouro, platina e prata. Comparado aos metais citados, o cobre apresenta as mesmas propriedades (ópticas, antimicrobianas, catalíticas, térmicas e elétricas), porém com menor custo (DIN & REHAN, 2017).

Devido a insipiência no estudo da síntese de nanopartículas a partir de soluções com presença de contaminantes, análogas a uma

solução de licor lixiviado de placas de circuito impresso, tem-se o estudo e a investigação da obtenção de nanopartículas de cobre em presença de um contaminante. Sabe-se que a demonstração de variáveis e mecanismos na formação das nanopartículas de síntese em presença de mais contaminantes, comprometeriam a compreensão dos mecanismos envolvidos, levando à necessidade de realizar o presente estudo com apenas um metal influente (XIONG et al., 2011; CODINI et al., 2020). Assim, se considera a síntese de nanopartículas como uma alternativa para tratamento de resíduos com prognóstico e ação para elevados volumes a serem descartados no futuro, bem como se propõe recuperações do cobre neles presentes.

Assim, especificamente o cobre, por estar presente em abundância em dispositivos eletrônicos descartados, além de evitar sua dispersão inadequada no ambiente, possibilita a síntese de nanopartículas metálicas de alto valor agregado (SANTANILLA, 2012; CARVALHO, 2019). As nanopartículas metálicas destacam-se pelas suas propriedades únicas e versatilidade de aplicações em diversas áreas, como eletrônica, medicina e catálise.

Além disso, a utilização do cobre recuperado na síntese de nanopartículas promove uma significativa economia de energia quando comparada à produção de metais a partir de minérios. Portanto, a integração desses processos representa uma abordagem viável e promissora para a promoção da sustentabilidade ambiental e o avanço tecnológico em matéria de nanomateriais. A recuperação de cobre, portanto, de resíduos eletrônicos e sua subsequente utilização na síntese de nanopartículas metálicas emergem como práticas promissoras e sustentáveis no contexto da ciência dos materiais.

Para a recuperação do cobre e para síntese de nanopartículas, podem-se destacar também, aplicações em eletrônica: a obtenção de circuitos integrados, camadas de contato e eletrodos, camadas ativas de células solares, transistores, baterias, sensores e capacitores (MORAES, 2011). Destaca-se também, a atividade antimicrobiana, atribuída às suas dimensões reduzidas que devido à alta razão superfície-volume, lhes permite interagir com as membranas microbianas (SANTANILLA, 2012; CARVALHO, 2019).

Para realização da proposição principal, portanto, tem-se em um primeiro momento a coleta e o recolhimento de placas-mãe de circuito impresso de computadores obsoletos, que passarão pelo processamento físico. Após o dismantelamento e cominuição, seguida da separação magnética, serão realizadas as etapas de digestão e lixiviação para remoção hidrometalúrgica. A primeira etapa é para caracterização dos metais presentes, enquanto a segunda é para obtenção seletiva dos metais de interesse. Posteriormente, após a avaliação da composição do resíduo, serão preparadas soluções sintéticas, com base em análises posteriores e estudos.

Assim, o estudo visa investigar a possibilidade de influência das variáveis relativas à concentração de contaminante na síntese e obtenção de nanopartículas a partir de soluções sintéticas. O objetivo é responder se é possível a obtenção de nanopartículas de cobre a partir de resíduos de placas mãe de computadores obsoletos. Além disso, o estudo busca analisar o comportamento das sínteses com algum agente contaminante, simulando sua obtenção diretamente do licor lixiviado das PCIs, após uma rota de purificação hipotética (FRANCISCO & ALEXANDRE, 2017).

A questão circular do uso de metais de valor no resíduo auxilia a minimizar os impactos não planejados a partir de conceitos tecnológicos inovadores e de sustentabilidade, aplicados ao uso consciente dos materiais. Colocando em evidência resíduos de alto valor agregado e visando a recuperação dos metais nele presentes, o projeto em questão tem por objetivo analisar possibilidades para obtenção e síntese de nanopartículas de cobre a partir de placas de circuito impressos (PCI) de placas-mãe (PCI-Mãe) de computadores obsoletos, visando promover sua circularidade. Ainda, para abarcar uma abordagem de uma perspectiva sustentável mais ampla, para a síntese, tem-se por objetivo a utilização de compostos orgânicos como uma rota de síntese verde (MARTINS et al., 2020).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a síntese de nanopartículas de cobre na presença de zinco como contaminante usando ácido ascórbico como agente redutor a partir de soluções sintéticas de resíduos de placas-mãe de circuito impresso de computadores obsoletos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a caracterização química das placas de circuito impresso a fim de identificar os componentes majoritários para elaboração da solução sintética;
- Analisar a influência da concentração de contaminante na síntese de nanopartículas de cobre e utilização de ácido ascórbico como agente redutor e estabilizante;
- Analisar a influência do contaminante na morfologia e tamanho nas nanopartículas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ANTECEDENTES DOS RESÍDUOS ELETRÔNICOS

Na segunda metade do século XX, as preocupações com a produção e o descarte de resíduos sólidos provenientes dos equipamentos eletroeletrônicos (EEE), começaram a ser discutidas na Europa (PACHECO, 2013). Assim, gradativamente as empresas passaram a intensificar suas preocupações com os custos da destinação final dos resíduos, resultando em algumas práticas que viriam a ser discutidas no que diz respeito a regulamentação e diretrizes.

Uma alternativa macroeconômica encontrada para a destinação dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, era a de exportação para outros países. Assim, houve uma tentativa de consolidar em 1987 as Diretrizes do Cairo, para orientar o gerenciamento de resíduos perigosos dos países, porém sem alcance de validade jurídica (CALDAS,2017).

Estabeleceu-se posteriormente na Suíça, com intuito de impedir que na época países desenvolvidos exportassem seus resíduos sólidos e líquidos perigosos para países em desenvolvimento, a Convenção de Basileia, que abarca a questão dos metais presentes nos EEE (ZIGLIO, 2005; ANSANELLI, 2011; PACHECO, 2013; CARVALHO, 2019).

No ambiente nacional, destaca-se o início do setor nos anos 50, cujos principais seguimentos sempre estiveram relacionados de bens de consumo, bens de informática, equipamentos para telecomunicação e componentes eletrônicos. A predominância de produção do setor, está ainda, até o presente localizada na Zona Franca de Manaus, na qual a maioria dos EEE são produzidos. (HAUSER, 2007; CALDAS, 2017).

É notório que a regulação e preocupação internacional com resíduo, após a obsolescência projetada para os equipamentos, não acompanhou um plano para a sua destinação e sua recuperação. Substituições tecnológicas vem sendo adotadas para minimizar o caráter danoso dos resíduos, e a não promoção da escassez de recursos. (CALDAS,2017; CARVALHO, 2019).

### 3.2 CONCEITOS E CARACTERÍSTICAS DOS RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS

Pode-se definir os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), como o subconjunto dos materiais dos componentes de equipamentos que possuam funcionamento elétrico e eletrônico, que apresentam obsolescência (perceptiva ou programada) ou não funcionalidade com impossibilidade de conserto, estando incluso computadores e celulares (MORAES, 2011; CALDAS, 2017; CARVALHO, 2019).

A geração mundial atual dos REEE em 2019, segundo os estudos ambientais da Organização das Nações Unidas (ONU), aproximou-se de 50 milhões de toneladas, sendo no ambiente urbano considerado três vezes maior que resíduos de materiais (BURKE, 2007; ONU, 2020). Desta maneira, durante a última assembleia geral das Nações Unidas, realizada em 2015, estabeleceu-se a agenda para os países a nível global atingirem 17 metas globais dos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) até 2030 (ONU, 2020).

Assim, o décimo segundo objetivo condizente com a necessidade de assegurar padrões de produção e consumo sustentáveis é o ODS que contempla os REEE, tendo números alarmantes provados pelo período de 2010 a 2019, em que o descarte cresceu de 5,3 kg *per capita* para 7,3 kg *per capita*, ao passo que a reciclagem do REEE aumentou de forma mais lenta, de 0,8 kg *per capita* para 1,3 kg *per capita* (ONU, 2020).

No Brasil, a média de geração de REEE anual pode compreender mais de 700 mil toneladas. Estimativas realizadas, consideram que até o ano de 2030, cada brasileiro deve gerar em média 3.4 kg por ano de REEE, e cerca de até 10 milhões de computadores obsoletos anualmente (SANTANILLA, 2012, CALDAS, 2017).

### 3.2.1 Fabricação de PCIs

Genericamente, existem dois processos pelos quais as PCI podem ser obtidas, denominados processo aditivo e o processo subtrativo. Ambos os processos possuem cinco etapas importantes para preparação, que são divididas em (NAKAHARA, 2008):

1. Preparação da placa: São retirados por polimento e lixamento quaisquer contaminantes da placa de material composto composta por fibras e polímeros
2. Chapeamento do cobre: consiste no revestimento de uma fina camada de cobre na superfície da placa.
3. Padrão de impressão e decapagem: Adiciona-se uma camada fina de resina para a imagem do cobre, foto-resistente, seguida pela decapagem para remover o cobre da imagem.
4. Metabolização eletrolítica ou galvanoplastia: Dá-se resistência às camadas de condução por meio de duas camadas de galvanoplastia.
5. Ataque químico: Ocorre o ataque químico para limpeza e acabamento, removendo resíduos de oxidação e de metais desajustados na superfície.

Portanto, pelo processo subtrativo, pode-se obter várias camadas de cobre, por serigrafia ou laminação de filmes. Após a o término das camadas, em que a impressão do circuito é realizada diretamente na placa com as imagens dos trilhos, a placa sofre corrosão química, para permanecer somente o circuito e ocorrer a retirada do excesso de cobre (NAKAHARA, 2008; MORAES, 2011).

Já o processo aditivo, é o processo pelo qual as trilhas do circuito de cobre são desenhadas diretamente por eletrodeposição na superfície das placas. O processo aditivo, possui limitações no número de duas camadas, sendo, porém, mais vantajoso quanto aos custos de fabricação (CARVALHO, 2019). Por fim, alternativas inovadoras têm colocado a fabricação de placas, na perspectiva da indústria 4.0, em que a obtenção da mesma poderá se dar por manufatura aditiva, viabilizando a fabricação de placas em blocos de impressão. (CALDAS, 2017; CARVALHO, 2019).

### 3.2.2 Composição

A Tabela 1, explicita alguns materiais que compõem os REEE, com suas porcentagens para uma tonelada de resíduo. Como objetos de pesquisa e preocupação, os REEE apresentam principalmente nas placas de circuito impresso (PCI), elementos tais como cádmio, chumbo, mercúrio, prejudiciais à saúde e ao ambiente, porém, ainda preserva-se no resíduo, quantidades de elementos com valor agregado, tais como o ouro, a prata, e a platina. Ainda, pode-se destacar o cobre, que figura conforme a Tabela 1, entre os mais presentes, salientando seu caráter de substituição cada vez mais frequente do ouro, prata e platina (DIN & REHAN, 2017).

Tabela 1 – Composição dos resíduos eletroeletrônicos

Elemento	Para uma tonelada de REEE	
	Porcentagem (%)	Massa (kg)
Ferro (Fe)	40	400
Cobre (Cu)	17	170
Fibras e Polímeros	15	150
Alumínio (Al)	7	70
Papel	5	50
Zinco (Zn)	5	50
Resíduo não reciclável	7	70
Chumbo (Pb)	3	30
Ouro (Au)	0,0003	0,003
Prata (Ag)	0,0003	0,003
Platina (Pt)	0,00007	0,0007

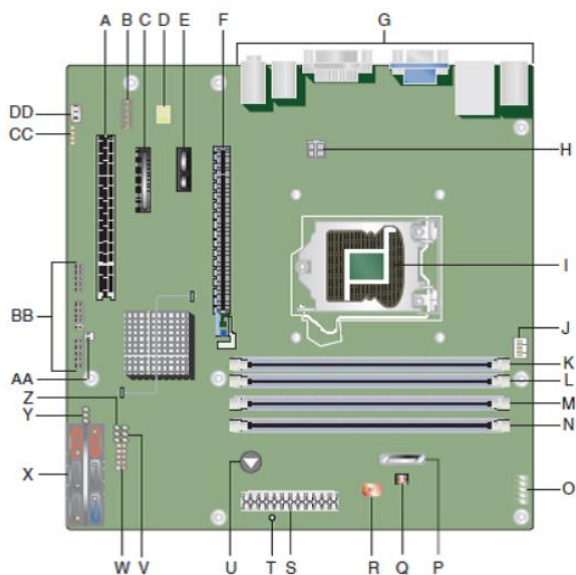
Fonte: Adaptado de Caldas (2017) e Carvalho (2019) pelo Autor (2022).

Vale ressaltar que por possuírem diferentes aplicações, as PCI, podem apresentar outros componentes, que devido as exigências ambientais, ano de fabricação e modelo, diferem no que diz respeito a composição. Assim sendo, deve-se avaliar a composição homogênea das amostras trabalhadas, para definir rotas específicas de recuperação dos materiais (ANDRADE, 2002).

### 3.2.3 Composição e características das PCI-Mãe

Pode-se compreender uma PCI-Mãe em dois agrupamentos, sendo eles os componentes retirados dos pontos em solda da placa e a placa de circuito impresso propriamente dita. A composição e os componentes podem ser visualizados de acordo com a Figura 1 tendo em vista a Tabela 2 como significadora dos mesmos.

Figura 1 - Placa-mãe padrão de circuito impresso para computadores.



Fonte: Adaptado de Andrews (2014) pelo autor (2022)

Vale ressaltar, que os componentes presentes na Tabela 2, são de difícil quantificação, uma vez que as PCI-Mãe apresentam inúmeros modelos que diferenciam-se em tamanhos, quantidade de componentes alocados na placa, e possibilidades de inserção de conexões externas. Porém, uma aproximação com elementos metálicos e compósitos da placa pura, sem os componentes, é estimável conforme a Tabela 3.

Tabela 2 – Componentes das partes de uma placa-mãe de circuito impresso generalista.

Figura 1	Componente	Função	Materiais Utilizados
A, C, F, E	Interconectores de componentes periféricos (ICP) de vários modelos	Interligação entre dispositivos de diferentes velocidades de transferência de dados	Polímero, com conectores de Zn e em alguns casos Pt ou Au.
B, H	Conector Auxiliar	Aumentar tensão no processador	Polímeros e contatos revestidos
D	Chip	Realizar pequenas funções de áudio	Óxido refratário, Fe, Al, Cu
G	Portas de entrada de dispositivos externos	Conectar mouse, teclado, cabos USBs, áudio, vídeo;	Polímeros, Al, Cu, Fe; Sn, Pb*
I	Conector do processador	Conectar processador	Au, Pt, Fe, Al, Cu
J	Conector e controlador	Controlar e prover energia ao Cooler de refrigeração	Polímeros, Cu, Sn, Fe.
K, L, M e N	RAM	Permitir acesso a dados	Contatos de Au, slots poliméricos
O	Chave DIP	Interruptor eletrônico, responder situações de início de dispositivos	Polímero, Zn, Fe, Cu.
P	LED de Fase	Indicador da RAM	Resina, Fe, Zn
Q	Interruptor	Permitir energia para a PCI-Mãe	Resina, Fe, Zn, Cu.
R	RAM-CMOS	Responsável pela Memória da BIOS	Resina, Fe.
S, T	Conector	Conectar energia a PCI-Mãe	Resinas, Fe
U	Bateria CMOS	Fornecer e controlar energia para BIOS	Suporte de Fe, bateria Li.
V	Suporte	Encaixe de cabos de conexão de portas USB	Polímero, Fe, Cu, Sn.
W, X, Y, Z	Conectores, Jumper, Soquetes SATA.	Conectar HDs e SSDs, bem como configurar BIOS	Resinas, Fe, Cu, Sn, Pb, Al.
AA	Buraco	Fixar a placa para parafusar	-/-
BB	Porta áudio HD e Dissipador de calor	Conexão externa e dissipar calor	Al
CC	Conector CD	Conexão externa	Fe, Zn, Cu
DD	Auxiliar	Conexão externa	Fe, Zn, Cu

Fonte: Adaptado de Nakahara (2008) e Andrew (2014) pelo autor (2022).

Os principais compostos que formam a placa limpa de componentes (Tabela 2) inseridos por solda, estão descritos na Tabela 3, a fim de ressaltar, que as camadas entre o substrato de sílica, poliésteres, polifenóis e fibras, que dividem a placa entre camadas de cobre, fazem parte da composição (RIBEIRO,2013; CARVALHO, 2019).

Tabela 3 – Composição das placas mãe de circuito impressos sem os componentes apresentados na Figura 1 para computadores Desktop.

Massa (%)	PCI-Mãe de um Computador Desktop	
	Materiais utilizados	Composição encontrada
39,98	Fe, Cu, Pb <sup>†</sup> , Ni, Zn	Metais bases
30,00	Poliolefinas, Poliésteres	Polímeros
30,00	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ln <sub>x</sub> O <sub>x</sub> *	Sílica, óxidos refratários
0,02	Ag, Au, Pt, Pd	Metais preciosos

<sup>†</sup> Desde 2007 a produção de placas de EEE eliminou o Pb das soldas de Sn, S e componentes, nas tecnologias *leadfree*, conforme Herat (2007).

\* Ln: Lantanídeos, isto é, terras raras, cuja porcentagem de óxidos porém corresponder a 20% dos 30% relativos aos componentes óxidos segundo Ribeiro (2013).

Fonte: Adaptado Nakahara (2008), Caldas (2017) e Carvalho (2019).

A composição majoritária de soldas de estanho que por vezes apresentam chumbo, ainda presentes nos resíduos de computadores obsoletos, tendem a serem eliminar ou diminuir quanto a quantidade de chumbo. Além disso, conforme observa-se na Tabela 3, devido aos terminais, trilhas juntas, isolamentos, destacam-se que os metais bases correspondem em uma porcentagem mássica abundante da totalidade da PCI-Mãe (RIBEIRO, 2013; CARVALHO, 2019).

### 3.3 LEGISLAÇÃO E REGULAMENTAÇÃO

#### 3.3.1 Legislação internacional

A gestão dos REEE, no panorama internacional, pode ser compreendida conforme a Tabela 4, em uma gradação de preocupações com os perigosos que os resíduos apresentavam, e em relação aos princípios de obsolescência programada gerados pelos fabricantes.

Tabela 4 – Regulamentações da gestão de REEE internacionais.

Ano	Abrangência	Legislação	Objetivos
1989	Mundial	Diretrizes da Convenção de Basileia	Regular a exportação e transferência de resíduos tóxicos entre países
1993	União Europeia	WSR <sup>†</sup>	Proibição de exportação de REEE perigosos para as nações que não faziam parte da organização de cooperação e desenvolvimento econômicos (não-OECD <sup>‡</sup> )
2002	União Europeia	RoHS <sup>‡</sup> 2002/95/CE	Restringir o emprego de Pb, Hg, Cd, cromo hexavalente e polibromados, bifenilopolibromados (PBBs) e éteres difenil-polibromados (PBDEs) na fabricação de eletrônicos.
2012	União Europeia	WEEE* 2012/19/EU	Uniformizar e regular a gestão dos resíduos em nações membros, visando regular o processo de coleta, reciclagem e recuperação de recursos
2012	China	Adoção do Sistema de Lei de EPR <sup>*</sup>	Regular que fabricantes realizem gestão ambientalmente segura de seus produtos após serem descartados

<sup>†</sup> WSR: *Waste Shipment Regulation*

<sup>‡</sup> RoHS: *Restriction of Certain Hazardous Substances*.

\* WEEE: *Waste Electrical and Electronic Equipment*.

\* EPR: *Extended Producer Responsibility*.

Fonte: Adaptados de Patil & Ramakrishna (2020) pelo autor (2022).

Destaca-se portanto, na Tabela 4, políticas marco na legislação internacional. Para a questão de exportação e uma espécie de transferência de volumes de resíduo perigosos para países emergentes, a regulação veio pela convenção de Basileia. Posteriormente- destaca-se a diretiva de Restrição de Substância Perigosas (RoHS), a lei do sem chumbo, restringindo também outras importantes substâncias presentes nas PCI. Assim, o panorama observado internacionalmente influenciou os países em desenvolvimento a executarem políticas de gestão e destinação de resíduos sólidos, gerando impactos nas legislações locais (BRESCANSIN et al., 2015).

### **3.3.2 Legislação nacional**

No Brasil, tem-se a partir dos anos 90, tentativas pontuais de cumprir determinações da Convenção de Basileia, contraponto em atitudes mais ativas na primeira década dos anos 2000, com surgimento da norma 10.004 da associação brasileira de normas técnicas (ABNT). Assim, houve um empenho relativo à perspectiva de classificação e ao risco dos resíduos, gradativamente expandindo para políticas nacionais. Em nível nacional, posteriormente, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), passou a regular os metais em pilhas, baterias e componentes semelhantes, convergindo lentamente para uma política nacional que se deu em 2010 (CALDAS, 2017).

A Tabela 5, apresenta um breve histórico da influência internacional e regulamentação legal das diretivas e enfoques para a gestão de resíduos sólidos, com destaques importantes para a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), de 2010, e para as legislações estaduais precursoras e pontuais, que visavam minimizar impactos causados pelos resíduos. Inúmeros incentivos foram reforçados, para o desenvolvimento da fiscalização, acordos setoriais com termos de compromisso, e incentivos ao desenvolvimento de cooperativas (CARVALHO, 2019).

Tabela 5 – Regulamentações da gestão de REEE internacionais.

Ano	Abrangência	Legislação	Objetivos
2004	Nacional	ABNT/NBR 10.004	Gerenciar os resíduos a partir da perspectiva da classificação de resíduos sólidos quanto riscos ao meio ambiente e saúde pública. (ABNT, 2014)
2008	Nacional	Conama nº401	Estabelecer os limites de metais pesados em pilhas e baterias comercializadas (BRSIL, 2008)
2008	Santa Catarina	Lei Estadual 14.364	Responsabiliza fabricantes, importadoras e empresas que comercializam eletrônicos pela destinação final ambientalmente adequada desses produtos.
2010	Nacional	Lei Federal 12.305	Instituir diretrizes ao gerenciamento e à gestão integrada de resíduos sólidos, incluindo responsabilidades dos gerados e do poder público (BRASIL,2010) 38
2020	Nacional	Decreto nº 10.240	Complementar a política nacional de resíduos sólidos para quanto à implementação de sistema de logística reversa de produtos eletroeletrônicos e seus componentes de uso doméstico. (BRASIL,2020)

Fonte: Adaptados de Caldas (2017) pelo (2022).

O estado de Santa Catarina, tem por destaque a responsabilização das fontes geradores de resíduo, responsabilizando fabricantes, importadoras e empresas que comercializam eletrônicos pela destinação final ambientalmente adequada desses produtos. Por fim, para o futuro, visa-se o avanço para além do estabelecimento da política, o fortalecimento dos instrumentos estatais e oficialização do cumprimento dos mesmos, bem como o investimento em logística reversa, uso de ferramentas inteligentes, e atuações para minimizar custos e impactos relativos à fiscalização à União (BRASIL, 2020).

## 3.4 TRATAMENTO DO RESÍDUO DE EQUIPAMENTO ELETROELETRÔNICO

### 3.4.1 Processos Físicos

Considerando os REEE como análogos a minérios tratáveis, diante das possibilidades de mineração urbana, seus processamentos físicos também são análogos as operações unitárias empregadas no processamento e tratamento de minérios. Essas etapas, podem ser consideradas desde o desmantelamento, moagem, separação magnética, separação eletrostática, separação em meio denso, para que após esses considerados pré-tratamentos, possam os REEE serem submetidos a tratamentos para separação de materiais de interesse (VEIT et al., 2002).

#### 3.4.1.1 Desmantelamento

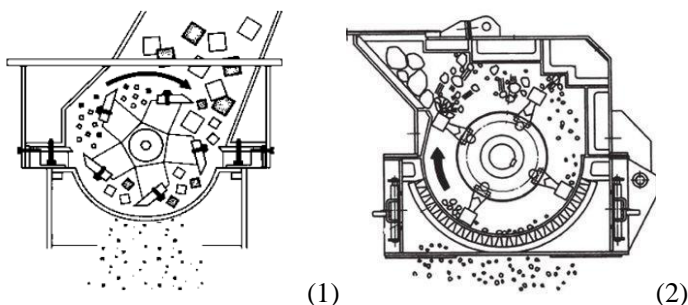
Se tratando de componentes afixados e soldados sobre a superfície da PCI, tem-se que para a recuperação e segregação de componentes valiosos, indesejados ou tóxicos, dos REEE, faz-se necessária uma etapa de desmantelamento. O desmantelamento compreende a fase pelo qual por processos manuais, ou por meio do uso de ferramentas, ou ainda por equipamentos motores rotacionais por escovas de aço acoplados e um sistema de exaustão para o pó de sílica gerado, os componentes da Tabela 2 podem ser removidos (CARVALHO, 2019).

#### 3.4.1.2 Cominuição

Após a etapa pela qual as placas são desmanteladas, para sua redução granulométrica, realiza-se a cominuição. A cominuição, compreendida de mesmo modo que a moagem, trata do processo de diminuição das partes do resíduo em partículas menores, tendo como consequência o aumento da sua superfície de contato, por meio da aplicação de esforços de cisalhamento e atrito. Para o caso das PCI, uma vez submetidas ao processo de cominuição, tendo em vista os mecanismos abrasivos, de pressão e corte, apresentam resultados satisfatórios quando sua moagem é realizada por meio dos moinhos de facas e de martelos (GUO, 2011).

O moinho de facas compreende um espaço geralmente superior para alimentação, bem como um rotor com lâminas adjacentes acopladas que podem alcançar alta velocidade no interior de uma capa cilíndrica Figura 2 em (1). Na parte inferior, uma grelha para passagem do cominuído em granulometria desejada divide a capa cilíndrica do espaço para coleta. O moinho de martelos apresenta conformação semelhante, para o processamento com objetivo de obtenção de granulometrias menores. Assim possuindo um rotor com trituradores denominados martelos, fixos ou móveis, conforme Figura 2, em (2), realiza em alta velocidade por meio do do impacto, a cominuição (LUZ, 2010)

Figura 2 - Exemplificação dos rotores gerais para moagem.



(1) Rotor que compreende o moinho de facas, e em (2) Rotor que compreende o moinho de martelos, em vistas laterais com material representativo sendo cominuído.

Fonte: Adaptado de Foust (1986) pelo Autor (2022).

Os parâmetros de controle do processo de cominuição, podem ser elencados de forma análoga ao tratamento de minérios, sendo esses o tempo de moagem, desgaste das peças dos moinhos, homogeneidade e o tamanho de partículas da amostra pelas grelhas (FOUST, 1986; CARVALHO, 2019).

Para o caso das PCI, por serem compostas de polímeros, fibras de vidro e metais, o caráter abrasivo é observado em relação aos componentes do moinho, levando ao desgaste e conseqüentemente a contaminação da amostra. Portanto para minimização decorrente do desgaste, deve-se realizar a inserção de massa nos moinhos condizentes com suas capacidades de trabalho e de forma gradual (FOUST, 1986).

Conforme trabalhos anteriores, as perdas desejadas no processo estabilizam-se em 5% para o moinho de facas e moinho de martelos (LUZ, 2010). Falhas no processo de cominuição demonstraram perdas de 10% a 35% na fração metálica, decorrente de extrações realizada com frações maiores que 2mm, portanto, grelhas de até 4mm levaram a frações menores que 2mm provadas necessárias para extração (MORAES, 2011; SANTANILLA, 2012, CALDAS, 2017).

#### 3.4.1.5 Separação Magnética

No beneficiamento de minérios a etapa de pela qual os minerais que possuem ferro, cobalto e níquel são concentrados e separados, por apresentarem comportamento magnéticos. A separação magnética pode ser realizada por dois processos diferentes, o primeiro é relativo a separação a seco, o segundo a úmido, sendo indicado respectivamente para granulometrias maiores, e para granulometrias mais finas. (WU, 2008).

#### 3.4.1.4 Separação Granulométrica

Após os processos de cominuição, para as etapas de tratamento químico das REEE, faz necessário uma técnica com objetivo de separar por meio de uma série de peneiras que podem ser do tipo fixas, inclinadas, horizontais, grelhas, ou vibratórias, com malhas diferentes para classificar as distribuições dos tamanhos de partículas (VEIT, 2002).

### 3.4.2 Processamento hidrometalúrgico

Os processos hidrometalúrgicos podem ser assim denominados quando em meio aquoso pode-se realizar a extração de metais por meios sólido-líquido. Esses processos podem envolver uma série de etapas, sendo elas a extração por solvente, precipitação química, cementação, processos de elétricos, e lixiviação. (MORAES, 2011; SANTANILLA, 2012; CALDAS, 2017).

O mecanismo pelo qual nas PCIs os metais em sua forma metálica são extraídos, são análogos aos processos de oxidação, por meio de uma reação anódica em que existe perda de elétrons e a liberação de íons metálicos em solução. O processo pelo qual esse mecanismo de corrosão ocorre é o processo extrativo em meio aquoso denominado lixiviação. Assim, um metal reduzido qualquer, com valência igual a zero após um processo de oxidação causado pela solução do agente lixivante em que está inserido, libera elétrons resultando em um metal de valência positiva. Portanto, tem-se por resultante a solução denominada de licor lixiviado, contendo o agente lixivante reduzido e o metal oxidado (YAMANE, 2012).

Uma vez que as reações hidrometalúrgicas dependem de equilíbrio químicos sensíveis a variações termodinâmicas, sua ocorrência espontânea ou sua não ocorrência, dependerá da energia livre do sistema. Tendo em vista a variação de energia livre para qualquer reação que pode ser descrita como em (1), tem-se por dedução em (2), substituindo-se em (1), a expressão (3) para uma reação de oxirredução, que pode ser simplificada conforme (4) (POURBAIX, 1963; CALDAS 2017).

$$\Delta G = \Delta G_0 + R \cdot T \cdot \ln(Q) \quad (1)$$

$$\Delta G = -n_e \cdot F \cdot E_h \quad \Delta G_0 = -n_e \cdot F \cdot E_0 \quad (2)$$

$$-n_e F E_h = -n_e F E_0 + RT \ln(Q) \quad (3)$$

A previsão da lixiviação hidrometalúrgica de um metal, então, se dá por análise termodinâmica das grandezas previstas obtidas pelas deduções das equações de energia livre de Gibbs, na qual tem-se portanto, a equação de Nernst em (4), necessária para prever a lixiviação de um metal (SANTANILLA, 2012; CAMBRIDGE, 2020).

$$E_h = E_0 - \frac{R \cdot T}{n_e \cdot F} \cdot \ln(Q) \quad (4)$$

Portanto, para (1), (2), (3) e (4), tem-se:

$E_h$ : Potencial de equilíbrio de dois estados de oxidação diferentes do mesmo elemento, ou seja, a capacidade e estabilidade de um licor lixiviado, dado em V;

$E_0$ : Potencial redução padrão, dado em V;

R: Constante dos gases dada por  $8,31447 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

F: Constante de Faraday dada por  $96485,3415 \text{ s.A.mol}^{-1}$ ;

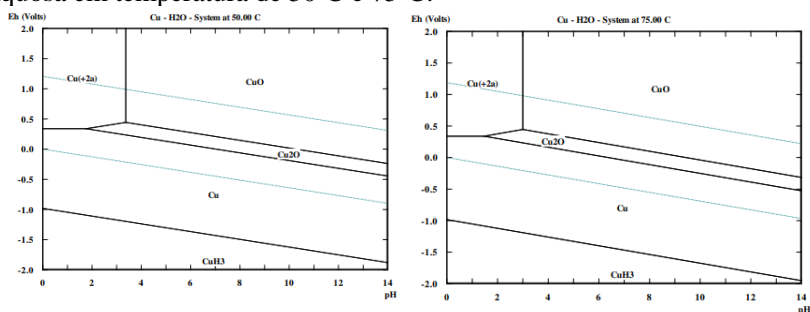
$n_e$ : Número de elétrons envolvidos na reação;

T: Temperatura dada em K;

Q: Quociente de Reação, isto é expressão da lei das massas de reação, na qual a velocidade de uma reação química em dada temperatura é diretamente proporcional ao produto das massas ativas dos reagentes. Portanto é dado adimensional sendo a razão entre a concentração de produtos e reagentes em sua molaridade ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

Por intermédio da equação de Nernst (4), obtém-se o potencial de redução ( $E_h$ ) que uma vez relacionado ao pH é necessário para a obtenção do diagrama de Pourbaix, que dá em uma temperatura fixa, a relação de dependência entre determinado pH e o relativo  $E_h$  para as fases em solução de um determinado elemento químico termodinamicamente estável (POURBAIX, 1963; MORAIS, 2011; SANTANILLA, 2012; CALDAS 2017).

Figura 3 - Diagrama de Pourbaix para as espécie de Cu em solução aquosa em temperatura de 50°C e 75°C.



Fonte: Moraes (2011).

No diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 3, portanto, apresentam-se os diagramas de cobre-água de 50 °C e 75°C respectivamente. Assim, pode-se observar que o campo de estabilidade do  $\text{Cu}^{2+}$ , geralmente é reduzido com aumento da temperatura, com seu potencial sem alterações consideráveis em ambos os diagramas. Dessa maneira, pode-se estabelecer para a lixiviação, ocorrências em faixas de pH mais baixas e sem grande influência da temperatura (POURBAIX, 1966; MORAES, 2011).

### 3.4.2.1 Lixiviação

As lixívias são soluções atribuídas no passado à dissolução de cinzas em água, produzindo uma mistura alcalina. Pode-se considerar a lixiviação na química atual, como o processo pelo qual uma série de ataques químicos são realizados, por meio de uma solução ácida ou alcalina, para a liberação de materiais sólidos em solução aquosa (CARVALHO, 2019). A lixiviação, portanto, para as PCI obsoletas no que diz respeito a forma de REEE, se torna fundamental para recuperação dos metais de forma seletiva. Para cada metal presente, pode-se recorrer a soluções diversas. Um exemplo de extrações de lixiviação do cobre, obtido após a purificação de licores lixiviados de REEE, podem ser encontrados no uso de ácido sulfúrico após a purificação do licor lixiviado, denominado a partir dessa etapa de solução precursora. (JODA & RASHCHI, 2012).

## 3.5 NANOMATERIAIS

### 2.5.1 Conceito e obtenção

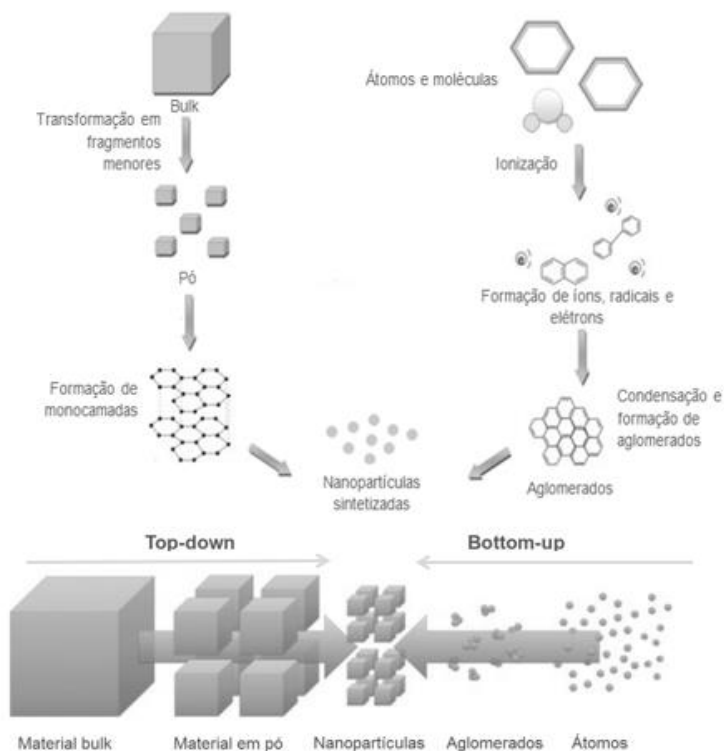
Quaisquer materiais que possuam em uma de suas dimensões, sejam elas por exemplo, tamanho de grão, diâmetro de partículas espessura de camadas, na ordem de até 100 nm são classificados como nanomateriais, apresentando ainda, algumas propriedades específicas (JAWED et al., 2020). Portanto, a dimensão estrutural de nanoescala não é suficiente para classificar um nanomaterial, é necessário para tal que exista uma dependência sujeita as propriedades relacionadas com o tamanho de partículas. Vale ressaltar, que para as nanopartículas, essas propriedades podem estar sujeitas as suas formas, como por exemplo, a forma esférica, estrela, tubo, bastonete, cúbica, triangular, entre outras.

Assim os nanomateriais apresentam-se quanto aos seus comportamentos de modo distinto dos demais materiais massivos, ou *bulks*. O comportamento apresentado quanto a propriedades mecânicas, ópticas eletrônicas e magnéticas, se torna único, devido ao tamanho reduzido, conferindo uma grande área superficial e conseqüentemente, apresentando na superfície grande energia livre que lhes permite por vezes alta reatividade (JAWED et al., 2020, MARTINSMARTINS et al. 2020).

Dessa forma, de acordo com a Figura 4, a obtenção de nanomateriais pode ser classificada de modo a contemplar duas abordagens de origens possíveis. A primeira abordagem, é a relativa à classificação de obtenção em *top-down*, indicando que o nanomaterial pode ser obtido se reduzindo a escala de um material massivo, por meio de processamentos diversos, como por exemplo a moagem de alta energia.

A segunda abordagem, condiz com a obtenção por métodos *bottom-up*, mediante a qual o material é produzido a partir de rearranjo de átomos, formação de íons e moléculas, para levar à obtenção dos nanomateriais desejados. O método *top-down*, é amplamente utilizado em aplicações eletrônicas, em que pode-se realizar a miniaturização aplicada, tendo por vantagem a síntese de grandes quantidades de materiais em um tempo menor. Já o método *bottom-up*, tem sua ampla utilização no que diz respeito ao preparo de materiais com propriedades cuidadosamente selecionadas e bem definidas, sejam elas químicas, magnéticas, ópticas ou mecânicas. Assim, a vantagem apresentada pela síntese *bottom-up*, está ligada à capacidade de obtenção de estruturas com superfícies cristalográficas perfeitas, bem como, com homogeneidade estrutural. Portanto, considerando parâmetros como, morfologia, cristalinidade e tamanho de partícula, a escolha do método de obtenção e estudo prévio visando aplicações diversas, é fundamental para obtenção de nanomateriais coesos e com grau de pureza (PAREEK et al., 2017)

Figura 4 - Exemplo dos métodos *top-down* e *bottom-up* para obtenção de nanopartículas



Fonte: Adaptado de Chrischon (2016), Zielonka & Kimek-Ochad (2017) pelo autor (2022).

A aplicação destinada à síntese de nanopartículas metálicas após lixiviação e obtenção da solução precursora por purificação, ou realização da síntese por meio de solução sintética, portanto, se dá por meio da abordagem *bottom-up*.

## 2.5.2 Propriedades e Características

Como abordado anteriormente a grande área superficial, confere propriedades especiais as nanopartículas. As características conferidas que geram a alteração de propriedades intrínsecas, manifestam mudanças nos efeitos físico-químicos. (DURAN et al., 2006; KWOK et al, 2016).

Enquanto os *bulk materials* estão sujeitos a forças gravitacionais, ao atrito e a reações de combustão, em relação a escala nano, os mesmos efeitos apresentam-se insignificantes. Pode-se identificar, no entanto, interações sujeitas a mecânica quântica, relacionadas a forças eletrostáticas, forças de *Van der Waals*, e ao movimento browniano. (DURAN et al., 2006). Algumas outras importantes propriedades extrínsecas são encontradas quanto à nanopartículas metálicas, apresentando-se como fortes contribuintes como agentes antifúngicos, antimicrobianos e antivirais. Inúmeras outras aplicações na eletrônica e desenvolvimento de semicondutores também desempenham importante papel na redução de escala das dimensões de componentes, e possibilidades quando a novas tecnologias.

### 2.5.3 Cobre e Nanopartículas de Cobre

O cobre é um elemento químico de larga aplicação e interesse industrial, classificado como metal de transição, pertencente ao grupo 11 da tabela periódica, apresentando comportamento de bom condutor de eletricidade, sendo maleável, dúctil, resistente à corrosão e de coloração rósea e avermelhada. Do ponto de vista extrativo e como recurso natural a ser obtido a partir de seus minérios, o cobre como terceiro elemento mais utilizado e empregado, tende, quanto as suas jazidas, se esgotarem em um intervalo de apenas 50 anos. (SUPANCHAIYAMAT & HUNT, 2019).

Tabela 6 – Porcentagens generalistas de metais encontrados em média nos minérios e nas placas de circuito impresso.

Elemento Metálico	Minério	Minério (%)	PCI (%)
Cu	Calcopirita	0,5 ~3,0	~ 21,19
Zn	Calaminita e Hemimorfita	1,7 ~6,4	~ 0,17*
Sn	Cassiterita	0,2 ~0,85	~3,17
Pb	Galena	0,3 ~7,5	~1,20
Fe	Siderita, Hematita, Magnetita	30 ~ 60	~1,31
Ni	Garnierita	0,7 ~2,0	~0,17
Al	Bauxita	61 ~64	~1,79

\* O Zn individualmente é encontrado em maior percentual em PCIs-Mãe de computadores devido a sua utilização visando evitar oxidação dos componentes.

Fonte: Adaptado de Yamane (2012), Supanchaiyamat e Hunt (2019) pelo Autor (2022).

Sabendo da futura escassez em jazidas de cobre, a mineração urbana ganha espaço como uma alternativa de recuperação dos metais, bem como em novas aplicações para reinserção na cadeia produtiva e fomento da economia circular. (KUMAR et al., 2017). Do ponto de vista tecnológico e em aplicações de alta performance para aproveitamento de propriedades, tem-se nos metais recuperados, sobretudo no cobre, amplo interesse. A nanotecnologia pode ser usada no mesmo contexto, para síntese, caracterização, de nanomateriais oriundos dos REEE. (MORAES, 2011; YAMANE, 2012; CALDAS, 2017).

Sendo assim, alguns autores direcionaram os escopos de suas pesquisas para a síntese de nanopartículas de cobre em aplicações diversas, partindo de um ponto de vista sustentável e utilizando reagentes minimamente nocivos direcionados ao melhoramento do bem-estar e saúde do homem (JAWED et al., 2020). A Tabela 7 demonstra algumas das aplicações de nanopartículas de cobre, e sugere um aumento das pesquisas em relação à síntese verde.

Tabela 7 – Demonstrativo de algumas aplicações de CuNPs em uma perspectiva de obtenção sustentável recentes.

Ano	Autores	Aplicação
2022	Amer & Awwad	Bactericida
2020	Cortes e Zuñiga	Antiviral
2020	Nazari et al.	Prologamento da vida vegetal
2018	Silva et al.	Adição em lubrificantes para indústria automotiva
2011	Ramyadevi et al.	Protozoaricida

Fonte: Adaptado de Waris et al., (2022), pelo Autor (2022).

#### 2.5.4 Síntese Verde

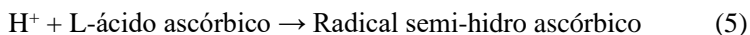
Um dos métodos mais empregados para síntese de nanopartículas está ligado ao emprego de reagentes oriundos da bioquímica e orgânica encontrada nos seres vivos, ou propriamente, o trabalho do emprego de extratos vegetais como agentes redutores e/ou estabilizantes para o caso nanopartículas metálicas. (JAYARAMBABU et al., 2020; SARWAR et al., 2022). Assim, alguns compostos redutores naturais podem prover aos íons metálicos, elétrons, e outros, podem desempenhar o encapsulamento do nanometal, sendo estes estabilizantes responsáveis em evitar a formação de aglomerações, e com alguns casos nos quais o papel de agente redutor e estabilizantes são desempenhados em mecanismos diferentes pelo mesmo composto químico. (XIONG et al., 2011; MARTINS et al., 2020). Para o caso das nanopartículas de cobre, alguns exemplos de reagentes verdes são mostrados na Tabela 8

Tabela 8 – Demonstrativo de algumas aplicações de CuNPs em uma perspectiva de obtenção sustentável recentes, omitindo espécies microbiológicas,

Ano	Autores	Síntese verde de CuNPs	
		Agente Redutor	Estabilizante
2022	Sarwar et. al.	Eugenol (cravo)	Ácido Cítrico
2022	Wang et al.	Extrato de Grãos verdes de café	Extratos de Grãos verdes de café
2020	Hemmati et al.	L-ácido ascórbico	Extrato de morango ( <i>Fragaria ananassa</i> )
2020	Mariadoss et al.	Ácido fólico funcionalizando amido	Ácido fólico funcionalizando amido
2018	Valodkar et al.	Carboidratos de amido	Carboidratos de amido
2014	Zain et al.	L-ácido ascórbico	Controle de pH, Tempo e Temperatura

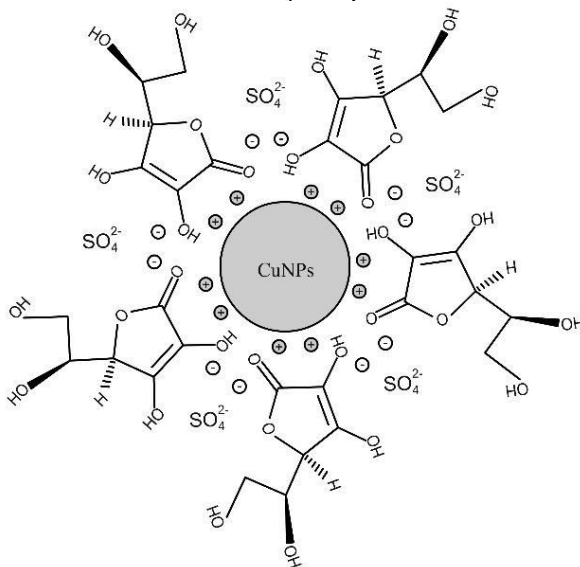
Fonte: Autor (2022).

Das sínteses verdes de obtenção de CuNPs mostradas na Tabela 8, vale ressaltar que de um ponto de vista de purificação das soluções finais, alguns agentes redutores e estabilizantes, como exemplo do amido, geram dificuldades com relação a pureza das CuNPs obtidas (VALODKAR et al., 2018; MARIADOSS, et al. 2020). Outros casos de usos de compostos verdes na obtenção de CuNPs mostram-se do ponto de vista funcional e de resultados, superiores, como o caso do ácido ascórbico (MARTINS et al., 2020; HEMMATI et al. 2020). Além de ser possível facilmente removê-lo para obtenção de uma solução estável de nanopartículas de cobre com pureza considerável, o ácido ascórbico pode ser utilizado tanto como agente redutor como por agente estabilizante. As equações químicas em (5), (6) e (7), demonstram a reações que em meio ácido produzem as perturbações eletrônicas necessárias para geração de CuNPs (ZAIN et al. 2014).



Os elétrons presentes no lado da molécula de ácido ascórbico correspondente a maior eletronegatividade, isto é, o lado que apresenta uma cadeia fechada encerrada pelo oxigênio, tendem a ser transferidos para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e devido a interações, como demonstra-se na Figura 5, são capazes de gerar e estabilizar as nanopartículas de cobre metálico reduzido (XIONG 2012; CODINI, 2020).

Figura 5 - Ilustração do mecanismo de redução e estabilização das CuNPs pelo Ácido Ascórbico em uma solução hipotética de Sulfato de Cobre II.



Fonte: Adaptado de Xiong (2011), Codini (2020), pelo Autor (2022).

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

Para a realização dos experimentos e sínteses propostas, foram utilizados os reagentes presentes na Tabela 9.

Tabela 9 – Tabela de reagentes analíticos, vidrarias e equipamentos necessários para realização da proposta.

Reagentes	Especificações		
	Fórmula M.	Grau de P.A.	Fabricante
<b>Reagentes</b>			
Ácido Ascórbico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	99,9%	Synth
Sulfato de Cobre II	CuSO <sub>4</sub>	99,%	Synth
Peróxido de Hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	99,%	Nox
Ácido Nítrico	HNO <sub>3</sub>	99,%	Moderna
Ácido Sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99,%	Moderna
Sulfato de Zinco	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	99,%	Vetec
Soluções de KBr Tampão	KBr	-/-	Nox
Vidrarias e Equipamentos	Especificações		
	Quantidade	Nome / Grandezas	Fabricante
<b>Processamento Físico</b>			
Moinho de Facas	1	Nº 975 / 8mm	Mecanofar
Moinho de Martelos	1	MM Manchester / 2mm	Furlan
Conjunto de Peneiras	7	(6#; 10#; 18#;30#;40#;100#)	Bronzinox
Separador Magnético	3	Ímãs de Neodímio	-/-
<b>Processamento Químico</b>			
Balão de 4 bocas	1	1L, Junta 20/40	-/-
Balão de fundo chato	3	250 mL	-/-
Banho Termostático	1	TE – 0532/ T (°C) e agitação	Tecnal
Barra Magnética	3	-/-	-/-
Becker	5	250 mL	-/-
Bomba Vácuo	1	-/-	-/-
Chapa Aquecedora	1	T (°C) e agitação	-/-
Condensador	1	-/-	-/-
Erlenmeyer	10	250 mL	-/-
Kitassato	1	250 mL	-/-
Mangueiras de Silicone	2	-/-	-/-
Papel Filtro	1	Porosidade 7,5 µm	-/-
pHmetro de Bancada	1	HI 2221 / Medidor de pH	iHanna

Fonte: Autor (2022).

## 4.2 MÉTODOS

Para fins de compreensão do método, os procedimentos foram divididos em Etapa I, correspondente ao processamento físico, a Etapa II, correspondente ao processamento hidrometalúrgico e caracterização, e a Etapa III, relativa à síntese verde, testes de hipóteses e caracterização das nanopartículas.

### 4.2.1 Processamento Físico (Etapa I)

#### 4.2.1.1 Limpeza Manual e Cominuição

Após a recepção das PCIs-Mãe de computadores obsoletos, o processamento físico inicial seguiu para a obtenção de em torno de 4 kg de amostra. Assim, de posse de ferramentas necessárias, foi necessária a etapa de limpeza e retirada dos componentes demonstrados na Tabela 2 manualmente, que possuem menor teor de metais e são predominantemente compostos de polímeros e fibras de vidro.

Após a limpeza manual, restando apenas as PCIs sem os componentes, para aumento das superfícies de contato e liberação do cobre presente nas quatro camadas intercaladas por um substrato de resina e fibra de vidro, fez-se necessário a realização da cominuição. Em uma primeira etapa, as PCIs mãe limpas dos componentes foram submetidos à moagem em um moinho de facas (Nº 975, Fabricante: Mecanofar), com auxílio de uma grelha de 8 mm. Após a pesagem, os fragmentos cominuídos foram submetidos à moagem em um moinho de martelos (MM Manchester, Fabricante: Furlan), com auxílio de uma grelha de 2 mm. Por fim, a fração cominuída a 2 mm foi pesada.

#### 4.2.1.2 Análise Granulométrica e Separação Magnética.

Após a obtenção da fração cominuída a 2 mm na passagem pelo moinho de martelos, uma amostra foi submetida a análise granulométrica realizada com peneiras conforme sequência mostrada na Tabela 10. Após a passagem pelas peneiras, o material passante foi pesado para determinação das frações granulométricas e para visualização da distribuição dos tamanhos de partículas cominuídas.

Tabela 10 – Peneiras utilizadas para realização da análise granulométrica do das PCIs cominuídas.

Ordem de Peneiramento	Especificações	
	Mesh #	Abertura da malha (mm)
1	5	4,000
2	6	3,360
3	10	2,000
4	18	1,000
5	30	0,595
6	40	0,420
7	60	0,250
8	100	0,149

Fonte: Autor (2022).

Após a análise granulométrica, a fração de material passante menor deve ser estimada em percentual à 2 mm. Se o resultado for satisfatório e houver mais de 90 % de material retido na fração de 2 mm, a amostra total, posteriormente, deverá ser passada em ímãs de neodímio, com objetivo da obtenção de duas frações (fração magnética denominada FPCI-M, e a não magnética denominada FPCI-NM). Caso a moagem tenha resultados menores que 90 % em massa retidos na peneira de 2 mm, o material obtido à 2 mm deverá ser separado e utilizado como fonte da obtenção das amostras FPCI-M e FPCI-NM.

## 4.2.2 Processamento Químico (Etapa II)

### 4.2.2.1 Digestão química

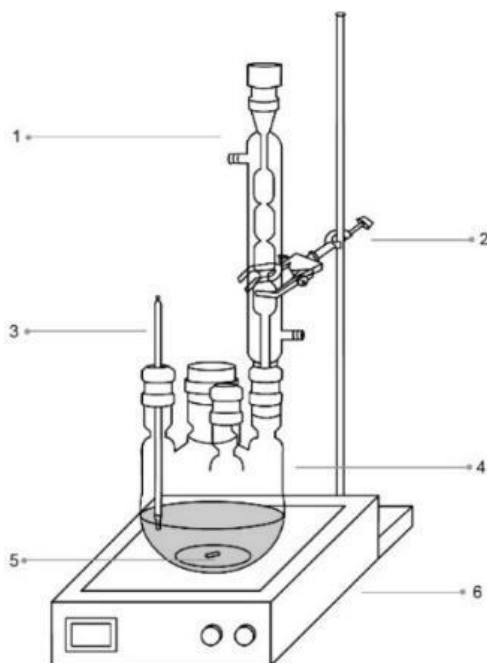
Com a finalidade de investigar os metais presentes na FPCI-NM, sendo esta a fração de interesse para a conceituação da solução precursora sintética na obtenção de CuNPs e estabelecer o balanço de massa, uma amostra de aproximadamente 10 g de material oriundo da massa de PCI-Mãe cominuída antes da separação das frações, foi submetida a digestão em 100 mL de água régia, durante 24 h à 20 °C.

Após o ensaio de digestão em água régia (3:1 - HCl:HNO<sub>3</sub>), a solução obtida foi filtrada a vácuo, em papel filtro quantitativo de filtração rápida (porosidade 7,5 µm), para separar a fração sólida não digerida. Uma alíquota de 10 mL do filtrado, foi retirada para a quantificação dos metais presentes por espectrometria de emissão óptica por acoplamento de plasma induzido (ICP OES, Fabricante: Thermo Scientific, Modelo: iCAP 7400).

### 4.2.2.2 Lixiviação ácida em meio oxidante

A obtenção do licor lixiviado, se deu de acordo com o conjunto experimental presente na Figura 6, e tem por objetivo a conceituação dos contaminantes e interferentes para realização da síntese de CuNPs. Foi selecionado após análise dos licores, para a FPCI-NM, a composição da solução sintética, escolhendo o primeiro contaminante, em maior concentração, considerando hipoteticamente os demais como passíveis de separação.

Figura 6 - Esquema do conjunto do processo de lixiviação hidrometalúrgica.



(1) Condensador; (2) Esquema garra e suporte universal; (3) Termômetro; (4) Balão de Lixiviação; (5) Barra magnética; (6) Chapa aquecedora com rotação magnética.  
Fonte: Autor (2022).

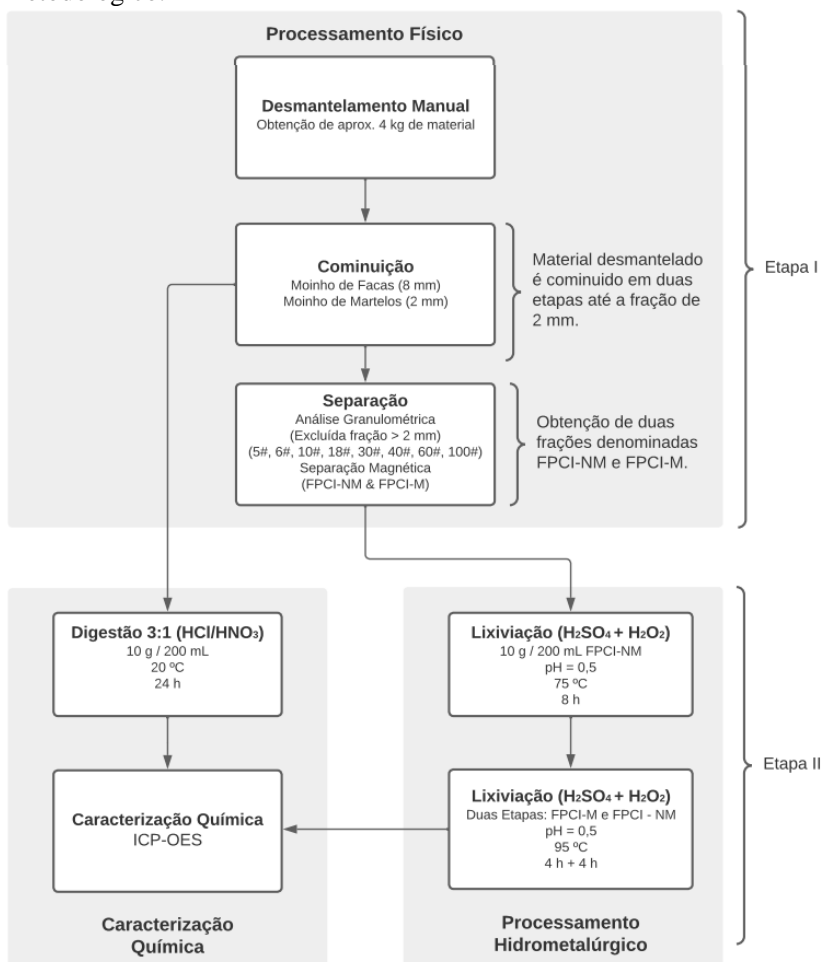
Para estudo da amostra FPCI-NM, foi realizada uma lixiviação sem interrupção de etapas, e posterior, para a extração seletiva dos metais de interesse foram realizadas lixiviação de dois ciclos para as amostras FPCI-NM e também FPCI-M.

Em um primeiro momento, 10 g da FPCI-NM, foi submetida a uma lixiviação contínua em 100 mL de ácido sulfúrico 1 M a 95 °C durante 8 h, com a adição de 10 mL peróxido de hidrogênio e controle do meio oxidante a cada 15 min a partir de 4 h de lixiviação, com a finalidade de observar o comportamento do desprendimento dos metais da amostra sólida.

Posteriormente, uma nova amostra de FPCI-NM, foi submetida ao mesmo procedimento de lixiviação, na qual 10 g de material, que foram inseridos dentro do balão de lixiviação, com adição de 100 mL de ácido sulfúrico 1 M a 95 °C durante 4 h. Após o término dessa etapa, o licor foi filtrado a quente, em papel filtro quantitativo de filtração rápida (porosidade 7,5 µm), sendo a massa retida levada em água deionizada e posta em estufa para secagem à 60 °C. A massa seca, foi novamente pesada e introduzida em 100 mL de ácido sulfúrico 1 M a 95 °C no balão de lixiviação, com a manutenção do meio oxidante a cada 15 min com adição de 10 mL de peróxido de hidrogênio, cumprindo a segunda etapa de lixiviação por mais 4 h. Após a lixiviação em ácido sulfúrico em meio oxidante, o material obtido foi submetido a filtração a vácuo, em papel filtro quantitativo de filtração rápida (porosidade 7,5 µm), para separar a fase sólida da fase líquida com os metais de interesse.

Uma alíquota de 10 mL do filtrado, foi retirada para a quantificação e determinação dos metais presentes por ICP OES, que culminará na estimativa para a solução precursora sintética. O mesmo procedimento de lixiviação em duas etapas foi realizado para a amostra de FPCI-M, para determinação da composição para comprovar a concentração aumentada para o ferro. Assim, o fluxograma presente na Figura 7 resume as Etapa I e II correspondentes ao processamento físico e ao processamento químico.

Figura 7 - Fluxograma das Etapas I e Etapa II com detalhamento metodológico.



Fonte: Autor (2022).

### 4.2.3 Síntese Verde e Caracterização de Nanopartículas de Cobre (Etapa III)

#### 4.2.3.1 Soluções Sintéticas

De posse dos dados experimentais obtidos na Etapa II de lixiviação química seletiva e caracterização por ICP OES (Item 4.2.2.3), espera-se encontrar uma proporção de concentração de metais na amostra, relativa a uma razão aproximada de 2:0,01 em percentual, dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , como observado no trabalho de Moraes, (2011). Assim, para demonstração da possibilidade de síntese verde de nanopartículas de cobre com o uso de ácido ascórbico em presença de contaminantes, o zinco foi escolhido devido à hipotética possibilidade de remoção dos outros metais de maneira seletiva em baixas concentrações, e por juntamente com o cobre ser o metal mais abundantes observado nas caracterizações de REEE de computadores obsoletos de diversos trabalhos. Para estudo dos contaminantes e sua influência nos resultados da síntese de CuNPs, estimam-se quatro amostras conforme a Tabela 11.

Tabela 11 – Matriz de dados das amostras a serem obtidas para a síntese de CuNPs em meio contaminante.

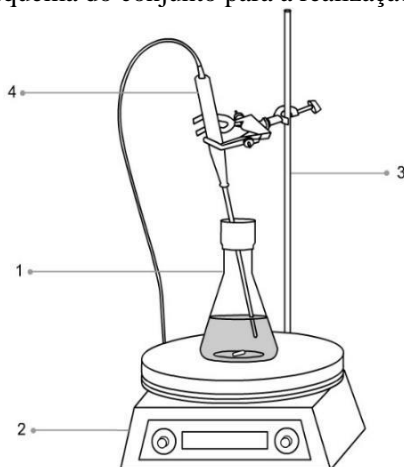
Amostras	Matriz Experimental	
	Parâmetros	Justificativa para a amostra
1	pH 12; 3 h de Síntese; 75°C	Amostra livre de contaminantes
2	pH 12; 3 h de Síntese; 75°C	Até 50 % menos contaminante que amostra real
3	pH 12; 3 h de Síntese; 75°C	Contaminação obtida após análise de ICP-OES
4	pH 12; 3 h de Síntese; 75°C	Até 50 % mais contaminantes que amostra real

Fonte: Autor (2022).

#### 4.2.3.2 Síntese verde e caracterização de CuNPs

As nanopartículas de cobre foram preparadas pelo método de redução química. Todas as amostras, descritas no planejamento experimental, foram preparadas com água deionizada ultrapura (Milli-Q), a partir de soluções prévias de sulfato de cobre (0,03 M), ácido scórbico (0,1 M), e de sulfato de zinco como contaminante (baixa concentração hipotética, concentração real, e concentração extrapolada do real). para cada amostra, de acordo com tabela 11, foram adicionados 40 mL de solução de  $\text{CuSO}_4$  (0,1 M) com auxílio de uma pipeta, juntamente com  $\text{ZnSO}_4$  na concentração estimada no planejamento experimental em um erlenmeyer de 250 mL. Posteriormente de forma gradual, para cada amostra, foi adicionado 40 mL de ácido ascórbico (0,1 M). O pH dos ensaios, foi corrigido até 12 mediante o gotejamento da solução de solução de 0,25 M de NaOH e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M) se necessário. Após a correção do pH e da preparação das amostras, os erlenmeyers foram adicionados no conjunto experimental presente na Figura 8. Posteriormente ao término, as nanopartículas precipitadas foram preparadas para cada caracterização (YOUSEF et al., 2018; MARTINS, 2020; HEMMATI et al., 2020).

Figura 8 - Esquema do conjunto para a realização das sínteses.



(1) Frasco fechado com amostra; (2) Chapa de Aquecimento. (3) Haste metálica; (4) Termopar acoplado. Fonte: Autor (2022).

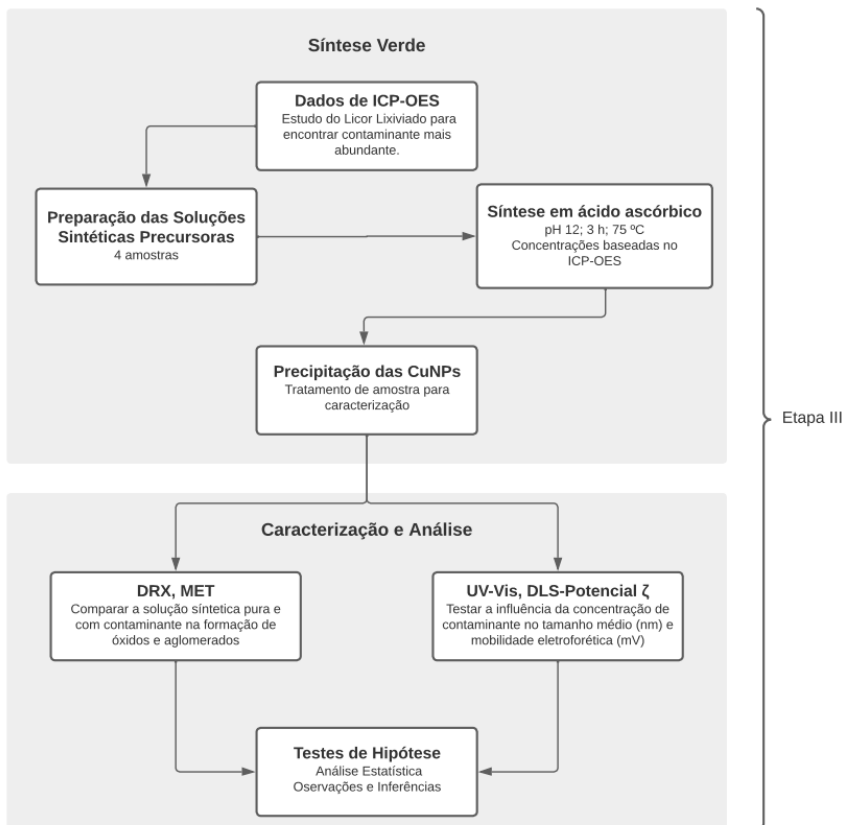
A primeira caracterização se deu em DRX (Modelo: Miniflex 300; Fabricante: Rigaku) para determinação da formação de  $\text{Cu}^0$  e prováveis óxidos e o raio provável pela equação de Scherrer. Posteriormente as amostras serão submetidas a MET (Modelo: JEM-F200; Fabricante: Jeol) para visualização de aglomerados e das nanopartículas propriamente ditas. As caracterizações posteriores em UV-Vis (Modelo: UV-1280; Fabricante: Shimadzu) para tamanho médio de nanopartículas e estabilidade dada pelo DLS com potencial- $\zeta$  acoplado (Modelo: Zetasizer Nano Series MAN0315; Fabricante: Malvern Ltd.), foram também realizadas em diluição 1:10 em água deionizada. Os resultados coletados foram analisados de forma comparativa e por meio dos testes de hipótese estatísticos.

#### 4.2.3.3 Análise estatística dos resultados

Todos os dados quantitativos utilizados para as comparações de médias partes das análises foram expressos em termos de média e desvio padrão. O teste de Shapiro-Wilk foi utilizado para verificação da normalidade dos resultados obtidos para a distribuição de tamanhos em DLS, bem como para os diâmetros obtidos na Equação de Scherrer por meio de DRX, por meio do software IBM SPSS. Versão 22,0. Posteriormente os dados coletados, foram analisados por meio do software *Statistica*, versão 12.0 *trial* e IBM SPSS acadêmico, versão 22,0, sendo os testes estatísticos conduzidos com um nível de significância  $\alpha = 0,05$ , ou seja, com intervalo de confiança de 95%.

Para a investigação inferencial relacionando à influência das variáveis independentes na variável dependente, o teste de análise de variância de um fator (ANOVA) foi aplicado quando as distribuições apresentarem normalidade. A inferência da contribuição da significância das variáveis foi realizada pelo teste de post hoc de Tuckey, caso apresentem significância estatística. No caso das variáveis não apresentarem distribuição normal, o teste H de Kruskal-Wallis foi utilizado, seguido de *post hoc* de Dunn quando houver a verificação de significância estatística. Por fim, o fluxograma presente na Figura 9 explicita a Etapa III correspondente a síntese e testes estatísticos.

Figura 9 - Fluxograma da Etapa III com detalhamento metodológico.

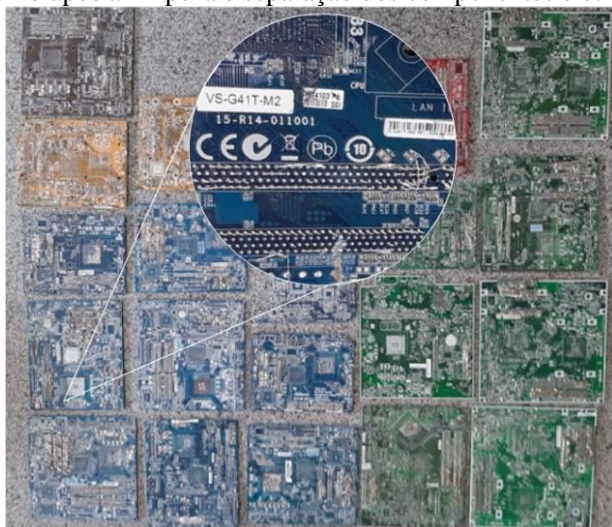


Fonte: Autor (2022).



Os componentes eletrônicos afixados nas PCI-Mãe, foram assim, separados manualmente com auxílio de ferramentas, tendo em vista que prensas e máquinas de corte contaminariam a amostra final com excesso de polímeros e composições não desejados, presentes nos componentes. Após a separação, obteve-se 764 g de resíduos incluindo conectores, suportes para baterias, trilhos e demais componentes apresentados na Tabela 2, que possuem uma porcentagem ínfima de metais, mas correspondem a 15,8 % em massa da amostra total. Assim, a Figura 11, demonstra a amostra obtida após a limpeza.

Figura 11 – Legenda ampliada das placas *Leadfree* e demais placas contendo Pb após a limpeza e separação dos componentes eletrônicos.



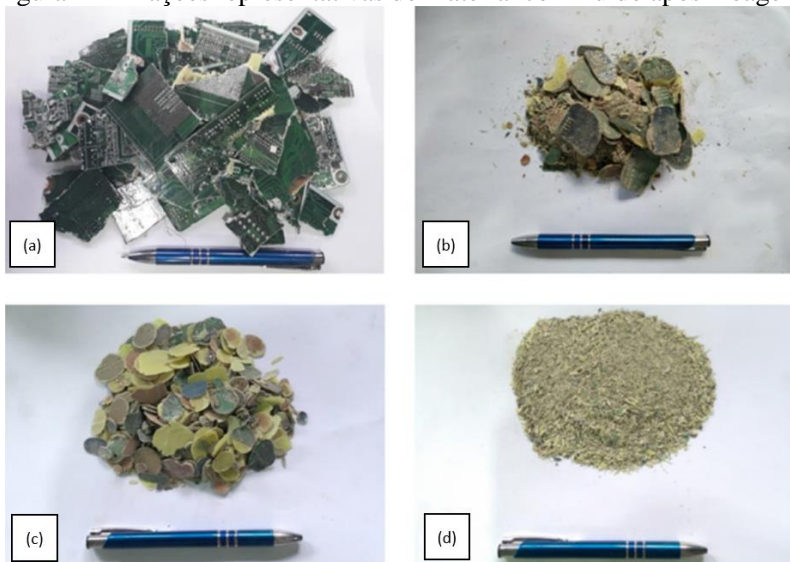
Fonte: Autor (2022).

Portanto, após a retirada dos componentes, foram obtidas, em massa, 4,069 kg de PCI, para a obtenção do substrato e estudos subsequentes. A massa de PCI obtida, então, foi submetida a corte manual e moagem conforme métodos anteriores descritos em Caldas, (2017).

### 5.1.1 Cominuição e Análise Granulométrica

Após a limpeza por meio do desmantelamento dos componentes das PCI-Mãe, o material foi submetido ao corte manual, e posteriormente a passagem nos Moinhos e Facas (Nº 975, Fabricante: Mecanofar) com grelha de 8 mm em duas etapas, seguido da passagem pelo moinho de martelos (MM Manchester, Fabricante: Furlan) com grelha de 2 mm. A Figura 10 apresenta de forma visual os resultados descritos na Tabela 12, conforme as etapas que se seguirem para o processamento físico das PCI-Mãe.

Figura 12 - Frações representativas do material cominuído após moagem.



(a) material após cominuição manual; (b) & (c) fração do material no moinho de facas (Nº 975, Fabricante: Mecanofar) com grelha de 8 mm em duas etapas; (d) fração obtida após a passagem do material no moinho de martelos (MM Manchester, Fabricante: Furlan) com grelha de 2mm.

Fonte: Autor (2022).

Após a cominuição e análise granulométrica, as 4,069kg do material foram separadas nas frações granulométricas abaixo de 2 mm, que conforme Moraes (2011), Santanilla (2012), e Carvalho (2019), correspondente a fração ideal para etapa de lixiviação, resultando em 3,895 kg de material com menos de 5 % de perdas na cominuição. De posse dos dados da Tabela 12, tem-se a demonstração do material passante de granulometria menor que 2 mm. A Tabela 12 mostra a distribuição das frações granulométrica de forma representativa das PCI-Mãe após a etapa de cominuição.

Tabela 12 – Distribuição e análise de massa resultante.

Mesh (#)	Di (mm)	Análise Granulométrica representativa para 400g		
		Massa retida (g)	Xi (%)	Acumulado (%)
5	3,360	10,02	2,62	2,62
6	2,000	19,38	5,07	7,69
10	1,000	57,25	14,98	22,67
18	0,595	59,31	15,52	38,19
30	0,420	93,34	24,42	62,61
40	0,250	75,10	19,65	82,26
60	0,149	39,51	10,34	92,60
100	0,105	28,30	7,40	100,00
Passante	-/-	17,77	-/-	-/-
Total	-/-	399,98	-/-	-/-

Di – Abertura da peneira em mm seguindo notação de Cremasco (2018).

Xi – Porcentagem de retenção em cada peneira seguindo notação de Cremasco (2018).

Fonte: Autor (2022).

### 5.1.2 Separação Magnética e Obtenção do Substrato

O substrato resultante correspondente ao resultando de 3,895 kg, foi submetido a um sistema de ímãs de neodímio adaptado, para a remoção de componentes magnéticos tendo em vista a preservação da amostra final do excesso da presença de compostos ferrosos. Foram realizadas em várias etapas, portanto, resultando em duas novas frações de amostra, sendo a fração magnética denominada: FPCI – M; e a fração não-magnética denominada FPCI – NM.

Devido à presença das fibras de vidro, estimou-se também a presença de ferro oriunda da abrasão do material com moinhos após cominuição, reforçando assim, a necessidade repetições na passagem do material pelos ímãs. Ainda, se pressupõe também o arraste de material não magnético aglomerados pelos ímãs, que tenderam como observado a serem amenizados tendo sido realizada manualmente.

Os resultados da separação magnética se mostram satisfatórios, tendo em vista trabalhos como o de Carvalho (2019), e Caldas (2019), resultando em um percentual de perdas de material inferior a 2% e também a uma retenção de material não-magnético de 19,28%.

A Tabela 13 mostra as frações obtidas, e aponta para as etapas de caracterização e formalização do balanço de massa dos metais presentes. Tem-se que a fração magnética ainda podem conter cobre, e que a concentração do cobre esperada para a fração não-magnética, seja substancial o suficiente para síntese de nanopartículas, desprezando assim, portanto, a fração magnética contaminada por Fe.

Tabela 13 – Distribuição e análise de massa resultante após a separação magnética por sistema adaptado de ímãs de neodímio.

Frações	Separação Magnética	
	Massa (g)	Percentual (%)
FPCI-NM	3,086	79,43
FPCI-M	0,741	19,07
Perdas	0,058	1,49
Total	3,885 *	100,00

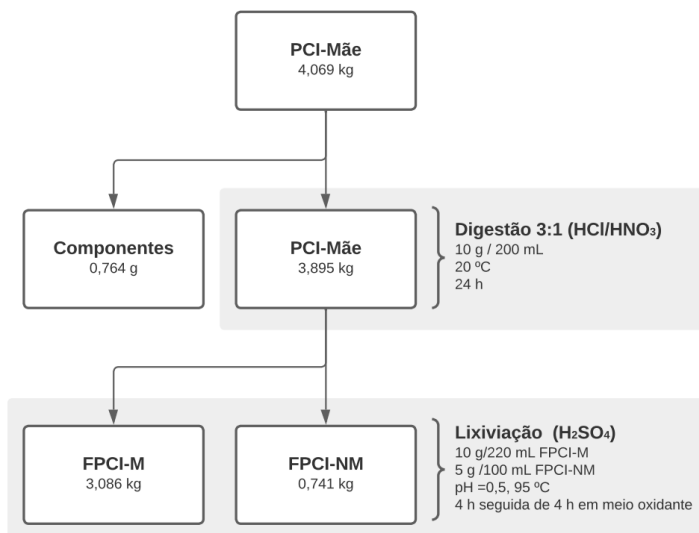
\* Antes da separação magnética foram retiradas 10 g para digestão em água régia.

Fonte: Autor (2022).

## 5.1 ANÁLISE QUÍMICA DO SUBSTRATO

Para determinação das espécies químicas metálicas presentes nas amostras obtidas após o processamento físico, conforme a Figura 13, tem-se a realização da digestão em água régia para a amostra de PCI-Mãe, e a realização de lixiviação em duas etapas para as amostras de FPCI-M e FPCI-NM.

Figura 13 – Fluxograma simplificado dos resultados obtidos em massa das etapas de processamento físico e posteriores fases para a análise química.



Fonte: Autor (2022).

As proporções sólido-líquido para realização da digestão e lixiviações foram baseadas em trabalhos semelhantes tais como Moraes (2011), Santanilla (2012), e Carvalho (2019), Caldas (2019) e MARTINS (2020).

### 5.2.1 Digestão em Água Régia e Totais de Metais na Amostra

Na Tabela 14, apresenta-se os resultados das concentrações obtidos após digestão em Água Régia, das espécies químicas em solução. Considerou-se a extração total dos metais presentes na amostra, e a partir dos resultados obtidos, os demais cálculos de balanço de massa foram realizados.

Tabela 14 – Resultados da concentração das espécies químicas encontrada na amostra PCI-Mãe.

Espécie Química	Resultados de ICP OES para a digestão	
	Concentração (mg/L)	Percentual (%)
Cu	4920,86	88,564
Al	382,00	6,875
Zn	159,58	2,872
Sn	47,77	0,860
Fe	27,86	0,501
Ni	7,84	0,141
Pb	5,55	0,100
Ag	4,55	0,082
Au	0,25	0,004

Fonte: Autor (2022).

Para fins de cálculo, de posse dos dados da Tabela 14, foram obtidos respectivamente, 34,3% em massa de Metais na amostra total, e 65,7% de Cerâmicas e Polímeros. Conforme Caldas (2019), o percentual de metais chega a 35,5%, de materiais cerâmicos chega a 38,7 e de poliméricos 25,8 em massa em uma PCI-Mãe de computadores obsoletos. Em MARTINS et al., (2021), tem-se um percentual de mesma amostra de 40,43% de metais, 30,60% de materiais poliméricos e por fim 28,97 de cerâmicos. Assim, de acordo com a Tabela 15, os resultados se mostram satisfatórios comprovando proximidade com resultados anteriores.

Tabela 15 – Percentual de metais generalista para amostra PCI-Mãe.

Composição	Composição geral da amostra de PCI-Mãe	
	Massa (kg)	Percentual (%)
Metais	2,586	34,3
Cerâmicas e Polímeros	1,336	65,7

Fonte: Autor (2022).

A massa de 10g utilizada para a digestão, após 24h de ensaio, foi retirada, filtrada, secada em estufa à 60°C, e posteriormente pesada. Como resultado obteve-se 6,566g de material, correspondendo a fração não-metálica. Em solução, portanto, infere-se que caso a abertura da amostra fosse total, a massa digerida deveria ser de 3,434g, ou seja, correspondendo a 34,4% da massa inicial em solução.

A diferença apresentada, de 0,39% se comparado ao resultado analisado em ICP OES, tanto pode ser considerada em termos de perda de metais retidas na fração não-metálica, como durante a lavagem da massa resultante. Para as etapas subsequentes, devido a maior probabilidade de erro associada no processo de filtragem, secagem e pesagem, os resultados obtidos por ICP OES foram considerados como a base para a determinação dos metais presentes na amostra de PCI-Mãe.

### 5.2.2 Lixiviação em duas etapas

Tendo realizada a digestão para determinar quantidade máxima dos metais de interesse das amostras, bem como a separação magnética presente na seção 5.1.2, lixiviações foram realizadas para extrair de forma seletivas o cobre presente nas frações FPCI-NM, e FPCI-M. As proporções sólido/líquido foram baseadas em trabalhos prévios, como os de MARTINS, (2020), e Caldas (2019), e, portanto, a partir do percentual de metais encontrados na etapa de digestão.

Em um primeiro momento, uma fração de 10 g de FPCI, NM, foi submetida à lixiviação em Ácido Sulfúrico 2 M, em apenas uma única etapa durante 8 horas. O pH (Fabricante:, Modelo:,) foi previamente medido bem como a potencial de oxirredução (Eh) para adequar a faixa de oxidação do cobre relativa ao diagrama de Pourbaix à 75 °C. Após 4 h (eletrodo de Pt), sem interrupção, adicionou-se 5 mL de peróxido de hidrogênio a cada 15 minutos para manter as propriedades do meio estáveis.

Como descrito previamente, as faixas abaixo de 2 em pH e com potencial de oxirredução relativa a 0,5 à 2,0V, possuem naturalmente por conta do ácido sulfúrico 2 M, o meio suficiente para extração, devendo ser apenas controlado em observância ao potencial de oxirredução, uma vez que com elevados tempos tempo de lixiviação tende a diminuí-lo.

Tendo sido realizada em uma etapa única, os resultados obtidos em 8 horas contínuas de lixiviação, para análise de ICP-OES, são apresentados na Tabela 17. Observa-se de acordo com MARTINS et al. (2021), que os tempos de lixiviação contínua, ou mesmo na digestão, tendem a extrair concentrações de alumínio e cálcio progressivamente, presentes nos componentes não metálicos da amostra, e concentrar contaminantes no geral. Observa-se assim, conforme a Tabela 17, que mesmo em meio oxidante de apenas uma única etapa seguindo no decorrer do tempo, juntamente com a concentração de cobre, os contaminantes ligados a solda como Sn e Pb, bem como o Zn, aumentam em percentual na amostra final.

Tabela 17 – Resultados obtidos em lixiviação de etapa única realizada em 8 h, com acréscimo de peróxido de hidrogênio após quatro horas de lixiviação.

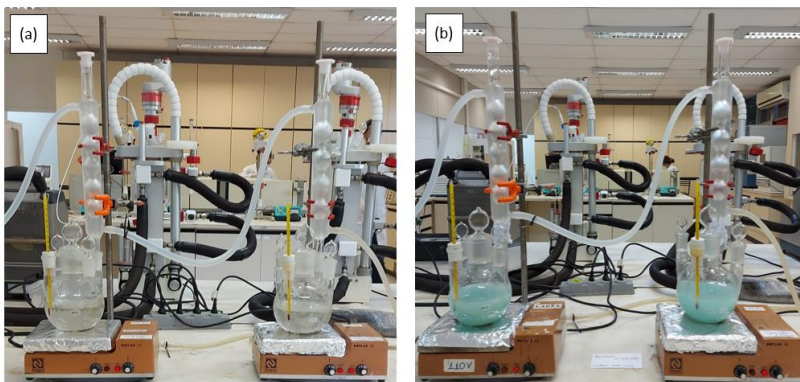
Espécie Química	Resultados de ICP-OES para lixiviação da amostra	
	Concentração (mg/L)	Percentual (%)
Cu	13505,36	78,65
Sn	2322,36	13,52
Zn	628,92	3,66
Pb	376,41	2,19
Fe	150,86	0,88
Ni	81,76	0,48
Al	55,9	0,33
Ag	48,31	0,28
Au	1,86	0,01

Fonte: Autor (2022).

Os resultados obtidos demonstram a necessidade de realizar a interrupção da lixiviação após 4 horas para que na primeira etapa sejam removidos os metais indesejáveis, conforme Caldas (2019), MARTINS et al. (2021), demonstram, seguida de filtragem a quente, para que não ocorra a precipitação de carbonato de cálcio aliado a presença de alumínio. Desse modo, tendo sido a primeira lixiviação considerada para fins de cálculos de composição da solução precursora para síntese de nanopartículas.

Tendo em vista os resultados anteriores, uma nova lixiviação em duplicata foi realizada para cada uma das frações obtidas após separação magnética, com a finalidade de estabelecer a composição da solução precursora desejada por meio da FPCI-NM. Na Figura 14, tem-se o conjunto utilizado para realização do ensaio. Em (a) após 4 h de lixiviação, o ensaio foi interrompido, seu conteúdo filtrado e lavado, e a massa obtida foi submetida a secagem e posteriormente a nova lixiviação durante 4 h em meio oxidante em (b).

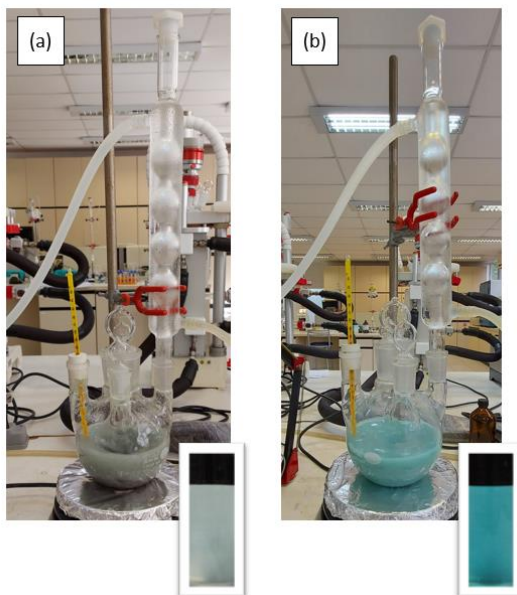
Figura 14 – Lixiviação em duas etapas realizadas para amostra de FPCI-NM e FPCI-M, a fim de concentrar cobre e reduzir extração de metais não desejados.



Em (a) .Primeira etapa em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e (b) novamente em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em meio oxidante.  
Fonte: Autor (2022).

Para título de análise qualitativa, a Figura 14 apresenta o aspecto da coloração encontrada para a lixiviação em duas etapas, sendo (a), a etapa com concentração de metais indesejáveis como Al e outros contaminantes. Já em (b), observa-se o aspecto semelhante à solução pura de sulfato de cobre, demonstrando que após preservar o meio oxidante, tem-se uma tendência a concentrar  $\text{Cu}^{+2}$  na amostra.

Figura 15 – Lixiviação em duas etapas realizadas para amostra de PCI-NM, a fim de concentrar cobre e reduzir extração de metais não desejados.



Em (a), o material em Ácido Sulfúrico 2M; e em (b) fração do material submetida à oxidação em ácido sulfúrico em um meio oxidante com peróxido de hidrogênio  
Fonte: Autor (2022).

Como observado no âmbito analítico qualitativo, as cores azuladas geradas pela presença dos íons de  $\text{Cu}^{+2}$  em presença do íon sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), demonstram altas concentrações de cobre. Sendo assim, para a FPCI-NM e FPCI-M, têm-se os resultados obtidos após a análise em ICP-OES são mostrados na Tabela 18.

Os resultados para o Cu encontrado e para o primeiro contaminante relevante, foram observados em uma proporção de 2:0,01, conforme evidencia-se na Tabela 18. Isto é, aproximadamente 99,5% da quantidade metálica lixiviada é relativa a Cu, sendo o principal componente posterior para a FPCI-NM, o Zn, com apenas 0,5% em massa em solução. Vale ressaltar, que de acordo com a Tabela 18, tem-se que a separação magnética, foi imprescindível para evitar a presença de Fe em solução.

Tabela 18 – Concentrações dos metais obtidas após lixiviação em duas etapas em meio oxidante para amostras de FPCI-NM e FPCI-M.

Espécie Química	Lixiviação da FPCI-NM	
	Concentração (mg/L)	Percentual (%)
Cu	19816,84	99,4857
Zn	100,083	0,5024
Sn	0,615	0,0031
Ni	0,570	0,0029
Fe	0,539	0,0027
Al	0,527	0,0026
Pb	0,061	0,0003
Au	0,036	0,0002
Pt	0,023	0,0001
Total	19919,289	
	Lixiviação da FPCI-M	
	Concentração (mg/L)	Percentual (%)
Cu	12116,836	98,03988
Fe	186,320	1,29397
Zn	94,703	0,65770
Ni	0,690	0,00479
Sn	0,053	0,00037
Pb	0,048	0,00033
Al	0,412	0,00286
Pt	0,013	0,00009
Au	0,001	0,00001
Total	14399,075	

Fonte: Autor (2022).

Os resultados obtidos foram utilizados para determinar as concentrações das soluções sintéticas das etapas subsequentes de acordo também com Caldas (2019) e MARTINS (2021), por meio de uma estimativa para concentrações possíveis foi estabelecida.

### 5.3 SÍNTESE VERDE

Para a realização dos estudos relativos à síntese de nanopartículas de cobre na presença de contaminante, dentro da perspectiva verde, o agente redutor e estabilizante escolhido foi o ácido ascórbico.

#### 5.3.1 Obtenção de Solução Sintética

De posse dos dados da Tabela 18, e da proporção observada, para título comparativo conforme método baseado nos resultados encontrados nos trabalhos supracitados foram estabelecidas quatro amostras de solução precursora, conforme Tabela 19. A opção pelo não uso da amostra lixiviada se deu pela imprevisibilidade de nucleação que mais de um contaminante poderia gerar na síntese, e para que um controle maior fosse dado para o estudo.

Tabela 19 – Amostras de soluções precursoras e parâmetros escolhidos para síntese.

Nomes das amostras - (Proporção de Cu:Zn)		Parâmetros, MARTINS et al., (2021)				
		[Cu] <sup>+</sup> (g/L)	[Zn] <sup>+</sup> (g/L)	pH	Tempo de Síntese (min)	Tempera tura (°C)
(Cp-2:0,000)	Concentração de CuNPs pura (Cp)	20,00	-/-	12	180	75
(C1-2:0,005)	Metade da concentração real observada (C1)	20,00	0,050	12	180	75
(Cr-2:0,010)	Concentração real observada (Cr)	20,00	0,100	12	180	75
(C2-2:0,020)	Concentração de contaminante dobrada do observado (C2)	20,00	0,200	12	180	75

\* Concentrações reais posteriormente diluídas dez vezes para realização das sínteses.

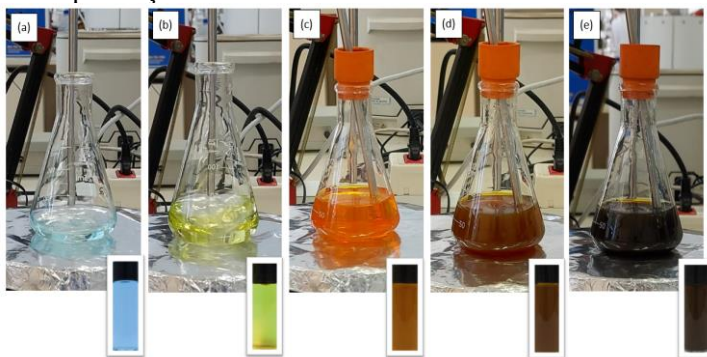
Fonte: Autor (2022).

As soluções sintéticas, foram geradas de modo a representar uma diluição de 10 vezes em comparação a concentração obtida no licor lixiviado, tendo sido realizada também para melhor facilitar a observação da síntese em um meio menos concentrado e seguramente obter resultados observados em trabalhos prévios.

### 5.3.2 Síntese de Nanopartículas de Cobre em presença de Zinco.

Foram realizadas sínteses em triplicata, de modo a minimizar os erros relativos a intempéries e outros controles influentes nos processos de obtenção das CuNPs. Para preparação das soluções foram utilizados reagentes novos e água ultrapura (Milli-Q), com intuito de evitar agentes de nucleação que não os próprios metais envolvidos. A Figura 16, apresenta o progresso dos aspectos qualitativos da síntese, partindo da sua composição composta por  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{ZnSO}_4$  em (a). Em (b), observa-se o aspecto após acréscimo do ácido ascórbico calculado em excesso (3:1), tendo seu pH corrigido em 12. Especula-se que o pH básico utilizado nesta etapa e observado em trabalhos prévios (MARTINS et al., 2021), corrigido a partir de uma solução de NaOH, estabiliza as hidroxilas da cadeia carbônica do ácido ascórbico, gerando os mecanismos de redução vistos nas seções anteriores.

Figura 16 - Análise visual qualitativa das etapas relativas à obtenção de CuNPs na presença do Zn como contaminante.



(a) Amostra pura de  $\text{CuSO}_4$  na presença de contaminante  $\text{ZnSO}_4$ ; (b) Acréscimo de Ácido Ascórbico; (c) Aparência após correção do pH; (d) Primeiros minutos em aquecimento (e) Fim do tempo de síntese de 3 h.

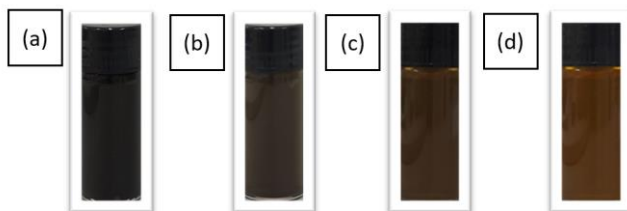
Fonte: Autor (2022).

Ainda, como foram realizadas sínteses em triplicada, nota-se que nas amostras descartadas, nas primeiras sínteses, demonstraram a formação de óxidos gerando uma solução com aspecto esverdeado, que foi o principal sinal qualitativo para demonstrar que a síntese não ocorreria, ou não chegaria ao sucesso da formação das CuNPs.

As diferentes concentrações de contaminantes utilizadas, conforme apresentadas na Tabela 19, levaram também a mudanças visuais no produto final da síntese. Observa-se, portanto, na Figura 17, a diferença das cores da solução homogeneizadas antes da formação de precipitados com as nanopartículas. Nota-se que a partir da solução pura, e à medida que a concentração de contaminante era acrescida, existe uma tendência à um avermelhamento da amostra, tendendo ao marrom transparente, partindo de uma solução castanha escura.

As características menos definidas, bem como, o aumento dos agentes de nucleação, podem ser apontados como responsáveis pelo caráter mais translúcido da amostra mais contaminada, conforme será compreendido posteriormente com as caracterizações.

Figura 17 – Mudanças qualitativas observadas a partir do uso de soluções precursoras com concentrações diferentes de Zn como contaminante.



(a) Amostra pura; (b) Amostra (C1-2:0,005) de menor concentração de contaminantes; (c) Amostra (Cr-2:0,010) com a concentração real; (d) Amostra (C2-2:0,020) com a concentração de contaminante dobrada.

Fonte: Autor (2022).

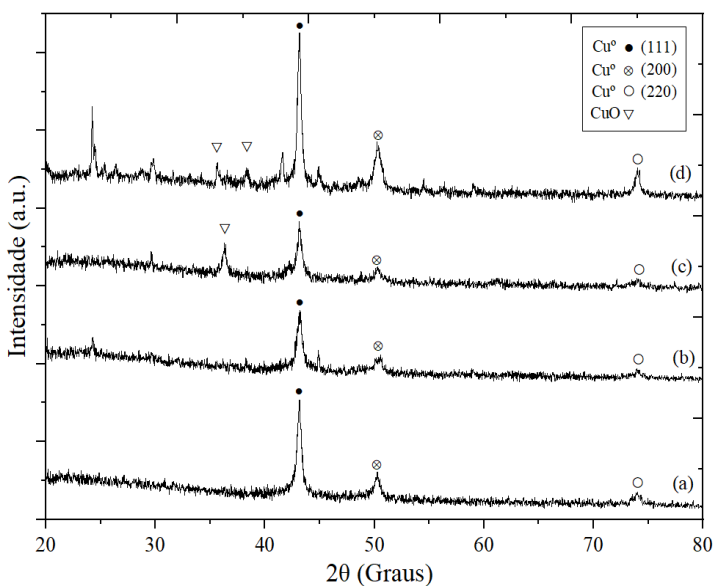
## 5.4 CARACTERIZAÇÃO

Nas seções subsequentes, serão estudadas as características das CuNPs obtidas, bem como a influência dos contaminantes na sua redução, estabilidade, morfologia e por fim nucleação. Cada um dos ensaios mostrados, foram realizado em até 24 h após a síntese de cada série de amostras, com exceção dos ensaios de MET.

### 5.4.1 DRX

Conforme visto em MARTINS et al. (2021), para obtenção dos resultados as amostras foram preparadas por meio de sobreposição de camadas de precipitado obtidos após a síntese, depositados na lâmina de leitura a cada 15 min, e submetidos a secagem a 60°C. O procedimento foi repetido até a obtenção da cobertura total do espaço de leitura nas lâminas, necessária para o resultado demonstrado na Figura 18.

Figura 18 – Resultados da DRX para as quatro amostras de CuNPs.



(a) Amostra pura (Cp-2:0,000); (b) Amostra (C1-2:0,005) de menor concentração de contaminantes; (c) Amostra (Cr-2:0,010) com a concentração real; (d) Amostra (C2-2:0,020) com a concentração de contaminante dobrada.

Fonte: Autor (2022).

De acordo com a Figura 18, observa-se conforme a legenda os picos característicos das fases de cobre metálico. Os picos de zinco como contaminante não aparecem uma vez que se apresenta menor que 5 % de concentração. De posse dos padrões de difração do raio X, pode-se observar, a formação das fases cristalinas relativas ao Cu metálico. Ainda, sendo (a), a amostra pura, (b), a de menor contaminação, (c), a de concentração real, e (d), a que apresenta o valor de contaminação em dobro do real obtido na lixiviação, pode-se observar uma tendência do aparecimento de interferências à medida que a concentração de contaminante é acrescida para as amostras, se comparada à amostra pura.

Nota-se para a amostra (c) e (d), o aparecimento de picos anteriores a  $36^\circ$  para  $2\theta$ , que de acordo com o banco de dados utilizado (ICDD e COD, N° 9012043), apontam para a formação das fases de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , relativos a um processo de oxidação. Sabe-se, portanto, que é bastante plausível que o aumento da concentração de Zn nas amostras pode ter favorecido o aparecimento de óxidos de cobre, bem como a modificação da estabilidade das amostras no tempo. Portanto, os picos de impureza de óxido e hidróxido de cobre detectados, não são conclusivos, mas o ruído apresentado aponta para seu aparecimento possível, e provavelmente estão relacionados a presença de Zn nas amostras, uma vez que para a amostra (a), nenhuma tendência de seu aparecimento foi observada, considerando assim, ausência de impurezas.

Ainda, de posse dos dados obtidos na Figura 18, pode-se estimar o diâmetro médio das CuNPs obtidas utilizando a equação de Scherrer. Os dados obtidos para as fases de Cu e utilizados no cálculo do diâmetro médio pela equação de Scherrer foram obtidos conforme o banco de dados. A refração dos picos, foi observada para  $2\theta^\circ$  em todas as amostras, em  $43^\circ$ ,  $50^\circ$  e  $74^\circ$ , conforme os planos respectivos de (111), (200) e (220), indicando uma estrutura cúbica de face centrada (FCC), para o Cu. Na Tabela 20, os resultados para o diâmetro médio plausível são demonstrados, juntamente com os resultados calculados via OriginPro 2022 .

Tabela 20 – Resultados de diâmetros médios de cristalitos obtidos após aplicação da Equação de Scherrer.

Amostras	Parâmetros					Valor-p <sup>†</sup>
	2θ (deg)	d (nm)	FWHM (deg)	hkl (planos)	D (nm)	
(Cp-2:0,000)	42,1494	0,209	0,4965	(1 1 1)	26,2890	0,981
	48,2833	0,181	0,7122	(2 0 0)	20,3633	
	71,9911	0,128	1,0952	(2 2 0)	54,7965	
(C1-2:0,005)	43,2091	0,209	0,4987	(1 1 1)	17,1994	
	48,3278	0,181	0,8458	(2 0 0)	16,5873	
	71,9545	0,128	0,9841	(2 2 0)	53,6418	
(Cr-2:0,010)	43,1327	0,209	0,4601	(1 1 1)	18,9507	
	48,2732	0,181	0,7658	(2 0 0)	19,0855	
	71,9956	0,128	0,9358	(2 2 0)	65,2294	
(C2-2:0,020)	43,1832	0,209	0,4123	(1 1 1)	20,9156	
	48,2054	0,181	0,8257	(2 0 0)	18,6899	
	71,9973	0,128	0,8472	(2 2 0)	72,5207	

FWHM: “full width at half maximum”, largura em meia altura;

hkl: Planos de Miller;

d: Distância interplanar;

D: Diâmetro médio da nanopartícula;

<sup>†</sup> Valor-p obtido após aplicação do teste ANOVA de um fator.

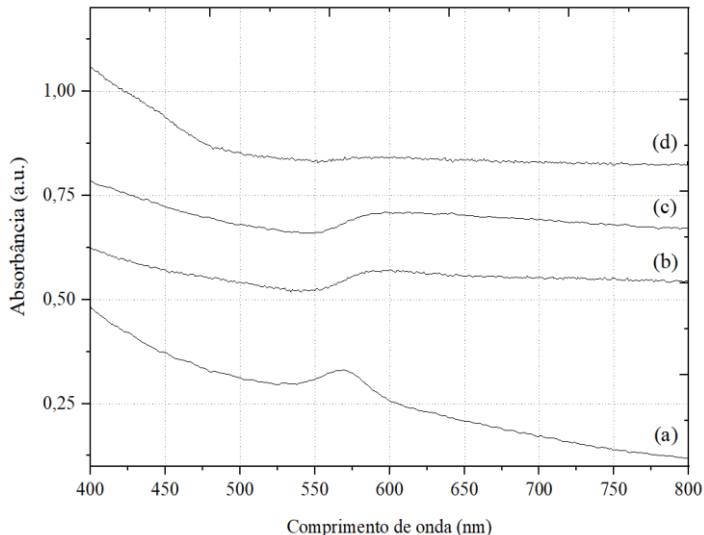
Fonte: Autor (2022).

Os resultados observados na Tabela 20, considerando as três fases cristalinas principais do Cu<sup>0</sup>, demonstraram para a amostra (Cp-2:0,000), a média de 33,82±10,63 nm, seguida pela amostra (C1-2:0,005), de 29,14±12,25 nm, sendo (Cr-2:0,010), a amostra que apresentou 34,42±15,40 nm, seguida da amostra (C2-2:0,020), que apresentou 37,37±17,58 nm. O menor diâmetro (D), observado para cada uma das quatro amostras não apresentou diferenças estatisticamente significativas (F= 0,057; p = 0,981). No entanto, nota-se uma tendência do aumento do desvio padrão proporcional ao aumento de contaminação, bem como são observados diâmetros maiores em comparado as CuNPs puras. Vale ressaltar as limitações do uso de apenas uma única série de leituras para cada amostra, e no uso da equação de Scherrer para o caso de CuNPs. Para a determinação mais precisa dos resultados, a utilização de outras caracterizações complementares se faz necessária.

### 5.4.2 UV-Vis

A banda plasmônica decorrente da nanopartícula metálica, interagindo com os fótons de mesma frequência de oscilação, ressoa gerando uma interferência positiva, ou uma banda de absorbância como observada na amostra (a), conforme a Figura 19. A faixa do pico observado, entre 550 nm a 620 nm, condiz com o espectro do Cu metálico (Caldas, 2017), e aponta também para a presença de CuNPs para as demais amostras. Para CuNPs com uma distribuição regular de tamanhos médios de partícula, o pico observado para o ensaio de UV-Vis, aproxima-se portanto, de uma forma que é menor na base se comparado ao topo. Quanto maior o alargamento observado, tem-se uma maior irregularidade na dispersão de tamanhos médios. As bandas observadas nas amostras (b), (c) e quase inexistente em (d), com contaminantes, demonstraram um alargamento que é decorrente de uma alta irregularidade quanto ao tamanho médio das nanopartículas obtidas, como será melhor observado nos ensaios de DLS.

Figura 19 – Resultados de UV-Vis para as quatro amostras de CuNPs.



(a) Amostra pura (Cp-2:0,00); (b) Amostra (C1-2:0,005) de menor concentração de contaminantes; (c) Amostra (Cr-2:0,01) com a concentração real; (d) Amostra (C2-2:0,02) com a concentração de contaminante dobrada.

Fonte: Autor (2022).

### 5.4.3 DLS e Potencial $\zeta$

Os resultados obtidos por DLS e Potencial  $\zeta$  são apresentados na Tabela 21. Eles foram obtidos após a realização dos ensaios em duplicata. Considerando o raio hidrodinâmico da partícula, isto é, a medida relativa à interação com a solução, os resultados demonstrados na Tabela 21, medidos por DLS, mostram que a concentração de contaminante acompanha um maior tamanho médio de nanopartículas. Para a amostra de CuNPs pura, (Cp-2:0,000), por exemplo, o valor obtido se deu em  $67,16 \pm 11,04$  nm, coerente em resultados prévios que demonstram CuNPs entre 30 nm a 70 nm. Nota-se ainda, para as amostras (C1-2:0,005), (C1-2:0,010) e (C1-2:0,020), um aumento do tamanho médio, devido principalmente, a inserção de impureza que levam a formação de sítios de nucleação.

Ainda, quanto ao tamanho médio do raio hidrodinâmico, testes estatísticos foram realizados para determinar a probabilidade da diferença estar ocorrendo ao acaso, hipótese essa que foi descartada uma vez que para a comparação das médias dos tamanhos obteve-se diferenças estatisticamente significativas ( $F= 8,455$ ;  $p < 0,001$ ). Para o Índice de Polidispersividade (PDI), testes estatísticos também foram aplicados, com mesma finalidade, comprovando diferenças que não podem ser tomadas como ocorridas ao acaso ( $F=418,132$ ;  $p < 0,001$ ).

Tabela 21 – Resultados obtidos por meio da duplicata de ensaios com triplicata de leitura para cada amostra em DLS e Potencial  $\zeta$ .

Amostras	Parâmetros			
	Potencial $\zeta^*$ (mV)	Tamanho médio (nm)	Índice Polidispersividade (PDI)**	Valor - p <sup>†</sup>
(Cp-2:0,000)	- 38,94	67,16±11,04 <sup>a</sup>	0,54 ±0,01 <sup>a</sup>	<0,001
(C1-2:0,005)	- 43,32	133,71± 18,21 <sup>b</sup>	0,41±0,01 <sup>b</sup>	
(Cr-2:0,010)	- 43,46	148,08±15,49 <sup>b</sup>	0,25±0,01 <sup>c</sup>	
(C2-2:0,020)	- 43,45	171,33±16,85 <sup>b</sup>	0,27±0,01 <sup>c</sup>	

<sup>†</sup> Valor-p obtido após aplicação do teste ANOVA de um fator.

<sup>a,b,c</sup> Diferenças estatisticamente significativas obtidas em teste de *post hoc* de Tukey.

\*Valores obtidos por mobilidade eletroforética, dada pela velocimetria por laser de Doppler (LDV), por meio da equação de Henry, dada pelo equipamento.

\*\* Índices regulamentados pela ISO 13321:1996.

Fonte: Autor (2022).

Uma vez que são consideradas distribuições mais amplas, isto é, mais polidispersas, aquelas cujo índice está em uma faixa superior a 0,5 (SARWAR et al., 2022), tem-se pelo observado, nanopartículas menos polidispersas à medida que a concentração de contaminante é acrescida. Visto que para a interpretação do índice de polidispersividade deve considerar o tamanho médio, e também o Potencial  $\zeta$ , observa-se que à medida que parte-se de uma CuNPs pura, e a concentração de contaminantes é aumentada, tem-se conjuntamente um aumento do tamanho médio, acompanhado de uma diminuição do índice de polidispersividade, bem como um aumento no Potencial  $\zeta$ .

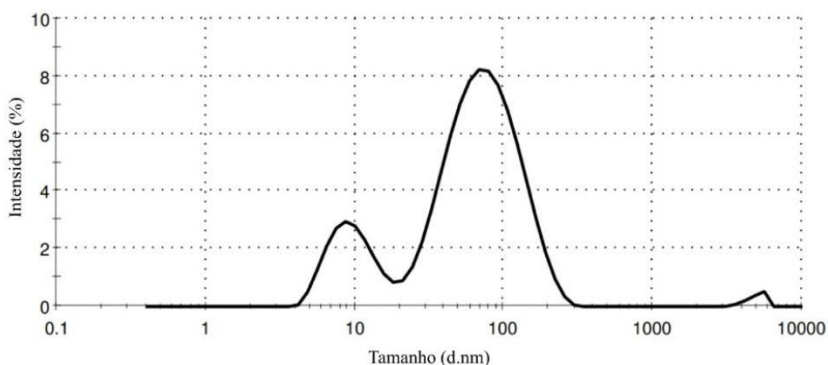
As informações aparentemente contraditórias na realidade apontam para o fato de que a partir do momento em que se introduz um contaminante, uma maior interação entre as partículas ocorre no instante seguinte à síntese. Essa interação produz um sistema menos polidisperso imediatamente após um sistema muito mais polidisperso, que comprova-se pelas CuNPs com tamanhos médios superiores, originadas por uma maior interação entre metais que estão reduzindo.

O mesmo se dá para um meio com Potencial  $\zeta$  mais estável com concentrações maiores de contaminante, que são resultados imediatos de um sistema anterior com maior instabilidade.

Os fenômenos elétricos observados quanto ao Potencial  $\zeta$ , giram em torno de que o desenvolvimento de cargas na superfície líquida da partícula, que afetam a distribuição de íons na região interfacial circundante, resultando no aumento da concentração de uma carga oposta próxima à superfície. Assim, uma dupla camada elétrica existe em torno de cada partícula, levando a uma interação na qual se a carga formada possuir potencial suficiente para repelir outras partículas, significa que são estáveis na faixa mais negativa que  $-30\text{mV}$  e na faixa superior a  $30\text{mV}$ , levando a não ocorrência de interação de afinidade que leva à aglomeração (MARTINS et al., 2021). Observa-se portanto, que os valores da Tabela 21, apontam para nanopartículas estáveis, uma vez que os resultados apresentados se encontra na faixa mais negativa que  $-30\text{mV}$ .

Para demonstrar os tamanhos médios das CuNPs interagindo nas soluções, observa-se nos gráficos presentes nas Figuras 20, 21, 22 e 23, os picos relativos à distribuição obtidas por meio do ensaio em DLS. A Figura 20, demonstra para a amostra de CuNPs pura, (Cp-2:0,000), dois picos, caracterizando uma distribuição bimodal. O ponto médio do primeiro, é dado por  $8,57\text{ nm}$ , e o segundo em  $81,18\text{ nm}$ . A distribuição observada de certa forma separa uma tendência de dois tipos de nucleação, um dada para menores partículas em uma faixa próxima a  $10\text{nm}$ , provavelmente fruto de uma primeira redução que ocorre nas primeiras horas de síntese, como estudado em trabalhos prévios, e a outra faixa formada a partir da nucleação das CuNPs representadas pelo primeiro pico (MARTINS et al., 2021).

Figura 20 – Distribuição do tamanho de DLS para amostra (Cp-2:0,000) de CuNPs pura com média no menor pico dada em 8,57 e maior pico de: 81,18 nm.

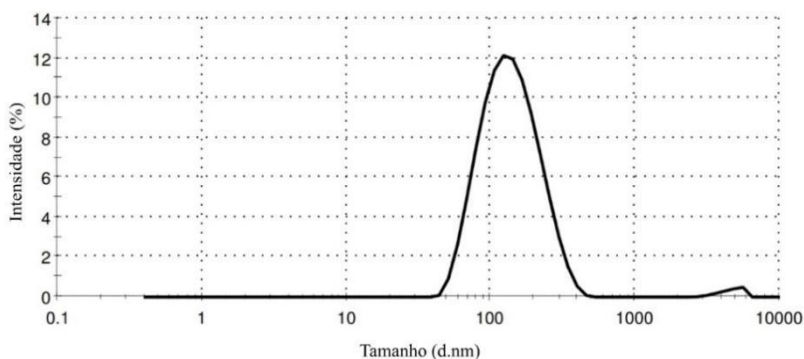


Fonte: Autor (2022).

Já nos resultados decorrentes do acréscimo de contaminantes para síntese de CuNPs, tem-se para a segunda amostra (Cp-2:0,005), na Figura 21. o tamanho observado no pico foi de 146,50nm. Ao contrário da amostra pura relativa a Figura 20, apenas um único pico foi observado, que observa-se no decorrer dos demais ensaios quando há a inserção de uma concentração de contaminantes de Zn.

A formação de uma única série de distribuição de tamanhos, condiz principalmente, com a maior possibilidade de aglomeração ou de uma maior ocorrência de uma morfologia específica característica, bem como com o fato de que, como observado anteriormente para o Potencial  $\zeta$  e Polidispersividade, o surgimento de um sistema imediatamente mais estável após uma instabilidade que leva a provável junção dos sítios nucleantes.

Figura 21 – Distribuição do tamanho de DLS para amostra (Cp-2:0,005) com média no pico de 146,50 nm.

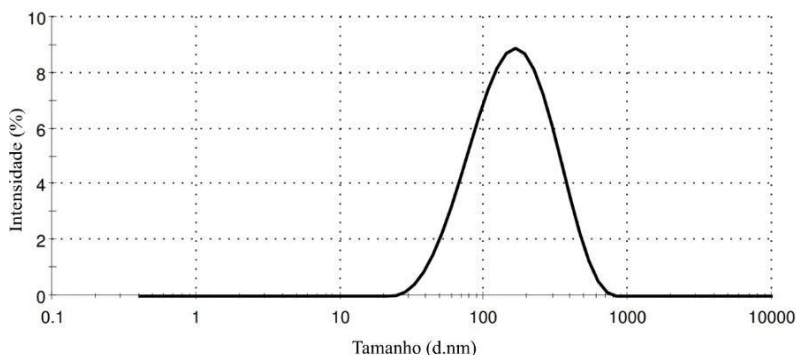


Fonte: Autor (2022).

Recorda-se, aqui, que a morfologia da CuNPs influenciará em sua área superficial e por consequência gerará influência devido a sua morfologia no meio na qual ela está inserida. Os valores de tamanho médio maiores observados à medida que a concentração de contaminante é aumentada, se deve também ao fato de que existe uma maior interação da superfície de contato, à medida que sua morfologia tendendo a esfericidade é modificada por influência do Zn. As diferenças observadas, permearam um gradual deslocamento da distribuição monomodal para sínteses na presença de contaminante, à medida que seus níveis foram acrescidos, gerando sistemas com tamanhos médios que aumentaram à medida que a concentração de contaminante também aumentou.

Na Figura 22, apresenta-se a distribuição relativa a amostra (Cp-2:0,010), se tratando da concentração real, caso hipoteticamente os contaminantes em menor concentração fossem extraídos da solução lixiviada, com exceção do Zn. Para essa amostra, o resultado de média no pico, foi de 184,13 nm, com relativa base de distribuição alargada se comparada às demais amostras.

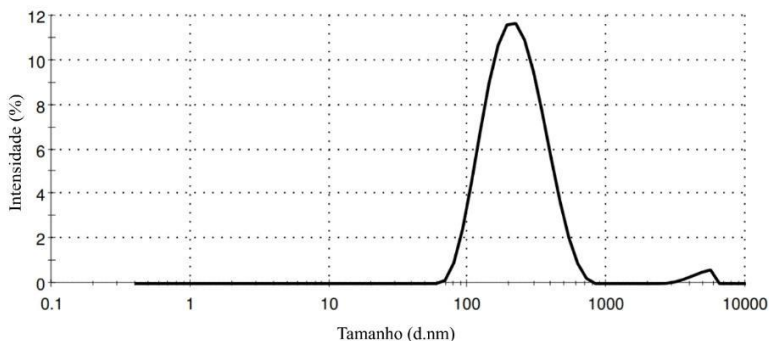
Figura 22 – Distribuição do tamanho de DLS para amostra (Cp-2:0,010) com média no pico de 184,13 nm.



Fonte: Autor (2022).

Por fim, a última amostra, (Cp-2:0,020), representada na Figura 23 e relativa à concentração de contaminante extrapolada em dobro daquela observada na solução sintética com parâmetros reais, um tamanho médio para a distribuição monomodal equivalente a 237,30 nm. Como mencionando anteriormente, observa-se para as três amostras que apresentam alguma concentração de Zn contaminante, um deslocamento para a direita quanto ao aumento dos tamanhos médios, graduais, seguindo uma provável tendência de nucleação relativa à presença de Zn.

Figura 23 – Distribuição do tamanho de DLS para amostra (Cp-2:0,020) com média no pico de 237,30nm.



Fonte: Autor (2022).

Diante dos resultados expostos, vale ainda uma consideração para os picos de ruído observados muito próximos da marca de 1  $\mu\text{m}$ , que sem dúvidas, estão relacionados a CuNPs ou CuZnNPs aglomeradas e a provável formação de óxidos residualmente observadas nos ensaios de DRX. A existência de nanopartículas bimetálicas é uma inferência lógica dos sistemas observados, e ainda, tendo em vista o gradual aumento dos tamanhos médios observados medidos por DLS, denotam as propriedades que remetem em eletroquímica aos mecanismos de Daniell, no qual o Zn oxidando, passa a ceder elétrons para redução do Cu. Essa condição, explica as inúmeras bandas de interferência observadas tanto no ensaio de DRX, quanto nas distribuições de tamanho gradualmente aumentado os dados em DLS. É importante também mencionar, que o raio observado para os tamanhos médios, na técnica de DLS, podem estar relacionados à interação da nuvem eletrônica das nanopartículas metálicas com a água da solução de ácido ascórbico, esse raio hidrodinâmico, demonstrará resultados maiores que nas demais técnicas, por não considerar a camada limítrofe última relativa à partícula metálica. Nas seções subsequentes, observações serão inseridas diante das demonstrações dos resultados em MET.

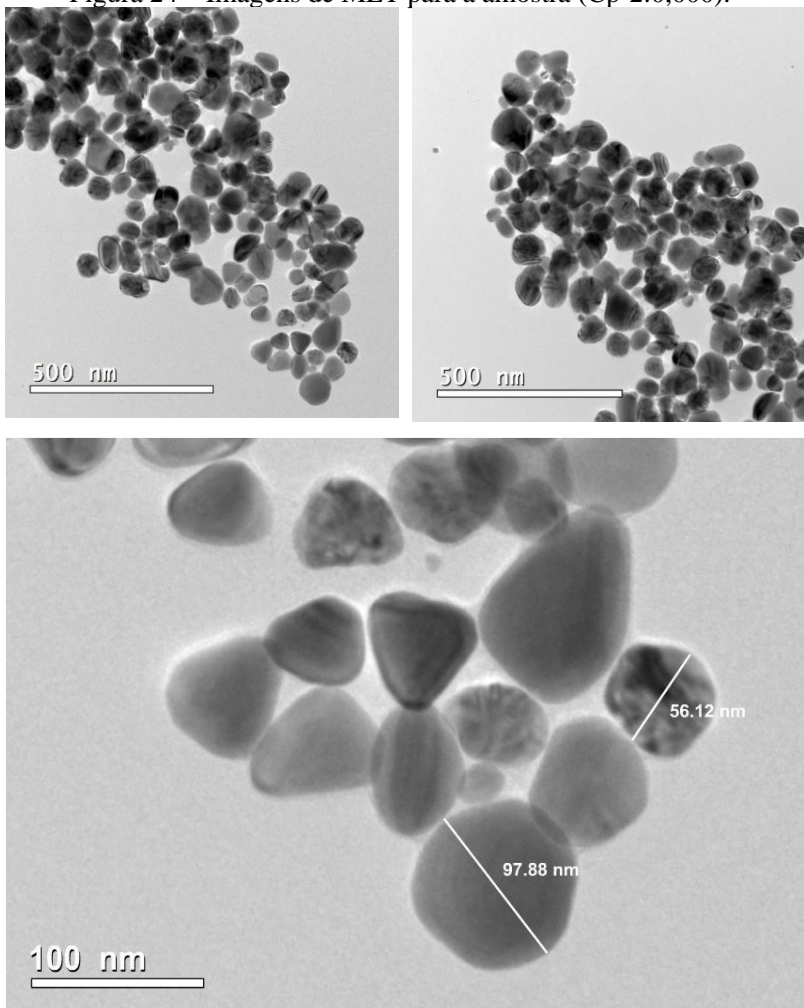
#### 5.4.4 MET

Por meio das imagens obtidas por MET, é possível explicitar a coesão entre todos os resultados observados anteriormente. Primeiramente, tem-se que nas imagens obtidas para as quatro amostras estudadas, não foram realizados cálculos de distribuição de tamanho médio, devido a imprecisão, e a dificuldade de tornar o capturado em imagem em uma amostra representativa do todo em solução. Em segundo lugar, a observação dos resultados em MET foram utilizados, para a comprovação de aspectos relativos à morfologia, e as diversas interações especuladas em relação ao acréscimo de contaminantes nas soluções.

Assim, para a Figura 24, tem-se imagens relativas às CuNPs sem adição de contaminante. Nessa amostra, nota-se uma certa coesão entre os tamanhos, bem como a aparente distribuição bem definida de seus limites metálicos, dando a impressão de poucos sítios aglomerados. Os formatos observados, tendem a esfericidade, corroborando com resultados obtidos por outros autores (JAYARAMBABU et al., 2020; MARTINS et al., 2021; SARWAR et al., 2022). Apesar de tender a esfericidade, observa-se formas triangulares, irregulares, e, portanto, estima-se uma morfologia disforme. Os tamanhos observados, variando nas imagens, ainda assim apontam para partículas em generalidade menores que 100nm. Os resultados obtidos visualmente para a MET, para as CuNPs puras, comparam-se coerentemente com os resultados obtidos para DRX, DLS e demais inferências oriundas do Potencial  $\zeta$  e Polidispersividade, apontam para partículas estáveis e dispersas, isto é, sem formações aglomerados.

Já para a amostra (Cp-2:0,005), presente na Figura 25, tem-se uma configuração diferente no que diz respeito a morfologia e aglomerados. Nota-se uma tendência para acentuar a formação de aglomerados, bem como a de apresentar ainda mais uma conformação disforme sem tender mais claramente a esfericidade como na amostra (Cp-2:0,000). Posteriormente, serão observadas para o aumento de contaminante nas duas amostras restantes, o leve acentuar dessas características, que denotam claramente a influência da inserção de Zn.

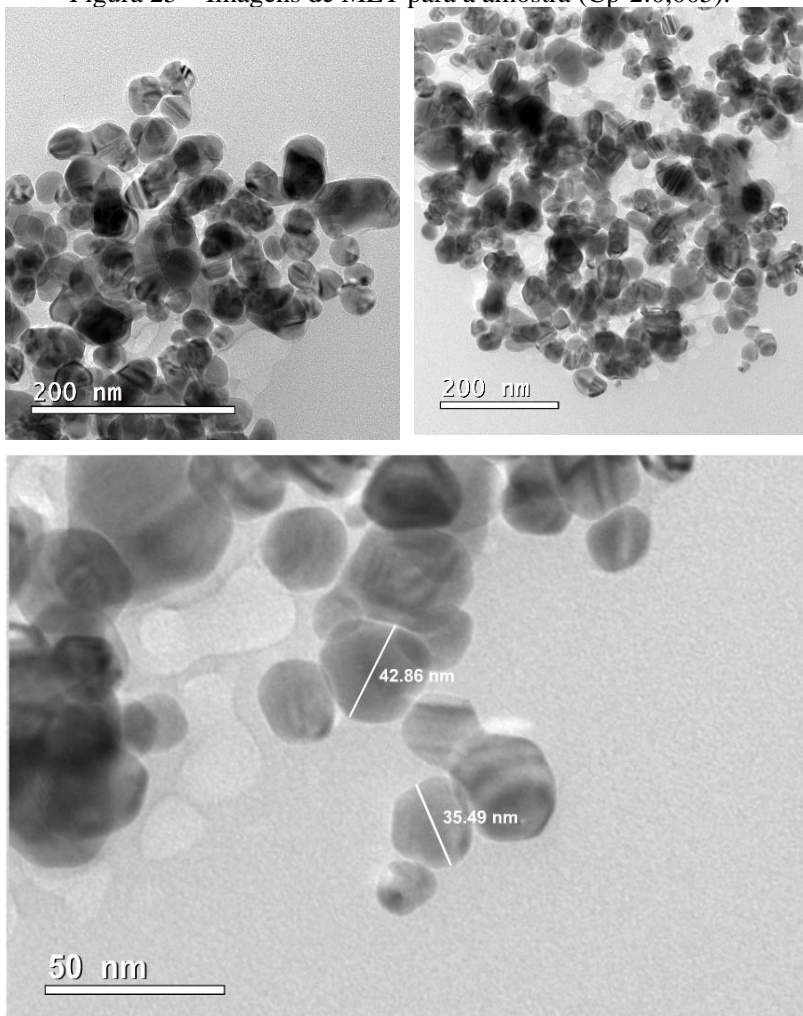
Figura 24 – Imagens de MET para a amostra (Cp-2:0,000).



(a) material após cominuição manual; (b) fração do material no moinho de facas (Nº 975, Fabricante: Mecanofar).

Fonte: Autor (2022).

Figura 25 – Imagens de MET para a amostra (Cp-2:0,005).



(a) material após cominuição manual; (b) fração do material no moinho de facas (Nº 975, Fabricante: Mecanofar).  
Fonte: Autor (2022).

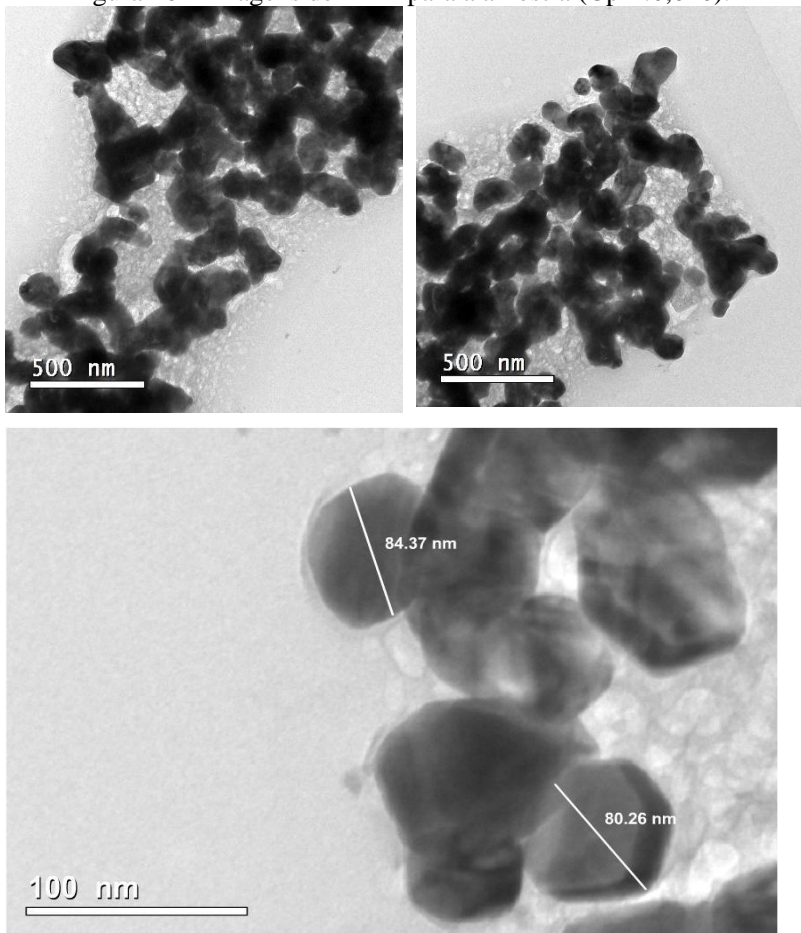
Assim, na Figura 26, tem-se a amostra (Cp-2:0,010), na qual não se observa um aumento significativo em relação aos diâmetros, mas, observa um relativo aumento da formação de aglomerados. Ainda é possível observar a formação de CuNPs estáveis com tendências esféricas bem definidas, mesmo em presença do Zn, porém, visualmente pode-se notar também, em relação as amostras anteriores, um acréscimo das aglomerações. Já para a Figura 27, a amostra (Cp-2:0,020), apresentou características totalmente disformes e raios menores. Como para essa amostra a contaminação foi a maior que as demais, tem-se assim, uma série de implicações relativas à inserção se contaminante.

Os diâmetros observados nas imagens remetem a valores muito distintos daqueles obtidos pelos ensaios de DLS. É importante ressaltar, como já discutido, que o diâmetro médio dado por DLS, considera o raio hidrodinâmico, isto é, a camada superficial relativa à interação da partícula metálica com o meio aquoso na qual a síntese foi realizada. A inclusão de Zn como contaminante, gerou como observado à distorção da morfologia, e conseqüentemente uma diminuição de alguns dos diâmetros. Essa diminuição, teve por consequência um aumento da superfície de contato, que por sua vez foi responsável por uma maior interação com a solução. Tendo uma maior interação, à medida que houve um acréscimo de contaminante, os resultados de DLS apresentaram raios hidrodinâmicos maiores do que aqueles observados pelas imagens de MET.

Os raios menores observados, principalmente para a amostra com maior quantidade de contaminante, apoiam os resultados que condizem com maior interação hidrodinâmica, uma vez que a superfície de contato dessas CuNPs metálicas se mostrou maior. Essa interação mais acentuada, justifica Potenciais  $\zeta$  superiores, que geram áreas de repulsão entre as nanopartículas. É evidente, que o momento da obtenção desses resultados, se deu imediatamente após a formação de inúmeras cadeias de sítios aglomerados.

Então, valores de índice de polidispersividade diminuíram proporcionalmente enquanto houve o acréscimo de contaminação, justificando assim, a formação de aglomerações, já que suas interações mais reativas nesse recorte experimental já ocorreram previamente.

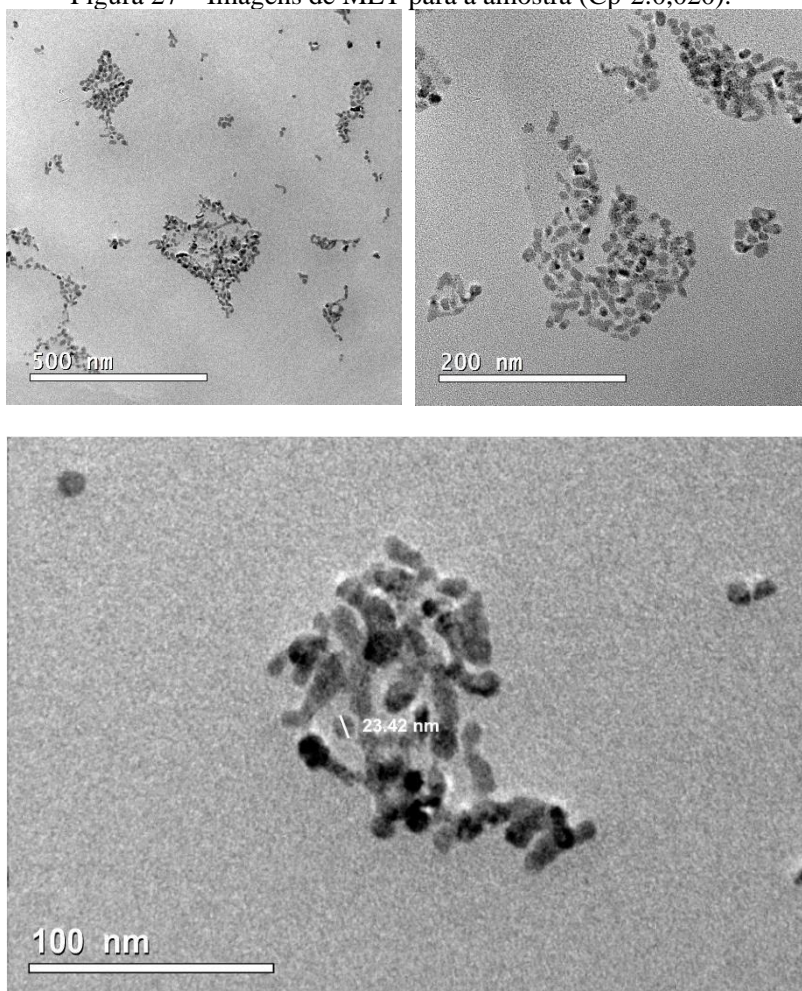
Figura 26 – Imagens de MET para a amostra (Cp-2:0,010).



(a) material após cominuição manual; (b) fração do material no moinho de facas (Nº 975, Fabricante: Mecanofar).

Fonte: Autor (2022).

Figura 27 – Imagens de MET para a amostra (Cp-2:0,020).



(a) material após cominuição manual; (b) fração do material no moinho de facas (Nº 975, Fabricante: Mecanofar).

Fonte: Autor (2022).

## 6 CONCLUSÃO

A partir do material obtido das placas de circuito impresso de computadores obsoletos por mineração urbana, bem como nas caracterizações realizadas no licor lixiviado, levaram a obtenção de um teor de cobre de aproximadamente 20 g/L. A caracterização química ainda demonstrou que o zinco é o segundo elemento em maior concentração com 0,1 g/L, o que demonstra uma relação entre cobre e zinco de 2:0,01. Além disso, os resultados apresentados em termos de massa e extração hidrometalúrgica a possibilidade de extração de próxima de 35 % em massa de metais presentes na amostra.

As nanopartículas obtidas a partir do licor sintético obtido da lixiviação de placas de circuito impresso, com o contaminante principal de Zn em comparação com demais contaminantes em concentrações abaixo de 0,05 mg/L, apresentaram enquanto puras tamanhos médios tanto para DLS quanto nos observados em DRX e MET, em uma faixa de 10 nm a 50 nm. Já com acréscimo de impurezas, apresentaram valores de 80 nm a 240 nm, mostrando que além de um agente nucleante, o contaminante aumentou o tamanho médio das partículas.

Em síntese, este trabalho destacou a viabilidade da recuperação de cobre e zinco a partir de resíduos eletrônicos, em especial placas de circuito impresso, por meio da mineração urbana. As nanopartículas metálicas de cobre obtidas a partir do licor lixiviado mostraram morfologia e tamanhos promissores e sua síntese verde revelou o potencial de utilizar agentes naturais redutores e estabilizadores.

Além disso, com este trabalho, esperamos iniciar discussões sobre o conceito de “nanocontaminação” em pesquisas futuras. Neste contexto, entendemos “nanocontaminação” como a presença de um componente indesejado em um sistema, que, junto com o componente de interesse, resulta na formação, nucleação ou dopagem de nanopartículas. Essas descobertas realçam o potencial da mineração urbana como uma abordagem sustentável para a obtenção de materiais valiosos a partir de resíduos eletrônicos, considerando rotas diretamente dos lixiviados. Assim, diante do exposto, as rotas para síntese mesmo no caso de resíduos eletrônicos, contribui para a economia circular e para o avanço das pesquisas em nanomateriais e suas aplicações tecnológicas.

## 7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A síntese verde de CuNPs ocorreu a partir da aplicação de sulfato de cobre (como agente precursor) e apenas ácido ascórbico funcionando como agente redutor e estabilizador. Estima-se para trabalhos futuros a utilização de outros agentes verdes, obtidos diretamente de componentes naturais e não sintéticos, como substâncias presentes em folhas ou frutos que desempenhem um papel na formação coloidal de CuNPs.

Para trabalhos futuros quanto a caracterizações interessantes para melhor compreensão dos resultados, sugere-se o estudo em FTIR para compreender os mecanismos de redução e estabilização das CuNPs a partir do ponto de vista dos grupos funcionais do ácido ascórbico, bem como comprovar que meios básicos anteriores ao começo da síntese contribuem de alguma maneira para que os grupos hidroxilas presentes externamente a cadeia carbônica realizem o papel de conduzir por meio da polaridade, os resultados de redução e estabilização.

Aplicações para verificação da atividade antimicrobiana e antiprotozoária para casos de CuNPs compostas com contaminante de Zn, bem como a incorporação das CuNPs puras obtidas diretamente dos licores de placas de circuito impresso, em máscaras como agente antiviral. Vislumbra-se ainda a possibilidade da incorporação das CuNPs obtidas em polímeros e espumas com finalidades diversas.

Por fim, a principal sugestão, a da realização aprofundada de uma rota de purificação e separação dos metais para obtenção de uma solução precursora advinda diretamente do licor lixiviado de placas de circuito impresso. Colunas de troca iônica podem ser utilizadas, de modo a incorporar em resinas os metais presentes nas soluções de licores de placas obtidas após a lixiviação.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, Renata. **Caracterização e classificação de placas de circuito impresso de computadores como resíduos sólidos**. 2002. 125p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/264860>>. Acesso em: 2 jan. 2020.

ANDREWS, Jean. **A+ Guide to managing & maintaining your PC**. 8ªed. Boston (MA): Cengage Learning, 1344 p., 2013.

ANSANELLI, S.L. de M., Exigências Ambientais Europeias: Novos desafios competitivos para o complexo eletrônico brasileiro. **Revista Brasileira de Inovação**, v. 10, n.1, p. 129-160, 2011.

BRASIL. Decreto Nº 10.240, de 12 de fevereiro de 2020. Regulamenta o inciso VI do caput do art. 33 e o art. 56 da Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, e complementa o Decreto nº 9.177, de 23 de outubro de 2017, quanto à implementação de sistema de logística reversa de produtos eletroeletrônicos e seus componentes de uso doméstico. **Lex: Coletânea de Legislação e Jurisprudência**, Brasília, v. 1, p. 3-4, 2020. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/decreto-n-10.240-de-12-de-fevereiro-de-2020-243058096>>. Acesso em: 14 jan. 2020.

BRESCANSIN, Ademir; RUIZ, Mauro Silva; GABRIEL, Marcelo Luiz Dias da Silva; SILVA, Jefferson Lima da. Restriction of the use of hazardous substances (RoHS) in the personal computer segment: analysis of the strategic adoption by the manufacturers settled in Brazil. **Revista Gestão da Produção Operações e Sistemas**, v. 10, n. 3, p. 35-52, 8 set. 2015.

BURKE, M. The gadget scrap heap. **Chemistry World**, n. 2, Jun, 44-48 p., 2007.

CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidodinâmicos**. 3 Ed. Blucher, 2018.

CALDAS, Marcos Paulo Kohler. **Síntese de nanopartículas de prata a partir da reciclagem de placas de circuito impresso**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

CAMBRIDGE, **The Nernst Equation and Pourbaix Diagrams**.

Department of Materials Science and Engineering. p. 120, 2020.

Disponível em:

<[https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials\\_Science/TLP\\_Library\\_II/9%3A\\_The\\_Nernst\\_Equation\\_and\\_Pourbaix\\_Diagrams/9.3%3A\\_The\\_Nernst\\_Equation](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/TLP_Library_II/9%3A_The_Nernst_Equation_and_Pourbaix_Diagrams/9.3%3A_The_Nernst_Equation)> . Acesso em 22 fev. 2022.

CARVALHO, Mariana Alves de. **Estudo da síntese de nanopartículas de prata para aplicação na reciclagem de placas de memória de computadores obsoletos**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

CHRISCHON, Dieivase. **Nanotubos Magnéticos Sintetizados Por Eletrodeposição em Alumina Anódica Porosa**. 2015. 144 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Física, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

CODINI, Michela. Why Vitamin C Could Be an Excellent Complementary Remedy to Conventional Therapies for Breast Cancer. **International Journal Of Molecular Sciences**, v. 21, n. 21, p. 8397, 9 nov. 2020.

DIN, Muhammad Imran; REHAN, Rida. Synthesis, Characterization, and Applications of Copper Nanoparticles. **Analytical Letters**, v. 50, n. 1, p. 50-62, 24. 2017

DURAN, N.; MATTOSO L. H. C.; MORAES P.C. de., Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanopartículas e exemplos de aplicação. **Altliber**, 2006.

FORTI, Vanessa, BALDÉ, Cornelis Peter, KUEHR Ruediger, BEL Garam. Assembleia Geral da Organização das Nações Unidas (ONU). **UN Global E-Waste Monitor**. 2020.

FOUST, A.S., WENZEL, L. A., CLUMP, C.W., MAUS, L., ANDERSEN, L.B. **Princípio das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1982.

FRANCISCO, L. N.; ALEXANDRE, N. Z. **Estudo do potencial de reaproveitamento de metais de valor econômico a partir de resíduos eletrônicos**, Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Química. p. 1–12, 2017.

GRANATA, Giuseppe; YAMAOKA, Taishi; PAGNANELLI, Francesca; FUWA, Akio. Study of the synthesis of copper nanoparticles: the role of capping and kinetic towards control of particle size and stability. **Journal of Nanoparticle Research**. Springer Science and Business Media LLC, May 2016

GUO, Jie; RAO, Qunli; XU, Zhenming. Application of glass-nonmetals of waste printed circuit boards to produce phenolic moulding compound. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 728-734, maio 2008

HERAT. S. **Green electronics through legislation and lead-free soldering**. Clean – Soil, Air, Water, v. 36, p. 145–151, 2008

HEMMATI, Saba; AHMEDA, Ahmad; SALEHABADI, Yaser; ZANGENEH, Akram; ZANGENEH, Mohammad Mahdi. Synthesis, characterization, and evaluation of cytotoxicity, antioxidant, antifungal, antibacterial, and cutaneous wound healing effects of copper nanoparticles using the aqueous extract of Strawberry fruit and l-Ascorbic acid. **Polyhedron**, v. 180, p. 114425, abr. 2020.

JAWED, A.; SAXENA, V.; PANDEY, L. M. Engineered nanomaterials and their surface functionalization for the removal of heavy metals: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, 2020.

JAYARAMBABU, Naradala; ALLAM, Akshaykrath; RAO, Tumu Venkatappa, RAO, Kalagadda Venkateswara. Green synthesis of Cu nanoparticles using Curcuma longa extract and their application in antimicrobial activity. **Materials Letters**, v. 259, p. 126813, 2020.

JODA, N. Naseri; RASHCHI, F.. Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps. **Separation And Purification Technology**, v. 92, p. 36-42, 2012.

KWOK, Kevin W. H.; DONG, Wu; MARINAKOS, Stella M.; LIU, Jie; CHILKOTI, Ashutosh; WIESNER, Mark R.; CHERNICK, Melissa; HINTON, David E.. Silver nanoparticle toxicity is related to coating materials and disruption of sodium concentration regulation. **Nanotoxicology**, v. 10, n. 9, p. 1306-1317, 15. 2016

LUZ, Adão Benvindo da; SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina Alves. **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

MARTINS, Thamiris Auxiliadora Martins; BOTELHO JUNIOR, Amilton Barbosa; MORAES, Viviane Tavares de; ESPINOSA, Denise Croce Romano. Study of pH Influence in the Synthesis of Copper Nanoparticles Using Ascorbic Acid as Reducing and Stabilizing Agent. Tms 2020 **149Th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings**, p. 1547-1557, 2020.

MARIADOSS, Arokia Vijaya Anand; SARAVANAKUMAR, Kandasamy; SATHIYASEELAN, Anbazhagan; VENKATACHALAM, Karthikkumar; WANG, Myeong-Hyeon. Folic acid functionalized starch encapsulated green synthesized copper oxide nanoparticles for targeted drug delivery in breast cancer therapy. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 2073-2084, dez. 2020.

MORAES, Viviane Tavares de. **Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impresso de celulares obsoletos**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011

NAKAHARA, H. Types of printed wiring boards. Em: CF Coombs Jr. 1ª Ed. **Printed Circuits Handbook**, MC Graw-Hill, 1615 p. 2008.

NASCIMENTO, M. A. et al. Synthesis of polymetallic nanoparticles from printed circuit board waste and application in textile dye remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5580–5586, 2018.

capped water soluble copper nanoparticles. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 201-202, p. 244-249, jan. 2012.

PAREEK, V.; BHARGAVA, A.; GUPTA, R.; JAIN, N.; PANWAR, J. Synthesis and applications of noble metal nanoparticles: a review. **Advanced Science, Engineering and Medicine**, v. 9, n. 7, p. 527-544, 2017.

PATIL, Rashmi Anoop; RAMAKRISHNA, Seeram. A comprehensive analysis of e-waste legislation worldwide. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 27, n. 13, p. 14412-14431, 2020.

PACHECO, G.J., **Gerenciamento de Resíduos Eletro-Eletrônicos: Uma Proposta para Resíduos de Equipamentos de Informática no Município do Rio de Janeiro**. Pontifícia Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (RJ). 153 p., 2013.

PAREEK, V.; BHARGAVA, A.; GUPTA, R.; JAIN, N.; PANWAR, J. Synthesis and applications of noble metal nanoparticles: a review. **Advanced Science, Engineering and Medicine**, v. 9, n. 7, p. 527-544, 2017.

POURBAIX, M., **Atlas d'Équilibres Electrochimiques à 25 °C**, Gauthier-Villars Paris, 1963.

RIBEIRO, Pedro Paulo Medeiros., **Concentração de metais contidos em placas de circuito impresso de computadores descartados**. Projeto de Graduação (Engenharia Metalúrgica) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SANTANILLA Murcia, Adriana Johanny. **Recuperação de níquel a partir do licor de lixiviação de placas de circuito impresso de telefones celulares**. Universidade de São Paulo, 2012.

SARWAR, Nasir; HUMAYOUN, Usama Bin; KUMAR, Mohit; ZAIDI, Syed Farrukh Alam; YOO, Jung Hyeon; ALI, Nawaz; JEONG, Dong In; LEE, Jung Heon; YOON, Dae Ho. Citric acid mediated green synthesis of copper nanoparticles using cinnamon bark extract and its multifaceted applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 292, p. 125974, abr. 2022.

SREEJU., N.; RUFUS, A.; PHILIP, D. Microwave-assisted rapid synthesis of copper nanoparticles with exceptional stability and their multifaceted applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 1008–1021, 2016.

SOUZA, R. et al. CHOU, Y. H. et al. Recovery of Cu(II) by chemical reduction using sodium dithionite: Effect of pH and ligands. **Water Science and Technology**, v. 72, n. 11, p. 2089–2094, 2015.

SUPANCHAIYAMAT, Nontipa; HUNT, Andrew J.. Conservation of Critical Elements of the Periodic Table. **Chemsuschem**, v. 12, n. 2, p. 397-403, 2 jan. 2019

VALODKAR, Mayur; RATHORE, Puran Singh; JADEJA, Ravirajsinh N.; THOUNAOJAM, Menaka; DEVKAR, Ranjitsinh V.; THAKORE, Sonal. Cytotoxicity evaluation and antimicrobial studies of starch

VEIT, Hugo M.; PEREIRA, Carolina C. de; BERNARDES, Andréa M.. Using mechanical processing in recycling printed wiring boards. **JOM - The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**, v. 54, n. 6, p. 45-47, jun. 2002.

WARIS, A. et al. A comprehensive review of green synthesis of copper oxide nanoparticles and their diverse biomedical applications. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 123, n. December 2020, p. 108369, 2022.

WU, Jiang; LI, Jia; XU, Zhenming. Electrostatic Separation for Recovering Metals and Nonmetals from Waste Printed Circuit Board: problems and improvements. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 14, p. 5272-5276, jul. 2008.

XIONG, Jing; WANG, Ye; XUE, Qunji; WU, Xuedong. Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using l-ascorbic acid. **Green Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 900, 2011.

YAMANE, Luciana Harue. **Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biohidrometalúrgico**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

YOUSEF, S. et al. A strategy for synthesis of copper nanoparticles from recovered metal of waste printed circuit boards. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p. 653–664, 2018.

ZAIN, N. Mat; STAPLEY, A.G.F.; SHAMA, G.. Green synthesis of silver and copper nanoparticles using ascorbic acid and chitosan for antimicrobial applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 195-202, nov. 2014.

ZIELONKA, A.; KLIMEK-OCHAB, M. Fungal synthesis of size-defined nanoparticles. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 4, 2017.

ZIGLIO, L.A., **A convenção de Basiléia e o destino dos resíduos industrial no Brasil**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 140 p., 2005

ZHU, X. nan et al. Advanced utilization of copper in waste printed circuit boards: Synthesis of nano-copper assisted by physical enrichment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, n. Jun., p. 123294, 2022.