MARIANA ALVES DE CARVALHO

Estudo da síntese de nanopartículas de prata para aplicação na reciclagem de
placas de memória de computadores obsoletos

São Paulo

2019

MARIANA ALVES DE CARVALHO

Estudo da síntese de nanopartículas de prata para aplicação na reciclagem de placas de memória de computadores obsoletos

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Denise Crocce Romano Espinosa

Co-orientador: Dr. Lidianne Maria de Andrade

São Paulo

2019

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

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 09 de agosto de 2019

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Carvalho, Mariana Alves de

Estudo da síntese de nanopartículas de prata para aplicação na reciclagem de placas de memória de computadores obsoletos / M. A. Carvalho -- versão corr. -- São Paulo, 2019.

84 p.

— Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Reciclagem 2. Placa de Circuito Impresso 3. Nanopartículas de Prata
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

Aos meus pais, meu irmão e meu amor.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Edmar e Ivone, e ao meu irmão Lucas, pelo amor incondicional que me carregou até aqui, por toda confiança e apoio, por tudo que fizeram por mim, nunca terei palavras o suficiente para agradecer. Esta conquista também é de vocês.

Ao Lenin, que foi e é meu alicerce, que teve paciência de sobra e acreditou em mim quando nem eu mesma acreditei e me fez descobrir meu melhor lado. Eu não estaria escrevendo estas linhas se não fosse por você. Obrigada por ser minha paz.

Agradeço à minha orientadora Prof. Denise Croce Romano Espinosa pela oportunidade de ser orientada e compartilhar de sua experiência, pela confiança depositada e trocas positivas.

À minha co-orientadora Dra. Lidiane Maria de Andrade por tanta generosidade e humildade, por ter me ensinado muito mais do que fazer ciência e por ter acreditado no meu potencial, sempre serei grata por toda compreensão e ensinamentos.

Ao Prof. Jorge Alberto Soares Tenório pela oportunidade concedida e pelos ensinamentos dados das diferentes maneiras, mas sempre bem aproveitados.

Ao Prof. Thiago Olitta Basso, pela concessão do Espectrofotômetro UV-VIS que foi imprescindível para o desenvolvimento deste trabalho.

À Ana Carolina Fadel Dalsin, por toda ajuda técnica e trocas de experiências que me engrandeceram enquanto cientista e como pessoa, você foi por muitas vezes um sopro de clareza e paz em meio a um turbilhão de emoções.

Ao meu parceiro MSc. Pedro Forastieri de Almeida Prado por todas as trocas e discussões sempre esclarecedoras e por tanta parceria.

À Prof. Giselle Patrícia Sancinetti por ter me apresentado o mundo da ciência da maneira mais humana e apaixonada, mesmo após alguns anos, isto me serviu de força para continuar e acreditar no propósito daquilo que se faz com verdade.

A todos os parceiros do Larex, Amzy, Bia, Caio, Jorge, Ju, Kayo, Kris e Thamiris, pelo companheirismo do dia-a-dia.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de mestrado.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

“Follow the yellow brick road.”

- Baum, L.F. The Wonderful Wizard of Oz (1900)

RESUMO

O uso de equipamentos eletroeletrônicos (EEE) tem se tornado tão inerente aos hábitos cotidianos que a demanda por novas tecnologias aumentou, impulsionando o desenvolvimento tecnológico. Assim, houve um aumento em sua rotatividade pela redução do tempo de vida útil, com a chamada obsolescência programada. Esta combinação resulta no aumento da geração de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, os chamados REEE, devido ao descarte após seu ciclo de vida. Os REEE apresentam composição heterogênea em termos de materiais, e podem representar um problema ambiental se forem descartados na natureza, entrando em contato com o solo e corpos hídricos. As placas de circuito impresso (PCIs) estão presentes na maioria dos REEE e apresentam uma ampla gama de metais em sua composição, o que justifica a motivação por aliar interesses ambiental e econômico com sua reciclagem. A prata está presente nas soldas das PCIs *lead free* e pode ser recuperada por meio da combinação de processamento físico e hidrometalúrgico. Após a purificação, o metal pode ser utilizado como precursor na síntese de nanopartículas de prata, que apresentam potencial para aplicação em diversos setores da indústria, justificando seu valor agregado. Neste trabalho, foi estudada a composição de placas de memória de computadores obsoletos por meio de um processamento físico de cominuição e quarteamento, seguido da caracterização física e química por meio de análise granulométrica, análise em estereoscópio, digestão em água régia e ácido nítrico, ensaio de perda ao fogo e análise em MEV/EDS e ICP-OES. Da fração metálica, 0,045% corresponde à prata, cuja recuperação foi estudada. Para isto, foi realizada uma lixiviação ácida em meio oxidante com H_2SO_4 2M como agente lixiviante e em 95°C em duas relações sólido-líquido (1:10 e 1:20) e tempos (8 e 12h), de forma que foi possível alcançar 97,3% de extração da prata com relação sólido-líquido de 1:10 em 12h. Paralelamente, o estudo da síntese de nanopartículas de prata pelo método de Turkevich utilizando dois precursores, AgNO_3 e AgCl , foi conduzido, variando as proporções molares entre o precursor e o redutor em 1:0,25, 1:1, 1:1,3673, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5, para avaliar as características das nanopartículas e sua estabilidade ao longo do tempo. Na síntese com AgNO_3 como precursor sugere-se que as melhores condições combinadas foram referentes à proporção de 1:2. Na síntese com AgCl como precursor, embora nas melhores condições estudadas (proporção molar de 1:5) o resultado em termos de estabilidade, dispersividade e diâmetro médio tenham sido melhores se comparados aos ensaios utilizando AgNO_3 como precursor, houve a precipitação de prata micrométrica que era indesejada.

Palavras-chave: REEE. Placas de circuito impresso. Hidrometalurgia. Nanopartículas de prata.

ABSTRACT

The use of electrical and electronic equipments (EEE) has become so inherent in daily habits that the demand for new technologies increased, boosting technological development. Thus, there was an arising on EEE's turnover because of the reduction of the useful time, with the so-called planned obsolescence. This combination results on the increase of the generation of waste electrical and electronic equipments (WEEE) due to discard after the life cycle. WEEEs have heterogeneous composition and may represent an environmental issue if discarded on environment, coming into contact with soil and water bodies. Printed Circuit Boards (PCBs) are present in most WEEE and present a lot of metals in their composition, which justifies the motivation on combine environmental and economic interests with recycling. Silver is present on the weld of lead free PCBs and can be recovered through the combination of physical and hydrometallurgical processing. After the recovery, the metal can be used as precursor on the synthesis of silver nanoparticles, which present potential of application in many industry fields. In this work, the composition of memory boards from obsolete computers was studied through physical processing of comminution and quartering, followed by physical and chemical characterization through granulometric analysis, stereoscope analysis, aqua regia and nitric acid digestion, fire loss test and SEM/EDS and ICP-OES analysis. Of the metallic fraction, 0.045% corresponds to silver, whose recovery was studied. For the recovery, it was performed an acid leaching in oxidant media with H_2SO_4 2M as leaching agent in 95°C and using two solid-liquid ratios (1:10 and 1:20) and times (8 and 12h), and it was possible to reach 97.3% of silver extraction in 12h for solid-liquid ratio of 1:20. In parallel, it was performed the study of the synthesis of silver nanoparticles by Turkevich method using two precursors, AgNO_3 e AgCl , with the variation of molar ratios of the precursor and the reductant in 1:0,25, 1:1, 1:1,3673, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5, aiming the evaluation of nanoparticles characteristics and stability through the time. In the synthesis with AgNO_3 as precursor, the combined results suggest the proportion of 1:2 as the best synthesis condition. In the synthesis with AgCl as precursor, even in the best studied conditions (molar ratio 1:5) the results in terms of stability, dispersity and medium diameter was best then obtained using AgNO_3 as precursor in same conditions, there was undesirable micrometric silver precipitation.

Keywords: WEEE. Printed circuit boards. Hydrometallurgy. Silver nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação gráfica do valor de FWHM em um pico [50].....	14
Figura 2 - Relação entre o FWHM e a dispersividade da solução coloidal [51].....	14
Figura 3 - Fluxograma da Etapa I do presente trabalho	17
Figura 4 - Representação do esquema da montagem do aparato para síntese das AgNPs	23
Figura 5 - Modelo da placa de memória lead free (destaque em vermelho) utilizada no presente trabalho e o ponto de corte para amostragem (em destaque amarelo).....	26
Figura 6 - Micrografias obtidas em microscópio estereoscópio com escala de aproximação para o ponto que indica a solda na Placa de Memória (destaque em vermelho)	26
Figura 7 – Imagem de elétrons retroespalhados da placa de memória obtida por MEV/EDS referente ao ponto destacado na primeira amostragem.....	27
Figura 8 - Micrografia obtida por estereoscópio com localização do segundo ponto de amostragem (destaque em vermelho) da placa de memória	28
Figura 9 - Imagem de elétrons retroespalhados da placa de memória obtida por MEV/EDS referente ao ponto destacado na segunda amostragem	29
Figura 10 - Distribuição granulométrica da placa de memória moída.....	31
Figura 11 - Imagem de elétrons retroespalhados da placa de memória obtida por MEV/EDS indicando a presença da fibra de vidro e da resina na fração granulométrica de 10 mesh.....	32
Figura 12 - Imagem de elétrons retroespalhados da placa de memória obtida por MEV/EDS indicando a presença do silício na fração granulométrica de 18 mesh	33
Figura 13 - Imagem de elétrons retroespalhados da placa de memória obtida por MEV/EDS indicando a presença do ouro na fração granulométrica de 60 mesh	34
Figura 14 - Imagem de elétrons retroespalhados da placa de memória obtida por MEV/EDS indicando a presença de níquel na fração granulométrica de 60 mesh ...	34
Figura 15 - Imagem de elétrons retroespalhados da placa de memória obtida por MEV/EDS indicando a presença de estanho e prata na fração granulométrica de 120 mesh.....	35
Figura 16 - Composição da placa de memória em termos de tipo de material constituinte	38

Figura 17 - Ensaio A: Evolução ao longo do tempo da lixiviação em meio oxidante da prata com razão S/L = 1:10 e tempo de 8 horas	39
Figura 18 - Ensaio B: Evolução ao longo do tempo da lixiviação em meio oxidante da prata com razão S/L = 1:20 e tempo de 8 horas	40
Figura 19 - Ensaio C: Evolução ao longo do tempo da lixiviação em meio oxidante da prata com razão S/L = 1:20 e tempo de 12 horas	41
Figura 20 - Diagrama de E/pH para um sistema Ag-H ₂ O e 25°C	42
Figura 21 - Diagrama de especiação da prata com valor de potencial fixo em 0,718 V. A região destacada (em amarelo) refere-se à faixa de pH em que o ensaio ocorreu	43
Figura 22 - Diagrama de E/pH para um sistema Al-H ₂ O à 25°C (A) e diagrama de especiação para espécies de Alumínio em E=0,718 V (B). Os destaques (em amarelo) mostram a faixa de operação dos ensaios de lixiviação	44
Figura 23 - Diagrama de E/pH para um sistema Cu-H ₂ O a 25°C (A) e diagrama de especiação para espécies de Cobre em E=0,718 V (B). Os destaques (em amarelo) mostram a faixa de operação dos ensaios de lixiviação	44
Figura 24 - Diagrama de E/pH para um sistema Fe-H ₂ O a 25°C (A) e diagrama de especiação para espécies de Ferro em E=0,718 V (B). Os destaques (em amarelo) mostram a faixa de operação dos ensaios de lixiviação	45
Figura 25 - Diagrama de E/pH para um sistema Ni-H ₂ O a 25°C (A) e diagrama de especiação para espécies de Níquel em E=0,718 V (B). Os destaques (em amarelo) mostram a faixa de operação dos ensaios de lixiviação	46
Figura 26 - Diagrama de E/pH para um sistema Sn-H ₂ O a 25°C (A) e diagrama de especiação para espécies de Estanho em E=0,718 V (B). Os destaques (em amarelo) mostram a faixa de operação dos ensaios de lixiviação	46
Figura 27 - Diagrama de E/pH para um sistema Zn-H ₂ O a 25°C (A) e diagrama de especiação para espécies de Zinco em E=0,718 V (B). Os destaques (em amarelo) mostram a faixa de operação dos ensaios de lixiviação	47
Figura 28 - Formação de precipitado pela adição de NaCl ao liquor de lixiviação ácida das placas de memória. Comparação entre o liquor transparente sem adição do sal (A) e após a adição com aspecto turvo (B)	48
Figura 29 - Membrana contendo material precipitado após filtração	49
Figura 30 - Imagem de elétrons retroespalhados do precipitado do liquor de lixiviação obtida por MEV/EDS mostrando a presença de prata e cloro na composição	49

Figura 31 - Registro fotográfico do ensaio N1, síntese de AgNPs utilizando AgNO_3 como precursor	51
Figura 32 - Registro fotográfico do ensaio N6, síntese de AgNPs utilizando AgNO_3 como precursor	51
Figura 33 - Solução de AgNPs sintetizada com AgNO_3 como precursor em tempo superior a 30 minutos	53
Figura 34 - Espectros UV-VIS das AgNPs sintetizadas no ensaio N1, ao longo do ensaio de síntese	54
Figura 35 - Espectros UV-VIS dos ensaios N2, N3, N4, N5, N6 e N7, respectivamente A, B, C, D, E e F, de síntese de AgNPs utilizando AgNO_3 como precursor, ao longo do ensaio de síntese conforme as coletas realizadas b, c, d e e.	55
Figura 36 - Espectro UV-VIS do ensaio N1 de síntese de AgNPs utilizando AgNO_3 como precursor, após 1 semana	59
Figura 37 - Espectros UV-VIS dos ensaios N2, N3, N4, N5, N6 e N7, respectivamente A, B, C, D, E e F, de síntese de AgNPs utilizando AgNO_3 como precursor, ao longo de 1, 2, 3 e 4 semanas.	60
Figura 38 - Registro fotográfico do ensaio C1, síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor	64
Figura 39 - Registro fotográfico do ensaio C2, síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor	64
Figura 40 - Espectros UV-VIS dos ensaios C1 e C2 de síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor, durante o ensaio (A e B) e ao longo de 1, 2, 3 e 4 semanas (C e D).....	65
Figura 41 - Comparativo de valores de absorbância máxima obtidos nos ensaios de AgNPs utilizando AgNO_3 e AgCl como precursor, ao longo do tempo	67
Figura 42 - Comparativo de valores de diâmetro médio calculado nos ensaios de AgNPs utilizando AgNO_3 e AgCl como precursor, ao longo do tempo	68
Figura 43 - Comparativo de valores de FWHM calculado nos ensaios de AgNPs utilizando AgNO_3 e AgCl como precursor, ao longo do tempo	69
Figura 44 - Identificação do precipitado formado durante o ensaio de síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor, nos ensaios C1 (A) e C2 (B)	70
Figura 45 - Diagrama de especiação para o sistema de síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor.....	70

Figura 46 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV/EDS do precipitado obtido no ensaio C1, aproximação de 4100x	71
Figura 47 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV/EDS do precipitado obtido no ensaio C2, aproximação de 7600x	72
Figura 48 - Formação de precipitado na amostra filtrada de AgNPs do ensaio C2, após algumas horas de repouso	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Categorias de equipamentos eletroeletrônicos [5]	4
Tabela 2 - Parâmetros adotados para ensaios de digestão e lixiviação ácida na caracterização das placas de memória	19
Tabela 3 - Parâmetros adotados para os ensaios de lixiviação ácida das placas de memória	21
Tabela 4 - Especificação dos volumes de citrato de sódio utilizados com base na proporção molar adotada para cada ensaio de síntese de AgNPs com AgNO ₃ como precursor	23
Tabela 5 - Especificação da amostragem dos ensaios de síntese de AgNPs com AgCl como precursor	25
Tabela 6 - Composição da fração metálica das placas de memória	36
Tabela 7 - Porcentagem de extração de metais nos ensaios de lixiviação ácida em meio oxidante	38
Tabela 8 - Valores de pH e potencial medidos imediatamente após os ensaios de lixiviação ácida	41
Tabela 9 - Especificação da amostragem dos ensaios de síntese de AgNPs com AgNO ₃ como precursor	50
Tabela 10 - Tempos de reação para cada amostragem realizada nos ensaios de síntese de AgNPs utilizando AgNO ₃ como precursor	52
Tabela 11 - Valores de pH e potencial medidos no início e final dos ensaios de síntese de AgNPs com AgNO ₃ como precursor	53
Tabela 12 - Relação entre os diâmetros médios de AgNPs e os picos obtidos por espectrofotometria UV-VIS [80]	56
Tabela 13 - Valores obtidos e calculados de máxima absorbância, diâmetro médio e FWHM ao longo do ensaio imediato, para síntese de AgNPs utilizando AgNO ₃ como precursor	57
Tabela 14 - Valores obtidos e calculados de máxima absorbância, diâmetro médio e FWHM ao longo do tempo, para síntese de AgNPs utilizando AgNO ₃ como precursor	61
Tabela 15 - Tempos de reação para cada momento dos ensaios de síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor metálico	63

Tabela 16 - Valores de pH e potencial medidos no início e final dos ensaios de síntese de AgNPs com AgCl como precursor	63
Tabela 17 - Valores obtidos e calculados de máxima absorvância, diâmetro médio e FWHM ao longo do tempo, para síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor	66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1. Equipamentos eletroeletrônicos (EEE)	4
3.2. Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE)	4
3.2.1. Placas de circuito impresso (PCI)	6
3.2.2. Legislação	6
3.2.3. Reciclagem	8
3.2.4. Processos hidrometalúrgicos	8
3.3. Nanociência e nanopartículas	10
3.3.1. Métodos de síntese	11
3.3.2. Métodos de caracterização	12
3.3.2.1. Microscopia eletrônica	12
3.3.2.2. Espectrofotometria UV-VIS	13
3.3.3. Nanopartículas de prata	14
3.3.3.1. Síntese de AgNPs utilizando citrato de sódio como agente redutor	15
4. MATERIAIS E MÉTODOS	16
4.1. ETAPA I	16
4.1.1. Processamento Físico	17
4.1.2. Análise granulométrica	18
4.1.3. Caracterização química	19
4.1.4. Ensaio de perda ao fogo	20
4.1.5. Lixiviação ácida em meio oxidante	20
4.3. ETAPA II	22
4.3.1. Síntese de AgNPs utilizando AgNO_3 como precursor	22
4.3.2. Síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1. ETAPA I	25
5.1.1. Processamento Físico	25
5.1.2. Análise granulométrica	30
5.1.3. Caracterização química por ICP-OES	36
5.1.4. Ensaio de perda ao fogo	37
5.1.5. Lixiviação ácida em meio oxidante	38

5.4. ETAPA II	50
5.4.1. Síntese de AgNPs utilizando AgNO ₃ como precursor metálico	50
5.4.2. Síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor metálico.....	62
6. CONCLUSÕES	74
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
7.1. Caracterização e processamento hidrometalúrgico das PCIs.....	75
7.2. Sínteses de AgNPs	75
8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1. INTRODUÇÃO

Tecnologias eletroeletrônicas estão cada vez mais presentes no dia-a-dia do homem, demandando que estejam em constante desenvolvimento para acompanhar o aumento das necessidades às quais se propõe a contribuir. A demanda por equipamentos eletroeletrônicos (EEE) impulsiona a inovação tecnológica, mas também leva à ocorrência de um ciclo de vida reduzido e elevado índice de obsolescência, tornando sua disposição final um desafio na gestão de resíduos urbanos, com a geração dos chamados REEE (resíduos de equipamentos eletroeletrônicos) [1,2]. Isso se deve ao aumento da geração de resíduos somado ao fato de que muitas vezes estes sejam dispostos no meio ambiente sem qualquer tipo de tratamento preliminar, tornando-os uma fonte poluidora e ameaça ambiental por possuírem composição complexa, contendo elementos de natureza tóxica à saúde humana e ao meio ambiente [3].

Dentre os REEE, as placas de circuito impresso (PCIs) destacam-se por possuírem uma ampla gama de metais em sua composição, dentre os quais, metais preciosos. A combinação da concentração de metais nas PCIs, muitas vezes maior do que dos minérios de origem, com o valor de mercado destes metais, justificam o interesse pela reciclagem destes resíduos com foco em sua recuperação. A reciclagem pode ser feita utilizando processos físicos e químicos, por meio de rotas hidrometalúrgicas, pirometalúrgicas e biohidrometalúrgicas, de forma que cada uma possui suas vantagens e limitações, a depender do objetivo e de características do resíduo, daí a importância da caracterização das PCIs.

A prata está presente nas PCIs por sua aplicação nas soldas das mesmas, desde o advento das placas *lead free*, que passaram a ser adotadas para atender a exigências internacionais de regularização e comprometimento com as questões ambientais relacionadas à manufatura e ciclo de vida de resíduos eletroeletrônicos. Sua concentração, embora inferior à de demais metais como cobre, alumínio, ferro e níquel, ainda assim revela o potencial para recuperação e beneficiamento para reinserção na cadeia produtiva com maior valor agregado.

Uma das formas de recuperação da prata contida nas PCIs de forma a aumentar seu valor agregado é sob forma de nanopartículas. Para isto, as PCIs devem passar por um processamento hidrometalúrgico seguido de purificação para obtenção da prata em detrimento dos demais metais contidos, finalizando com seu uso na síntese

de nanopartículas. Nanopartículas de prata apresentam características singulares que permitem que seu uso seja difundido em diversas áreas da ciência, o que aumenta sua importância e seu valor econômico, enfatizando a motivação deste estudo.

O presente trabalho conduz o estudo da rota de recuperação da prata de placas de memória de computadores obsoletos, partindo de seu processamento físico, seguido por caracterização física e química e processamento hidrometalúrgico através da lixiviação ácida em meio oxidante. Paralelamente, realiza a síntese de nanopartículas de prata utilizando sais de prata como precursores e um agente redutor ambientalmente amigável, o citrato de sódio.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo estudar a síntese de nanopartículas de prata para aplicação na recuperação de prata a partir de placas de memória de computadores obsoletos. Para isto, serão realizados dois estudos paralelos relacionados ao processamento das PCs e à síntese de nanopartículas de prata, como segue:

- Realizar a caracterização física e química das placas de memória a fim de avaliar como seus materiais constituintes estão dispostos e combinados;
- Avaliar a influência da relação sólido-líquido e do tempo na etapa de lixiviação ácida em meio oxidante das placas com foco na recuperação da prata;
- Estudar a influência da proporção molar entre precursor e agente redutor na síntese de nanopartículas de prata utilizando AgNO_3 e AgCl como precursor em características morfológicas das nanopartículas, em sua concentração final e estabilidade.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Equipamentos eletroeletrônicos (EEE)

O uso de equipamentos eletrônicos (EEE) para aplicações práticas remonta ao início do século XX, com a invenção do diodo termiônico a vácuo pelo físico John Ambrose Fleming. Tal dispositivo permitiu dar continuidade prática aos estudos iniciados por Thomas Edison em 1882, e é considerado um marco na história no âmbito de dispositivos eletroeletrônicos [4].

Desde então, equipamentos eletroeletrônicos passaram a ser desenvolvidos para fazer parte do cotidiano da população com finalidades cada vez mais distintas ao longo do tempo. A depender de características e aplicações, os EEE podem ser divididos em diferentes categorias, como mostrado na Tabela 1 [5]:

Tabela 1 - Categorias de equipamentos eletroeletrônicos [5]

Categoria	Produtos inclusos
Linha branca	Eletrodomésticos de grande porte. Ex: refrigeradores e congeladores, fogões, lavadoras de roupa.
Linha marrom	Equipamentos de áudio e vídeo. Ex: monitores e televisores de tubo, plasma, LCD e LED, aparelhos de DVD e VHS.
Linha azul	Eletrodomésticos de pequeno porte e ferramentas. Ex: liquidificadores, ferros elétricos, secadores de cabelo, aspiradores de pó.
Linha verde	Equipamentos de informática e telefonia. Ex: computadores, acessórios de informática, tablets e telefones celulares.

3.2. Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE)

Ao longo do tempo os EEE tiveram seu desempenho melhorado no sentido de atender às necessidades do homem, de forma que dispositivos mais sofisticados que

promovem melhorias e diversificam o uso surgem constantemente com a proposta de melhorar a versão anterior. Esta demanda leva ao desenvolvimento da tecnologia, mas reduz o ciclo de vida dos equipamentos, elevando seu índice de obsolescência com poucos anos de uso, o que configura a chamada obsolescência programada. Assim, o volume de lixo eletrônico, os chamados resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), têm aumentado ao longo dos anos [1, 2].

Neste contexto, cresce a problemática do descarte dos REEE, devido à combinação do aumento do volume gerado e da utilização de componentes considerados tóxicos no processo de fabricação dos EEE, os quais podem contaminar o meio ambiente e prejudicar a saúde humana se descartados de maneira indiscriminada [3]. Em 2014 o Instituto de Defesa do Consumidor (IDEC) e o Instituto de Pesquisa Market Analysis realizaram pesquisas relacionadas a esta temática, e apontaram que, em média, o tempo de vida útil de telefones celulares era de 3 anos, visto que após este período começavam a apresentar defeitos em decorrência da obsolescência programada, fazendo com que este seja considerado o equipamento eletrônico com menor tempo de vida útil em comparação a outros eletroeletrônicos. Ainda segundo a pesquisa, neste mesmo período, 29% dos computadores são substituídos neste período [6].

A composição dos REEE é heterogênea, sendo composta por materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos. Dentre os metais, podem ser citados cobre, ferro, alumínio, zinco, chumbo, arsênio, cádmio e cromo, muitos dos quais, podem ser nocivos seres vivos. No âmbito ambiental, podem comprometer o solo, corpos hídricos, lençóis subterrâneos e até mesmo afetar a cadeia biológica dos seres vivos, visto que podem ser biocumulativos [3, 7].

Anualmente, estima-se que sejam gerados entre 20 e 50 milhões de toneladas de REEE, com uma fração metálica de cerca 40% em massa. Este volume de metais disposto todos os anos na natureza representa um problema, ainda mais pelo fato de este número vir crescendo de forma exponencial [1, 8]. Por outro lado, os REEE descartados apresentam potencial para a reciclagem devido à possibilidade de recuperação de metais presentes em sua composição tendo em vista que esses resíduos contêm maior teor de metais do que os minérios dos metais correspondentes, em sua maioria [1, 2, 9, 10]. Ainda, a presença de metais preciosos como ouro, platina, prata e paládio, aumenta o valor agregado deste resíduo. Além

disso, o uso de materiais reciclados significa uma redução de consumo energético, se comparado ao uso de materiais virgens [11, 12].

3.2.1. Placas de circuito impresso (PCI)

As placas de circuito impresso (PCIs) estão presentes em todos os componentes eletrônicos e são compostas de materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos, em proporções variadas. Normalmente, as frações cerâmica e polimérica variam entre 30-50% e 20-30%, respectivamente, e 30 a 40% das PCIs é composta de metais [1, 13, 14]. Na fração metálica, é possível encontrar uma ampla gama de metais, sendo alguns deles tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente. Dentre estes metais estão cobre, ferro, alumínio, estanho, zinco, ouro, prata e metais potencialmente tóxicos como cádmio, chumbo, mercúrio e cromo [3, 10, 15, 16].

Os metais preciosos – como ouro, prata e paládio – compõem uma fração bastante inferior quando comparados ao restante dos metais presentes na placa pois, se somados, representam menos de 0,5% em massa do total da placa. Porém, sua recuperação ainda assim é atrativa dado seu elevado valor de venda no mercado internacional, de forma que este valor representa até 80% do valor intrínseco da placa [11, 12].

3.2.2. Legislação

A União Europeia (UE) foi a pioneira a lidar com a problemática dos equipamentos eletroeletrônicos, e em 1970 sancionou políticas direcionadas à produção e ao tratamento dos resíduos. Consequentemente, países como Japão, China e Estados Unidos adotaram medidas similares às da EU [17]. Mais tarde, em 1989, a Convenção de Basileia estabeleceu um tratado internacional com 166 países signatários que tinha como objetivo a redução da geração de resíduos perigosos e também visava evitar o tráfico ilícito destes resíduos entre países, uma prática que havia se tornado comum [18].

Em 27 de janeiro de 2003, a Parlamento Europeu aprovou a Diretriz Europeia WEEE, relativa aos resíduos de eletroeletrônicos. Entrando em vigor em 13 de agosto de 2005, seu intuito era reduzir a geração dos REEE e definir responsabilidades em seu gerenciamento desde o processo de fabricação até a disposição final,

incentivando sua reciclagem [19]. Na mesma data foi aprovada a Diretriz Europeia RoHS (*Restriction on the use of Hazardous Substances*), que complementava o caráter da direttriz WEEE e tinha foco voltado à saúde humana e ao meio ambiente. Tal direttriz entrou em vigor a partir de 1 de julho de 2006, e, a partir daí, era proibida a circulação no mercado de componentes eletroeletrônicos cujo processo de fabricação fazia uso de substâncias consideradas potencialmente nocivas. Dentre estas substâncias, estão presentes metais como mercúrio, cádmio, cromo hexavalente, e o chumbo [20, 21].

Como resultado das diretrizes, surge uma nova preocupação a respeito dos REEE, no sentido de ciclo de vida e composição. A partir do momento que ambas diretrizes entraram em vigor e foram difundidas, houve a necessidade de modificar o processo de fabricação das PCIs a fim de substituir os componentes proibidos sem que houvesse perdas de características e propriedades. Como exemplo, a solda, cuja composição era formada por chumbo juntamente com o estanho, foram substituídas pela prata que despontou como alternativa a ser utilizada nas ligas das soldas, inserindo no mercado as chamadas placas *lead free*, ou seja, isentas de chumbo [21, 22].

No Brasil, a Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010 instituiu a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS). Tal decreto consistiu em princípios, metas e ações desenvolvidas pelo Governo Federal em ações próprias ou por meio de cooperação com os Estados, Distrito Federal, municípios ou entidades particulares no que diz respeito ao gerenciamento de resíduos sólidos [23].

Com o intuito de complementar as políticas ambientais, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) estabelece normas neste sentido. A Resolução CONAMA nº 401/2008, faz considerações a respeito da necessidade de estudos para a substituição das substâncias tóxicas, ou ao menos redução do teor, e expressa preocupação a respeito do descarte de pilhas e baterias. A Resolução do Conama nº 357 de 17 de março de 2015 (alterada pela Resolução no 430 de 13 de maio de 2011) classifica os tipos de corpos hídricos e dispõe de parâmetros para o lançamento de efluentes nos mesmos, de forma a garantir que sejam mantidos os padrões para seu uso de acordo com a classificação pretendida. Nela, há padrões e limites estabelecidos para características físico-químicas e concentrações máximas de inorgânicos em corpos hídricos, incluindo metais que podem ser encontrados nas PCIs [24, 25, 26].

3.2.3. Reciclagem

O uso de metodologias científicas para reciclagem de PCIs objetiva que, ao fim do ciclo de vida, seja possível não somente tratar tais resíduos, mas também recuperar os metais ali presentes. Isso torna o estudo acerca da reciclagem de PCIs bastante atrativo nos âmbitos sustentável e econômico, uma vez que impede sua disposição na natureza – caracterizando um risco de contaminação em potencial – de forma concomitante com o retorno econômico [3].

A reciclagem de REEE visando à recuperação de metais pode utilizar processos físicos [27], hidrometalúrgicos [11, 15, 28], pirometalúrgicos [29] e biológicos [13], e melhorias constantes em tais processos pode torná-los futuramente aplicáveis em escalas maiores. Na prática, a aplicação da reciclagem em processos reais ainda ocorre em escalas menores ou por métodos bastante convencionais. Tais métodos promovem baixa recuperação de metais, gerando também uma grande quantidade de resíduos, além de negligenciarem o tratamento correto dos mesmos, aumentando a insalubridade do processo e a emissão de compostos poluentes [2].

3.2.4. Processos hidrometalúrgicos

A recuperação de metais de PCIs utilizando a hidrometalurgia remonta à década de 60 e é baseada na lixiviação dos componentes metálicos da placa, utilizando, na maioria das vezes, substâncias ácidas ou alcalinas sob condições específicas de temperatura, pressão, agitação e concentração. O liquor contendo os metais em meio aquoso é então submetido a um processo subsequente para a recuperação dos metais de interesse [10]. O processo seguinte consiste na aplicação de operações unitárias para a separação de cada metal ou de um grupo de metais [12].

O tipo de processamento físico pelo qual as placas passarão é importante, visto que pode auxiliar na etapa hidrometalúrgica. É comum que o processo de lixiviação seja precedido de uma etapa de redução de tamanho, como a cominuição, para promover a liberação dos materiais do interior da placa, aumentando a superfície de contato [1]. Todavia, a caracterização do resíduo é importante no sentido de conhecer os materiais presentes no resíduo e como eles estão dispostos, visto que alguns metais, principalmente os que estiverem presentes em menores concentrações frente

aos demais, podem ser perdidos nas etapas de processamento físico. É o que acontece com o ouro, por exemplo, que pode ser encontrado em quantidades muito inferiores a metais mais abundantes como cobre, alumínio e ferro, e não se encontra na forma de ligas, mas sim isolado na estrutura das placas.

Os trabalhos de Moraes (2011) e Caldas (2017) foram desenvolvidos dentro do mesmo grupo de pesquisa, e possuem diversos pontos de contato entre si e com o presente trabalho, fornecendo um pano de fundo e ferramentas importantes para o desenvolvimento deste. O primeiro trabalho fez um estudo aprofundado para buscar as melhores condições de processamento físico e hidrometalúrgico de PCs de celulares, buscando utilizar etapas de processamento físico para avaliar sua influência na liberação e concentração de metais, auxiliando na etapa posterior de recuperação deles. Na etapa seguinte, de processamento hidrometalúrgico, variáveis como pH, temperatura e tempo de processo foram variadas a fim de recuperar o cobre das placas. Utilizando uma sequência de processos físicos de hidrometalúrgicos, como a cominuição em moinho de martelos, seguida da lixiviação ácida com ácido sulfúrico, foi possível promover a recuperação de 99% do cobre presente nas placas, de maneira que o processo em meio oxidante possibilitou que isto ocorresse em 2 horas, metade do tempo do processo sem adição de um agente oxidante, no mesmo pH e temperatura. Ao estudar a importância do controle do potencial do meio da lixiviação, o estudo evidenciou a importância de mais este parâmetro no processamento hidrometalúrgico de placas de circuito impresso [61].

Caldas (2017) buscou estabelecer uma rota única, desde o processamento físico de placas de circuito impresso de computadores, até a obtenção da prata oriunda destes resíduos, na forma de nanopartículas para aplicações tecnológicas. Para isto, utilizou placas mãe e de memória de computadores, para conduzir um aprofundado estudo sobre sua composição, com foco na recuperação de prata. Para isto, estabeleceu diferentes rotas hidrometalúrgicas, que se diferenciavam no sentido de simplificar o número de etapas envolvidas para obter o máximo de recuperação de prata em cada. As relações sólido-líquido – ao final consideradas como relações metal/líquido para justificar os resultados diferentes para cada tipo de placa – foram variadas, bem como as sequências de etapas, e a concentração do agente lixiviante, tempo e temperatura, foram mantidos constantes em todas etapas equivalentes em cada rota. Há dois resultados a serem evidenciado neste trabalho: o primeiro é o fato

de que, para atingir 100% de extração de prata em ambas as placas, foi adotado o parâmetro de relação metais/líquido ao invés de sólido/líquido, uma vez havia mais sentido pensar somente na quantidade de metais que demandava ação do ácido disponível do que a massa da amostra total; o segundo resultado relevante é de que, utilizando a relação metais/líquido adequada oriunda de resultados do próprio trabalho, foi dispensado o uso de uma terceira etapa, de lixiviação em ácido nítrico, para que a recuperação da prata fosse promovida. Assim, utilizando uma rota de lixiviação ácida, seguida de lixiviação ácida em meio oxidante, atingiu-se 100% de recuperação da prata presente em ambas as placas. A prata recuperada pôde ser separada dos demais metais utilizando o processo de precipitação seletiva, e foi aplicada para posterior síntese de nanopartículas [63].

A importância em dispensar o uso de uma etapa na rota hidrometalúrgica para recuperação de metais está no fato de que o processamento hidrometalúrgico pode utilizar agentes lixivantes pouco amigáveis e alinhados com o apelo ambiental. Por isso, cada vez mais tem se buscado maneiras de partir do mesmo resíduo, e buscando o melhor resultado possível na recuperação de metais, para promover um processamento que seja ambientalmente amigável. Um estudo recente utilizou um coletor renovável, oriundo da saponificação de óleo de cozinha descartado após o uso, para recuperar o cobre presente em placas de circuito impresso, após liberação pelo processamento físico, em pH neutro. Como resultado, foi possível, em pH neutro, atingir recuperação de 47% do cobre uma vez que o metal pode estar presente nas placas na forma livre, além de combinado com outros metais e matéria orgânica, o que torna sua recuperação mais desafiadora. De qualquer forma, este estudo mostra que é possível pensar em processos que envolvam o reaproveitamento de mais de um tipo de resíduo para promover uma recuperação de metais sem que sejam necessárias condições extremas e reagentes tóxicos, de difícil manuseio [85].

3.3. Nanociência e nanopartículas

O termo 'nano' de nanômetro significa bilionésimo, ou seja, 10^{-9} de metro. Logo, a nanociência diz respeito à ciência das estruturas com dimensões da ordem de um bilionésimo do metro. Em decorrência de suas dimensões, as propriedades físicas e químicas dos nanomateriais diferenciam-se, mesmo com mesma composição, de materiais a nível atômico e em escalas maiores [30, 31].

Para aplicações na nanotecnologia, são utilizados materiais com até 100 nm de tamanho, com formatos variados, dentre eles partículas, tubos, redes e fibras. A depender de características morfológicas das nanopartículas, estas podem apresentar alterações nas propriedades e aplicações. Durante a síntese, o controle de tamanho e forma, além da escolha do uso do agente estabilizador correto, são fatores que influenciam em características físico-químicas das nanopartículas [32, 33]. As singularidades de suas propriedades fazem com que diferentes áreas, desde a indústria automotiva até de fármacos, possam fazer uso destes materiais. Fluidos com nanopartículas em suspensão apresentam melhores taxas de transferência convectiva de calor, o que pode melhorar o desempenho de componentes automotivos e eletrônicos e a eficiência de painéis fotovoltaicos, por exemplo [30, 31, 34].

Não obstante, ao mesmo tempo em que a combinação do tamanho reduzido com elevada área superficial das partículas promove melhorias em suas propriedades, também é a principal razão de sua instabilidade. Isto porque a interação entre estas partículas pode levar à sua aglomeração, que afeta diretamente suas propriedades em decorrência da redução da estabilidade e uniformidade. As principais interações que podem ocorrer numa solução de nanopartículas são oriundas de forças moleculares (forças de Van der Waals, forças de valência e forças de não valência como ligações de hidrogênio), forças eletrostáticas e forças magnéticas [30, 31, 34].

Para promover a estabilidade de nanopartículas, há dois mecanismos que podem ser utilizados: o mecanismo de repulsão estérica e o mecanismo de repulsão eletrostática. O primeiro promove a estabilidade de nanopartículas por meio do uso de compostos, como polímeros, que são adsorvidos na superfície da partícula, criando uma barreira física entre ela e as demais partículas. Por se tratar de um mecanismo físico, não sofre influência de demais eletrólitos ou do pH do meio. Já o mecanismo de repulsão eletrostática diz respeito ao acúmulo de cargas positivas ou negativas na superfície da partícula, fazendo com que haja uma repulsão eletrostática entre ela e as demais. Devido à presença de cargas, este mecanismo é influenciado pela presença de eletrólitos e pH [30, 31, 34].

3.3.1. Métodos de síntese

A síntese de nanopartículas pode ser realizada por duas rotas distintas: *Top-Down* e *Bottom-Up*, que se diferenciam no material de origem. No método *Top-Down*, o material precursor está em tamanho superior ao final. Para que seu tamanho seja reduzido até a escala nanométrica, é submetido a um processamento mecânico, como por moagem ou esmerilhamento. É comum que seja empregado para a produção de nanopartículas de metais e óxidos de metais. No método *Bottom-Up*, o material precursor está em tamanho inferior ao final, ou seja, as nanopartículas são formadas a partir de materiais mais simples como átomos e moléculas. Para que isso seja possível, podem ser utilizadas tecnologias como laser e sol-gel [30, 31, 34].

Dentre as metodologias *Bottom-Up* para obtenção de nanopartículas de prata, a mais difundida é a partir da redução química, devido à facilidade, baixo custo, facilidade no controle das características finais das partículas e possibilidade de obtenção de um grande volume de partículas. Neste método, utiliza-se um precursor metálico, que pode ser oriundo de um sal solúvel, em presença de um agente redutor, que irá promover a redução do íon do metal. O controle da distribuição de forma e tamanho das nanopartículas neste caso é feito de forma mais assertiva [35]. Na síntese de nanopartículas de prata utilizando a redução química, há uma ampla gama de substâncias que podem atuar como agentes redutores, que podem ter procedências e mecanismos diferentes de atuação [36]. Dentre os agentes redutores estão borohidreto de sódio [37], etilenoglicol [38, 39], citrato [40, 41], açúcares [42, 43], polímeros [33], algas [44] e extratos vegetais [45]. A crescente conscientização com questões ambientais tem levado a ciência a buscar métodos com este apelo. A chamada “síntese verde” faz uso de agentes redutores na síntese de AgNPs que atendem a esta demanda por serem ambientalmente amigáveis [36].

Além dos agentes redutores, muitas vezes há a necessidade de utilizar um agente estabilizante para impedir a aglomeração de nanopartículas, garantindo a integridade de suas características. Para este fim, é comum encontrar a aplicação de polímeros e moléculas orgânicas [46].

3.3.2. Métodos de caracterização

3.3.2.1. Microscopia eletrônica

Um microscópio eletrônico faz uso de um feixe de elétrons para gerar a imagem do material a ser analisado, de forma que permite alcançar escalas de magnificação muito maiores do que as alcançadas pelo microscópio óptico. Assim, por meio desta técnica é possível analisar a morfologia das nanopartículas em termos de forma e tamanho, além de sua estrutura e composição, que pode ser obtida quando utilizado em conjunto com técnicas de espectrometria, como o EDS (Espectrometria de Raio X por Energia Dispersiva). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) resulta em uma imagem tridimensional, porém pode não atingir resolução necessária para visualização de nanopartículas menores. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) faz uso de um feixe mais energético que permite realizar uma análise da estrutura cristalográfica das nanopartículas [34].

3.3.2.2. Espectrofotometria UV-VIS

Nanopartículas metálicas apresentam elétrons livres na superfície, que oscilam de forma coesa e localizada ao interagirem com o campo eletromagnético da luz incidente, alterando a absorção da luz pelo material. O efeito disto pode ser visto na região visível do espectro eletromagnético, por meio do fenômeno óptico denominado Ressonância de Plasmons de Superfície Localizada (LSPR). Assim, ao ser realizada uma varredura espectral na região do espectro UV-VIS, a amostra irá apresentar um pico de absorção em determinado comprimento de onda em decorrência deste fenômeno [48, 49]. A localização e forma do pico estão diretamente relacionadas com a morfologia e a concentração das nanopartículas, de forma que sua localização é característica para cada metal, dentro de um intervalo de tamanhos definido, e a altura do pico diz respeito à concentração de nanopartículas no meio [36].

Outra informação que pode ser obtida através dos espectros de UV-VIS diz respeito ao índice de monodispersividade das AgNPs sintetizadas que está relacionado com o abaulamento do pico. Assim, quanto menor a dispersividade das AgNPs em relação à distribuição de diâmetros médios, menor o abaulamento do pico obtido. Este abaulamento pode ser obtido pelo cálculo da largura à meia altura (FWHM), que mede a largura do pico na altura da metade do seu valor máximo, como pode ser visto na Figura 1 [50].

Figura 1 - Representação gráfica do valor de FWHM em um pico [50]

A Figura 2 mostra como a dispersividade das nanopartículas na solução podem ser inferidas pelo valor de FWHM [51].

Figura 2 - Relação entre o FWHM e a dispersividade da solução coloidal [51]

3.3.3. Nanopartículas de prata

O desenvolvimento de métodos para obtenção de nanopartículas de prata (AgNPs) tem se tornado atrativo devido ao seu potencial de aplicações. É possível encontrar aplicações de AgNPs em diversas áreas, atuando como catalisador [52], bactericida [53], sensor [54], além da aplicação na medicina e biomedicina, como em biodiagnósticos e rotulagem biológica [33, 55]. Isso se dá por uma combinação de características intrínsecas à prata e às dimensões diminutas das

partículas. Tais características podem ser ainda melhoradas e mais exploradas se houver o controle de tamanho e forma das partículas em sua obtenção, com baixa dispersão na distribuição do tamanho médio e forma bem definida, o que demanda um controle de parâmetros operacionais, que irá influenciar também na viabilidade do processo. Parâmetros como temperatura, concentrações e proporção molar entre os reagentes podem exercer influência direta no tamanho e morfologia das nanopartículas [36, 32, 56].

Em virtude de sua interação com seres vivos e ação bactericida, a liberação indiscriminada de AgNPs no meio ambiente pode ser prejudicial a organismos aquáticos, bactérias e fauna presentes em sinergismo com o local. Além disso, a oxidação das AgNPs na presença do oxigênio contido no meio faz com que haja a liberação de íons de prata (Ag^+), que pode interagir com a matéria orgânica e inorgânica do meio ambiente, de forma a levantar o questionamento sobre sua possível toxicidade [57].

3.3.3.1. Síntese de AgNPs utilizando citrato de sódio como agente redutor

O método de síntese de nanopartículas utilizando o citrato de sódio como agente redutor também é chamado de método de Turkevich, por ter sido primeiramente estudado por Turkevich e colaboradores em 1951 para a síntese de nanopartículas de ouro, adicionando citrato de sódio 1% a uma solução diluída de um sal precursor do metal em ebulição [58]. Sua difusão para a síntese de nanopartículas de prata se deu a partir de um trabalho de Lee e Meisel, em 1982 e, desde então, tem sido aplicado para este fim [59].

A redução da prata pelo citrato de sódio segue conforme a reação:

Neste método, o citrato atua não só como agente redutor, mas também como estabilizante, dispensando o uso de outro composto para este fim. Sua reação de redução tem uma cinética lenta e produz nanopartículas de tamanho intermediário, entre 50 e 100 nm, com comprimento de ressonância de plasmon induzido típica em torno de 420 nm. Em contrapartida, o citrato de sódio é um reagente que

ambientalmente amigável, ao contrário de agentes redutores mais potentes, como o borohidreto de sódio [36, 46, 60].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho está dividido em duas etapas predominantes, que se interligam por um processo intermediário como segue:

Etapa I: Processamento físico e hidrometalúrgico das PCIs: caracterização física e química das placas de memória, e lixiviação ácida para recuperação de metais;

Processo intermediário: Precipitação seletiva da prata oriunda do liquor de lixiviação ácida, para purificação e obtenção de AgCl como precursor para a síntese de nanopartículas de prata.

Etapa II: Estudo da síntese de nanopartículas de prata utilizando sais de prata como precursores.

4.1. ETAPA I

O fluxograma geral da Etapa I está representado abaixo, na Figura 3.

Figura 3 - Fluxograma da Etapa I do presente trabalho

Esta etapa tem por objetivo o estudo da composição das placas de memória *lead free* que serão utilizadas, e da recuperação de sua fração metálica, com foco na prata possivelmente contida na solda para avaliar o potencial de que ela seja utilizada na Etapa II como precursora para nanopartículas.

4.1.1. Processamento Físico

Foram utilizadas PCIs de Memória do tipo *lead free* de computadores obsoletos cedidas pelo Centro de Descarte e Reuso de Resíduos de Informática da Universidade

de São Paulo (Cedir-USP). As placas foram oriundas de diversos fabricantes e não foi possível identificar um intervalo de tempo nos anos de fabricação delas.

Para que fosse possível identificar a composição da solda e averiguar se corrobora com a identificação gráfica da Placa de Memória que indica ser um modelo *lead free* (sem chumbo), uma amostra de cerca de 1 cm² foi cortada na região da solda, utilizando um *Dremmel*, e embutida em resina a frio. A amostra embutida seguiu para preparação metalográfica na qual passava por uma série de lixas d'água (150, 220, 400, 600 e 1200) para ser analisada posteriormente por Microscópio Estereoscópio (Zeiss Stemi 2000-C) e Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS Phenom Pro X).

Cerca de 500 g de placas de memória seguiram para o processo de cominuição para redução de tamanho, aumento da área superficial e exposição das frações de materiais constituintes [61, 62]. Assim, as placas passaram por dois moinhos na sequência: primeiramente por um moinho de facas (RONE FA2305) com grelha de 9 mm, seguido de um moinho de martelos (Astecma MDM 18/18) com grelha de 2 mm. A escolha destes moinhos em sequência, e as aberturas das grelhas de cada um, foi feita com base nos trabalhos anteriores do grupo de pesquisa que estudaram esta etapa [61, 63].

As placas moídas foram, então, quarteadas em um quarteador tipo Johnes e divididas em frações de (20 ± 5) g de forma homogênea para análises posteriores.

4.1.2. Análise granulométrica

A principal finalidade da classificação granulométrica é possibilitar a visualização de como os materiais da amostra se distribuem nas diferentes faixas granulométricas, a fim de avaliar a possível concentração de metais de interesse a partir de uma determinada granulometria. Isto é importante porque esta etapa do processamento físico é relativamente simples e amplamente difundida, de forma que, caso haja resultados consideráveis neste sentido, pode ser utilizada para potencializar o beneficiamento do resíduo, possibilitando que resulte em produtos de maior valor agregado sem que seja necessário adotar processos químicos mais robustos.

Uma amostra quarteada de cerca de 20 g foi utilizada para a classificação granulométrica. Para isto, 8 peneiras foram utilizadas, nas seguintes aberturas por

polegada linear: 10, 18, 35, 60, 120, 200 e 400 Mesh (2000, 1000, 500, 250, 125, 75 e 38 μm).

As peneiras foram posicionadas em um agitador de peneiras vibratório (A Brozinox ABME 0800) por 15 minutos e cada fração foi pesada e reservada.

As frações retidas em cada peneira foram analisadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS Phenom Pro X) a fim de avaliar possíveis concentrações de metais em cada uma.

4.1.3. Caracterização química

Para identificar e quantificar os metais presentes na placa de memória, foram realizadas duas etapas: digestão e lixiviação em meio ácido. A metodologia aplicada foi baseada na utilizada por Caldas (2017). Para isto, uma amostra quarteada de cerca de 20 g foi submetida às estas etapas à pressão e temperatura ambientes, em capela e com agitação constante, conforme parâmetros (relação sólido/líquido e tempo) mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros adotados para ensaios de digestão e lixiviação ácida na caracterização das placas de memória

Etapa	Relação S/L	Tempo
Digestão em água régia	1:20	24h
Lixiviação em Ácido Nítrico 10M	1:20	2h

As condições descritas acima foram escolhidas por serem difundidas na literatura para a caracterização deste tipo de resíduo e terem sido testadas em um trabalho anterior do grupo de pesquisa [63]. O tempo de 24 horas utilizado na digestão em água régia, embora superior ao encontrado na maioria dos trabalhos que realiza este processo, foi utilizado pois ensaios anteriores e preliminares não foram bem sucedidos na extração dos metais nesta etapa, o que se espera, e uma alta concentração de metais – por exemplo cobre – foi obtida no liquor de lixiviação da lixiviação em ácido nítrico. Ao utilizar o tempo de 24 horas, a extração de alguns metais em ácido nítrico foi irrisória frente à extração após a digestão de água régia. Assim, a lixiviação em ácido nítrico, neste ensaio, teve como principal finalidade corroborar a eficiência da digestão em água régia no processo de caracterização química da amostra.

Após o ensaio de digestão em água régia, foi realizada a filtração a vácuo do material, em papel de filtro quantitativo de filtração rápida (porosidade 7,5 µm). Uma alíquota de 10 mL da fração líquida foi retirada para identificação e quantificação dos metais presentes por espectrometria de emissão óptica por acoplamento de plasma induzido (ICP-OES).

A fração sólida retida no papel de filtro foi lavada com água deionizada morna e secada por 24 h em capela à temperatura ambiente para evaporação dos gases remanescentes da água régia, seguida por secagem em estufa a 60°C por 24 h. Este processo de secagem em mais de uma etapa é importante para assegurar que toda água livre seja evaporada, assim como os gases remanescentes da água régia, que podem ser tóxicos e corrosivos e não devem seguir para as próximas etapas pois podem influenciar negativamente na eficiência das mesmas. Então, a amostra foi novamente pesada e submetida ao ensaio de lixiviação em ácido nítrico, cujo procedimento de filtragem, retirada de alíquota e lavagem se repetiu como ao fim do ensaio utilizando água régia.

4.1.4. Ensaio de perda ao fogo

O material sólido retido no papel de filtro após a lixiviação em ácido nítrico foi lavado com água deionizada morna, e seco em estufa a 60°C por 24 h. Então foi pesado, transferido para um cadinho de porcelana e levado à mufla para o ensaio de perda ao fogo. O ensaio foi realizado com rampa de aquecimento de 10°C/min até 800°C a qual foi mantida por 1 h, e o sistema foi desligado para resfriamento até a temperatura ambiente.

A amostra final foi pesada novamente de forma que a massa perdida foi atribuída ao material polimérico e a remanescente ao material cerâmico, já que a fração metálica foi dissolvida e separada na etapa de digestão em água régia e lixiviação em ácido nítrico.

4.1.5. Lixiviação ácida em meio oxidante

Os ensaios de lixiviação ácida foram feitos de acordo com metodologia adotada por Caldas (2017), através de uma única etapa em meio oxidante [63]. Como agente lixiviante utilizado foi o H₂SO₄ 2 M, e durante os ensaios, foram adicionados 15 mL de H₂O₂ (130 volumes) a cada 15 minutos para manter o caráter oxidante do meio. A

relação S/L e o tempo foram variados, a fim de avaliar sua influência na eficiência da extração de metais, como pode ser visto na Tabela 3. A relação S/L foi variada em 1:10 e 1:20 e o tempo variou entre 8 e 12 horas, sendo este último avaliado somente no ensaio com relação S/L de 1:20. As condições estabelecidas foram baseadas em ensaios preliminares iniciados em parceria com Caldas (2017) em seu trabalho, o que possibilitou que fossem aplicadas novamente no presente estudo. Assim, para ambos os ensaios, 100 g de amostra foram utilizados, e alíquotas foram retiradas a cada 1 hora para avaliar a cinética da lixiviação. Os parâmetros dos processos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros adotados para os ensaios de lixiviação ácida das placas de memória

Ensaio	A	B	C
Relação S/L	1:10	1:20	1:20
Tempo	8 horas	8 horas	12 horas
Temperatura	95°C		
Pressão	Atmosférica		

4.2. PROCESSO INTERMEDIÁRIO

4.2.1. Precipitação seletiva

Para a precipitação seletiva, foi utilizado o sal NaCl, visto que o íon cloreto na presença da prata forma o sal insolúvel AgCl, que pode ser separado dos demais por filtração.

O liquor resultante do ensaio de lixiviação C foi filtrado a vácuo utilizando membrana microporosa para a remoção de possíveis impurezas insolúveis no meio. Então, 0,05g de NaCl (100% de excesso em relação à quantidade teórica de prata presente na solução) foram adicionados ao licor, que adquiriu um aspecto turvo imediatamente. O liquor foi, então, filtrado novamente, em membrana microporosa com abertura de 0,75 µm, para a separação do precipitado.

A membrana foi lavada repetidas vezes com água deionizada, e seca em capela à temperatura ambiente por 24 horas para que os compostos voláteis remanescentes do ácido do liquor fossem volatilizados. Então, foi seca em estufa a 60°C por 24 horas, pesada em balança analítica e analisada em MEV-EDS para verificar sua composição.

4.3. ETAPA II

O estudo da síntese de AgNPs utilizando sais de prata como precursores metálicos foi realizado com base no trabalho de Lee e Meisel [59], que aprimoraram e aplicaram o método criado por Turkevich [58] para a síntese de AgNPs a partir de uma solução de AgNO_3 utilizando o citrato de sódio como agente redutor e estabilizante.

Inicialmente a síntese das AgNPs foi realizada utilizando dois sais precursores de Ag: AgNO_3 e AgCl . A síntese com o AgNO_3 foi utilizada por ser o sal utilizado no método original e por ser amplamente estudada na literatura, possibilitando que seja feito um estudo mais embasado a respeito das variáveis que influenciam no processo. Já a síntese com o AgCl foi estudada devido à possibilidade de se obter esse sal após a purificação do liquor oriundo da lixiviação ácida das PCIs [63]. Porém, neste estudo, foi utilizado o sal AgCl como precursor.

Para viabilizar os estudos e garantir que todos ensaios sejam feitos sob condições controladas, principalmente no que diz respeito aos reagentes utilizados, foram preparadas as seguintes soluções estoque:

- Citrato de sódio 1%: dissolução de 2,5 g de citrato de sódio em 250 mL de água Milli-Q, à temperatura ambiente e agitação constante, até dissolução completa do sal;
- Nitrato de Prata 5 mM: 0,8493 g de AgNO_3 em 1000 mL de água Milli-Q, à temperatura ambiente e agitação constante, até dissolução completa do sal. Nesta solução a prata está presente na forma de Ag^+ , íon solúvel;
- Cloreto de Prata 125 mM: 0,5374 g de AgCl em 30 mL de NH_4OH concentrado, à temperatura ambiente e agitação constante, por 15 minutos em lavadora ultrassônica a 25 kHz (Unique USC-750). Nesta solução a prata está presente na forma de diamin-prata, um complexo solúvel em condições controladas.

Todas soluções foram armazenadas em frasco âmbar, envoltos em papel alumínio e alocados dentro da geladeira durante o período de execução dos ensaios de síntese.

4.3.1. Síntese de AgNPs utilizando AgNO_3 como precursor

A representação do aparato experimental para o ensaio de síntese de AgNPs utilizando como precursor o AgNO_3 encontra-se na Figura 4.

Figura 4 - Representação do esquema da montagem do aparato para síntese das AgNPs

Em um erlenmeyer de 250 mL foram colocados 100 mL de água Milli-Q, e 25 mL da solução estoque de AgNO_3 , de forma que a concentração final de íons Ag^+ seja de 1 mM [36, 58]. A solução foi aquecida até ebulição utilizando uma chapa de aquecimento com agitação intensa (cerca de 1200 rpm) e constante, e os valores de pH e potencial redox foram medidos. O processo de oxirredução com citrato de sódio 1% foi realizada através da adição de 1 gota por segundo, sendo que a contagem do tempo foi iniciada a partir da primeira gota.

O volume de citrato de sódio adicionado variou de acordo com a proporção molar entre o citrato de sódio e o íon Ag^+ sendo que o valor de referência é de 1 mol de prata para 1,3673 mols de citrato de sódio, segundo o trabalho de Lee e Meisel [59]. A proporção de 0,25 mols de citrato para 1 mol de prata foi utilizada por se tratar da estequiometria apresentada na Eq. (1). As demais proporções foram adotadas a fim de avaliar seus efeitos com o aumento da quantidade de citrato. As denominações dos ensaios, suas respectivas proporções molares e, conseqüentemente, volumes de citrato de sódio utilizados nos ensaios encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Especificação dos volumes de citrato de sódio utilizados com base na proporção molar adotada para cada ensaio de síntese de AgNPs com AgNO_3 como precursor

Ensaio	nAg:nCit	Volume Citrato (mL)
N1	1:0,25	0,81

N2	1:1	3,23
N3	1:1,3673	4,41
N4	1:2	6,45
N5	1:3	9,68
N6	1:4	12,90
N7	1:5	16,13

Após a adição do citrato de sódio, a agitação e aquecimento foram mantidos constantes até que fosse observada uma mudança na coloração do líquido de transparente para amarelo pálido, indicando o início da formação de nanopartículas [64, 65]. Neste momento o erlenmeyer foi retirado do aquecimento e transferido para uma chapa fria mantendo a agitação.

Durante os ensaios, foram coletadas amostras de acordo com as mudanças físicas observadas e etapas realizadas. As alíquotas, armazenadas em frascos âmbar envoltos com papel alumínio, e em repouso foram analisadas imediatamente após o ensaio utilizando um espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu UV-2600), em cubeta de quartzo e caminho ótico de 1 cm ($V = 3,5$ mL), e a faixa de comprimento de ondas analisada foi de 300 a 800nm a fim de avaliar a LSPR em cada uma. Das alíquotas *b* e *f* foram também feitas análises em UV-VIS após 1, 2, 3 e 4 semanas para avaliar a estabilidade das AgNPs ao longo do tempo.

4.3.2. Síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor

O aparato experimental utilizado para o ensaio de síntese de AgNPs utilizando como precursor o AgCl foi o mesmo da síntese utilizando AgNO₃ como precursor, exposto na Figura 4.

Em um Erlenmeyer de 250mL foram colocados 124mL de água Milli-Q e 1mL da solução estoque de AgCl, de forma que a concentração final de íons Ag⁺ fosse de 1mM [36, 58]. A solução foi colocada sobre uma chapa de aquecimento com agitação intensa e constante, e os valores de pH e potencial redox foram medidos. A bureta foi preenchida com a solução de citrato de sódio 1%.

Os ensaios, as amostragens e os registros fotográficos das sínteses de AgNPs com AgCl foram conduzidos da mesma forma quando foi utilizado o precursor AgNO₃. Entretanto, somente duas proporções molares entre o citrato de sódio e o íon Ag⁺

foram utilizadas: o valor de referência utilizado no trabalho de Lee e Meisel [59], e a proporção máxima de 1:5. Isto ocorreu porque, ao utilizar o valor referência no primeiro ensaio, notou-se um comportamento diferente do esperado e observado na síntese utilizando AgNO_3 como precursor. Ao utilizar o valor de referência como ponto de partida, notou-se que os tempos de mudança de coloração (que poderiam ser um indicativo da formação de nanopartículas) foram maiores do que os tempos observados nos ensaios utilizando AgNO_3 como precursor, o que poderia indicar que a velocidade da síntese foi menor. Uma vez que a concentração do agente redutor pode influenciar na velocidade com a qual a reação ocorre, optou-se por utilizar a máxima concentração de agente redutor no ensaio seguinte para avaliar se este parâmetro, de fato, foi determinante para que a síntese ocorresse. Assim, para verificar a consistência das observações, foi realizado um ensaio utilizando a proporção máxima, de 1:5. As denominações dos ensaios, suas respectivas proporções molares e, conseqüentemente, volumes de citrato de sódio utilizados nos ensaios estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Especificação da amostragem dos ensaios de síntese de AgNPs com AgCl como precursor

Amostra	nAg:nCit	Volume Citrato (mL)
C1	1:1,3673	4,41
C2	1:5	16,13

As alíquotas retiradas foram analisadas imediatamente após o ensaio utilizando espectrofotometria UV-VIS (Shimadzu UV-2600), em cubeta de quartzo e caminho ótico de 1 cm ($V = 3,5$ mL). Foi analisado o espectro de 300 a 800 nm para avaliar a LSPR em cada uma. Das alíquotas *b* e *e* foram também feitas análises em UV-VIS após 1, 2, 3 e 4 semanas para avaliar a estabilidade das AgNPs ao longo do tempo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ETAPA I

5.1.1. Processamento Físico

O processamento físico das placas de memória são o ponto de partida para que seja possível conhecer o resíduo em questão e avaliar a melhor forma de recuperar o metal de interesse.

As Placas de Memória *lead free* (destaque vermelho) utilizadas no presente trabalho encontram-se na Figura 5, assim como o ponto de amostragem para corte da amostra que seria analisada por microscopia (destaque amarelo).

Figura 5 - Modelo da placa de memória *lead free* (destaque em vermelho) utilizada no presente trabalho e o ponto de corte para amostragem (em destaque amarelo)

As imagens obtidas através da análise em estereoscópio, em escala crescente de aproximação (5, 10 e 25 vezes), são apresentadas na Figura 6. O destaque em vermelho mostra o ponto escolhido para análise posterior por MEV/EDS.

Figura 6 - Micrografias obtidas em microscópio estereoscópio com escala de aproximação para o ponto que indica a solda na Placa de Memória (destaque em vermelho)

Logo na menor ampliação, é possível observar alguns pontos de destaque, principalmente no que tange às regiões de brilho metálico: um de coloração alaranjada, que infere que se trata das trilhas de cobre, e um de coloração

acinzentada. Este último foi identificado como possivelmente pertencendo à solda, não só em decorrência da coloração do brilho metálico identificado, típico de ligas de solda, mas pela forma como aparece, no entorno de um componente da placa de memória e diretamente ligado a uma possível trilha de cobre.

A micrografia obtida em MEV com aproximação de 400x e energia de 15 kV do ponto acima destacado e seu respectivo espectro de EDS podem ser vistos na Figura 7.

Figura 7 – Imagem de elétrons retroespalhados da placa de memória obtida por MEV/EDS referente ao ponto destacado na primeira amostragem

É possível observar, pela micrografia, que o ponto analisado se trata da solda em decorrência do pico bastante pronunciado de estanho, principal metal utilizado para esta finalidade [22]. Também é possível comprovar que a composição da placa, num primeiro momento, corrobora com sua indicação *lead free*, e que neste caso, o chumbo foi substituído pela prata, principal metal de interesse no presente estudo, e que pode ser identificada pelos picos observados na análise de EDS (Figura 7).

Tendo em vista a heterogeneidade da placa de memória, uma segunda análise em outro ponto de amostragem foi realizada a fim de se verificar como os demais componentes da placa estão distribuídos ao longo de sua composição. O novo ponto de amostragem foi escolhido por apresentar duas das estruturas mais presentes na placa, em análise preliminar: as possíveis trilhas de cobre observadas por toda placa

e a matriz na qual a solda e estas trilhas estão inseridas. É possível observar a análise deste ponto no estereoscópio como mostra a Figura 8.

Figura 8 - Micrografia obtida por estereoscópio com localização do segundo ponto de amostragem (destaque em vermelho) da placa de memória

Este ponto também foi analisado por MEV/EDS, e seu resultado pode ser visto na Figura 9.

Figura 9 - Imagem de elétrons retroespalhados da placa de memória obtida por MEV/EDS referente ao ponto destacado na segunda amostragem

Os dois pontos representados pelo espectro do ponto de amostragem 2, por mais que se apresentem diferentes na micrografia, são referentes ao mesmo grupo de materiais. Neles, é possível identificar picos de silício, oxigênio e alumínio, além de cálcio que é empregado como um aditivo [66]. Trata-se de uma fibra de vidro que tem como função fornecer sustentação e resistência mecânica à placa [67]. As diferentes morfologias observadas dizem respeito à forma como esta fibra está disposta, de forma entrelaçada. Sendo assim o ponto mais alto mostra o corte transversal deste material, perpendicular ao sentido de corte para amostragem, e o ponto mais baixo mostra o corte longitudinal deste material, que está paralelo ao sentido de corte para amostragem.

O ponto 1 apresenta dois picos bastante pronunciados de cobre, cujo metal é constituinte das trilhas que fazem os circuitos da placa de memória, e sua aplicação se dá em decorrência da combinação entre suas propriedades como excelente condutor e seu custo frente aos demais metais destinados a este fim, a maioria deles

preciosos. Na imagem obtida em MEV é possível identificar três destas trilhas, mas na imagem em estereoscópio (Figura 8), nota-se que há, pelo menos, e nesta região da placa, mais três trilhas.

O ponto 3 possui picos mais evidentes de alumínio, silício e oxigênio, além do cálcio, com função já explicada. Embora os elementos presentes nos pontos 2 e 3 sejam os mesmos, nota-se uma diferença na intensidade dos picos em cada um, o que indica que o material não seja o mesmo. No ponto 3, o pico de maior intensidade é o do alumínio. Este grupo representa uma resina epóxi, que também tem a função de fornecer resistência mecânica além da resistência térmica à placa [67]. É possível notar que este grupo de materiais circunda as trilhas de cobre e se intercala à fibra de vidro, com a função de absorver e dissipar a energia térmica que pode aquecer a placa em decorrência do fluxo eletrônico.

As análises de EDS das regiões duas amostras selecionadas mostram picos menores referentes a outros elementos que deveriam ser encontrados em outros pontos da placa, como por exemplo a presença de outros elementos no ponto 1 que deveria apresentar somente picos de cobre. Isso pode ser explicado pelo arraste na etapa de preparação metalográfica da amostra.

5.1.2. Análise granulométrica

A amostra quarteada foi pesada previamente, de forma que a massa utilizada para a classificação foi de 23,637 g. Durante o ensaio, as perdas foram menores do que 1%, podendo ser desconsideradas. A distribuição granulométrica da placa de memória, após a moagem, pode ser vista na Figura 10.

Figura 10 - Distribuição granulométrica da placa de memória moída

Nota-se uma distribuição granulométrica com maior porcentagem de material de granulometria fina e de distribuição regular a partir da segunda peneira (65% do material está abaixo de 35 mesh, ou seja, 500 μm). Isto permite prever que a constituição da placa de memória possui uma porcentagem mais pronunciada de material cerâmico, uma vez que este tipo de material tende a formar a fração mais fina no processo de moagem, visto que é mais frágil, se comparado a materiais polimérico e cerâmico [68].

A análise utilizando MEV-EDS das frações obtidas na classificação granulométrica, foi realizada a fim de possibilitar a observação de como, e quais, metais poderiam ser encontrados e avaliar a viabilidade da aplicação deste processo físico como uma etapa anterior ao processamento hidrometalúrgico para aumentar seu rendimento. Alguns pontos desta análise valem ser ressaltados.

O cobre foi encontrado em todas as frações granulométricas analisadas, o que endossa a premissa de que seja o metal presente em maior concentração frente aos demais. Os demais metais foram encontrados de maneira distinta a depender da fração granulométrica, como será explorado no decorrer da discussão.

Nas frações granulométricas maiores, de 10 e 18 mesh, o material encontra-se bastante heterogêneo, com a maioria das estruturas similares às observadas na placa sem moagem, de forma que é possível inferir que neste ponto não houve total

liberação do material contido na estrutura da placa, como era esperado ser um dos principais resultados da moagem, como metais presentes na forma de ligas ou recoberto por outros. Isto poderia ser contornado pelo aumento do tempo do processo de moagem ou o uso de grelhas com menor abertura para que o material desta granulometria fosse moído para atingir frações granulométricas menores, aumentando a liberação de material. Também notou-se uma maior concentração dos materiais cerâmicos e poliméricos, como pode ser observado abaixo, na Figura 11:

Figura 11 - Imagem de elétrons retroespalhados da placa de memória obtida por MEV/EDS indicando a presença da fibra de vidro e da resina na fração granulométrica de 10 mesh

Ao passo que a abertura das peneiras diminuía, foi possível observar que alguns metais foram se distribuindo de forma distinta. Assim, observou-se que logo a partir da fração granulométrica seguinte, de 18 mesh, o silício foi encontrado de maneira isolada, o que infere que este metal pode estar presente não só na fibra de vidro como também na forma metálica, como visto na Figura 12:

Figura 12 - Imagem de elétrons retroespalhados da placa de memória obtida por MEV/EDS indicando a presença do silício na fração granulométrica de 18 mesh

O silício, assim como o alumínio e o cobre, foi encontrado ao longo de todas as peneiras, o que pode indicar uma alta concentração destes metais na composição da placa e será corroborado pela análise química. Isto indica que, caso objetive-se recuperar estes metais, um processo físico de peneiramento pode não apresentar efetividade pois não haverá concentração em nenhuma ou a partir de alguma fração granulométrica. O mesmo não ocorreu com outros metais que podem ser objeto de interesse para posterior recuperação, pois os mesmos foram identificados somente em uma ou a partir de uma fração granulométrica.

O ouro foi encontrado majoritariamente em uma única fração granulométrica, a de 60 mesh, como pode ser observado abaixo na Figura 13:

Figura 13 - Imagem de elétrons retroespalhados da placa de memória obtida por MEV/EDS indicando a presença do ouro na fração granulométrica de 60 mesh

Nas frações granulométricas menores do que 60 mesh, foram encontrados apenas fragmentos isolados do metal, de forma que sua concentração foi observada somente nesta fração, na forma de pequenas estruturas semelhantes a molas. Juntamente com o ouro, foi possível observar a presença de níquel, como mostra a Figura 14:

Figura 14 - Imagem de elétrons retroespalhados da placa de memória obtida por MEV/EDS indicando a presença de níquel na fração granulométrica de 60 mesh

A primeira identificação da solda, notada pela presença de estanho e prata, foi observada na fração granulométrica de 120 mesh, como mostra a Figura 15. A partir

de então, quantidades menores destes metais foram observadas nas frações granulométricas seguintes (200 e 400 mesh), de forma que as maiores concentrações para esses metais foram observadas nas frações de 120 e 200 mesh.

Figura 15 - Imagem de elétrons retroespalhados da placa de memória obtida por MEV/EDS indicando a presença de estanho e prata na fração granulométrica de 120 mesh

O fato de a prata ser observada em frações granulométricas menores é um resultado positivo, visto que é possível pensar em utilizar a análise granulométrica como um tratamento preliminar do resíduo para descartar as frações maiores a fim de concentrar a prata em frações menores, diminuindo o volume de sólido a ser lixiviado e, portanto, utilizando menos reagentes químicos para promover sua extração química. O mesmo ocorre com o ouro e o níquel, caso haja interesse em sua recuperação de forma mais econômica e efetiva.

Vale ressaltar que se trata de uma amostra heterogênea, e que as análises em MEV-EDS, ainda que em regiões ao invés de pontos, representam um ponto específico da amostra que pode não necessariamente ser representativo. De qualquer forma, as análises foram feitas em muitos pontos e regiões, e as explicitadas acima são escolhidas para ilustrar e embasar a justificativa para acreditar que a análise em MEV-EDS, embora não seja mais indicada para este tipo de análise, pode abrir portas para que a discussão seja aprofundada e métodos que considerem a heterogeneidade da amostra sejam conduzidos em trabalhos futuros. Além disso, este método permite que todos metais sejam analisados utilizando a mesma métrica, ao contrário de alguns

métodos que poderiam ser mais indicados, como o EDX, que levaria em consideração o caráter heterogêneo da amostra, porém não seria capaz de analisar a prata em decorrência de limitações operacionais, uma vez que a emissão é feita utilizando um tubo de prata.

5.1.3. Caracterização química por ICP-OES

Para caracterização química por ICP-OES, foram utilizadas 22,5974 g de amostra bruta (considerando todas as frações granulométricas) de acordo com pesagem prévia da fração quarteada. A análise química dos líquidos resultantes da digestão em água régia e lixiviação em ácido nítrico, e seus resultados combinados, permitem que seja feita a quantificação dos metais presentes na amostra analisada, e os resultados podem ser vistos na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição da fração metálica das placas de memória

Metal	Porcentagem em massa (%)
Ag	0,045
Al	1,740
Au	0,069
Ca	0,410
Cu	15,120
Fe	1,470
Mg	0,052
Ni	0,300
Pd	0,052
Sn	1,700
Zn	0,054
Total	21,01

De maneira geral, os resultados obtidos por ICP-OES corroboram com os resultados obtidos por análise em MEV/EDS. É possível observar a presença do cobre em maior quantidade dentre os metais, como esperado, uma vez que as trilhas que constituem os circuitos da placa são compostas por este metal. Os demais metais estão presentes em quantidades inferiores, explicando o fato de eles não terem sido

identificadas nas análises em MEV/EDS. Dentre os metais em baixas concentrações, podemos destacar a presença de metais preciosos, como ouro, prata e paládio, os quais justificam o interesse na recuperação.

Na etapa de purificação para obter os metais de interesse, os demais metais atuam como contaminantes por promoverem uma interação metálica que pode influenciar na seletividade pelo metal de interesse. Assim, altas concentrações de metais que não são de interesse podem prejudicar a recuperação dos metais preciosos. Na placa de memória, a concentração dos metais preciosos, principalmente da prata, principal metal de interesse no presente estudo, é baixa e faz com que sua purificação seja mais desafiadora. Por isto, o fato de os metais que não são objeto de interesse desse estudo estarem presentes em baixas concentrações pode ser um ponto positivo na recuperação dos metais preciosos, uma vez que no processo de purificação, pode-se aumentar a seletividade por eles em decorrência da baixa concentração de contaminantes, viabilizando sua recuperação e purificação [69].

5.1.4. Ensaio de perda ao fogo

O balanço total de massa da amostra segue como abaixo:

$$A = M + C + P \quad (2)$$

Onde:

A = massa total da amostra;

M = massa da fração metálica, solúvel, obtida pela soma das quantidades de cada metal obtidas por análise química em ICP-OES;

C = massa da fração cerâmica, insolúvel, obtida pela pesagem da massa final da amostra após o ensaio de perda ao fogo;

P = massa da fração polimérica, insolúvel, obtida pela diferença entre a massa antes e após o ensaio de perda ao fogo.

Assim, tem-se:

$$A = 22,5794 \text{ g};$$

$$M = 4,6457 \text{ g};$$

$$C = 11,4903 \text{ g};$$

$$P = 6,4615 \text{ g}.$$

Dessa forma, a composição da placa pode ser descrita como sendo constituído por 21% de fração solúvel (fração metálica) e 79% de fração insolúvel, da qual 28,4% pertenceu à fração cerâmica e 50,6% pertence à fração polimérica, conforme demonstrado na Figura 16:

Figura 16 - Composição da placa de memória em termos de tipo de material constituinte

5.1.5. Lixiviação ácida em meio oxidante

A partir do procedimento descrito na metodologia, foram realizados dois ensaios de lixiviação ácida em meio oxidante da placa de memória (A, B e C), com foco na extração de prata. O resultado da análise química por ICP-OES dos metais presentes no liquor final dos ensaios A, B e C e sua porcentagem de extração em relação à caracterização pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7 - Porcentagem de extração de metais nos ensaios de lixiviação ácida em meio oxidante

Metal	Porcentagem de Extração (%)		
	Ensaio A	Ensaio B	Ensaio C
	S/L = 1:10	S/L = 1:20	S/L = 1:20
	t = 8h	t = 8h	t = 12h
Ag	76	90	97
Al	100	69	84
Au	0	0	0

Cu	84	38	42
Fe	90	81	81
Ni	90	100	100
Sn	3	0	11
Zn	81	100	100

Nota-se, em linhas gerais, que houve um aumento na porcentagem de extração dos metais com o aumento da razão S/L. Isso pode ser explicado, principalmente, pela maior disponibilidade de ácido para reagir com os metais, solubilizando-os. No caso do cobre, ocorreu o inverso, com redução da extração no ensaio com maior razão S/L. A possível explicação disso será elucidada no decorrer desta discussão.

As Figuras 17 e 18 mostram a evolução de lixiviação da prata para os ensaios A e B, respectivamente.

Figura 17 - Ensaio A: Evolução ao longo do tempo da lixiviação em meio oxidante da prata com razão S/L = 1:10 e tempo de 8 horas

Figura 18 - Ensaio B: Evolução ao longo do tempo da lixiviação em meio oxidante da prata com razão S/L = 1:20 e tempo de 8 horas

No ensaio A o máximo de extração foi obtido logo nas primeiras duas horas, mantida constante até 6 horas de reação e mostrando uma tendência decrescente a partir de então. A razão S/L de 1:10, a menor das duas propostas neste trabalho, sugere que a quantidade utilizada de ácido não foi suficiente para manter o metal solúvel no meio, e a queda na concentração de prata solúvel nas última 3 horas de ensaio pode ser decorrente da formação de compostos insolúveis no meio reacional pela interação entre os metais ali presentes [75]. Não obstante, foi observada uma tendência crescente da lixiviação da prata no ensaio B, a qual poderia se estender com o passar do tempo. Dessa forma, um novo ensaio com tempo superior de lixiviação, estendido até 12 horas, foi realizado, e o resultado se encontra na Figura 19.

Figura 19 - Ensaio C: Evolução ao longo do tempo da lixiviação em meio oxidante da prata com razão S/L = 1:20 e tempo de 12 horas

O ensaio C confirmou a tendência crescente da extração da prata e uma maior concentração do metal no meio ao final das 12 horas. Isto indica que, com a razão S/L e tempo superiores aos ensaios A e B, houve condições favoráveis não só para a extração da prata mas para que o metal permanecesse solúvel no meio. Assim, no tempo de 12 horas, com razão S/L de 1:20 a lixiviação com ácido sulfúrico 2 M em meio oxidante atingiu o melhor resultado para a lixiviação da prata, com 97,3% de extração.

O resultado acima é importante no tocante à recuperação da prata pois permite que, em um único estágio, o metal seja recuperado quase em sua totalidade, ou seja, dos 0,045 g de prata presentes na amostra (de acordo com a caracterização química, e considerando uma amostra de 100g), foi possível solubilizar e recuperar 0,0438 g, ou seja, 97,3% da prata, nestas condições. Assim, não houve a necessidade de realizar a lixiviação em mais de uma etapa ou utilizando diferentes agentes lixivantes [70, 71].

Ao final dos ensaios, os valores de pH e potencial (E) foram medidos e os resultados encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores de pH e potencial medidos imediatamente após os ensaios de lixiviação ácida

Ensaio	pH	E (V)
A	-0,04	0,926
B	-0,24	0,718

C	-0,18	0,752
---	-------	-------

Para avaliar a viabilidade da extração da prata, foi realizado um estudo prévio utilizando o diagrama de Pourbaix [72]. Utilizando o software Hydra-Medusa [73] para um sistema Ag-H₂O contendo SO₄²⁻ no meio, devido ao uso de H₂SO₄ como agente lixiviante, e o diagrama resultante é mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Diagrama de E/pH para um sistema Ag-H₂O e 25°C

O diagrama foi construído utilizando como temperatura de referência 25°C. Segundo o diagrama de Pourbaix, para valores de pH inferiores a 6 e valores de potencial acima de 0,5 V, a prata está presente na forma de Ag⁺, portanto, solúvel. Além disto, conforme o pH diminui, a faixa de potencial possível que permite que a espécie esteja solúvel aumenta. Por isto, é importante que a lixiviação seja realizada em menor pH possível para facilitar o controle de potencial. Em pH 0, é possível obter a prata solúvel com valores de E entre 0,59 e 1,84 V. Nota-se que, para todos ensaios, estes valores foram obedecidos, conforme observado na Tabela 8, o que reitera a importância de manter o meio oxidante durante todo ensaio com as adições de peróxido de hidrogênio.

Ao plotar o diagrama de E/pH da prata, nota-se que é possível, sem a adoção de condições extremas, operar na faixa necessária para que o metal esteja presente na fase líquida. Tal fato pode ser corroborado ao avaliar o diagrama de especiação das

frações presentes no valor de E de 0,718 V. Uma vez que foi observado que valores superiores de potencial garantem maior eficiência na solubilização da prata, o valor escolhido como referência de potencial foi o mais baixo dentre os três ensaios realizados. O diagrama de especiação é mostrado na Figura 21.

Figura 21 - Diagrama de especiação da prata com valor de potencial fixo em 0,718 V. A região destacada (em amarelo) refere-se à faixa de pH em que o ensaio ocorreu

O diagrama da Figura 21 mostra que, ainda que haja alguma variação em quaisquer valores de pH entre -2 e 0 (incluindo o valor medido do liquor final) a prata estará presente na forma solúvel.

O diagrama acima se refere a um sistema onde há apenas um metal presente, a prata. Porém, pelos resultados obtidos na caracterização química, expostos na Tabela 6, é possível notar a presença de outros metais no meio podem influenciar o processo de lixiviação da prata, já que os mesmos também podem ser lixiviados. A seletividade da lixiviação dos metais nobres, como a prata, pode ser afetada pela presença de outros metais no meio, uma vez que estes podem atuar como contaminantes. Desta forma, os metais que não são nobres podem consumir o ácido, reduzindo sua disponibilidade para lixiviar os metais nobres. Ao passo que a lixiviação dos outros metais ocorre, o ácido fica disponível para então lixiviar os metais nobres [69, 74]. Por isto, é necessário avaliar a extração dos demais metais nas condições de realização dos ensaios. As Figuras 22-27 mostram os diagramas de E/pH e de especiação, respectivamente, para os demais metais presentes em maior quantidade do que a

prata na placa de memória, respectivamente pra alumínio, cobre, ferro, níquel, estanho e zinco.

Figura 22 - Diagrama de E/pH para um sistema Al-H₂O à 25°C (A) e diagrama de especiação para espécies de Alumínio em E=0,718 V (B). Os destaques (em amarelo) mostram a faixa de operação dos ensaios de lixiviação

É possível notar, segundo os gráficos acima, que nas condições empregadas nos ensaios, o alumínio encontra-se em solução, na forma do íon Al^{3+} . A presença do sulfato no meio pode favorecer a formação do complexo solúvel AlSO_4^+ , como pode ser observado. Nota-se também que para valores de pH inferiores a 5, o valor de potencial não precisa necessariamente ser oxidante tornando possível trabalhar com este parâmetro em uma ampla faixa, que vai desde valores mais redutores (-1,7 V) até os valores mais oxidantes. De fato, a lixiviação do alumínio ocorreu em 100 e 85% nos ensaios A e C, respectivamente, o que corrobora a previsão dos diagramas.

Figura 23 - Diagrama de E/pH para um sistema Cu-H₂O a 25°C (A) e diagrama de especiação para espécies de Cobre em E=0,718 V (B). Os destaques (em amarelo) mostram a faixa de operação dos ensaios de lixiviação

No caso do cobre, as espécies solúveis do metal somente podem ser obtidas em meio oxidante, explicando a necessidade de manter os valores de potencial acima de 0,5 V. É possível observar que sua lixiviação somente ocorre em meio ácido e oxidante, e que as condições estabelecidas nos ensaios foram suficientes para que o metal esteja presente como íon Cu^{2+} .

O que pode ter acontecido nos ensaios B e C, nos quais mesmo com maior razão S/L e, portanto, maior disponibilidade de ácido, houve lixiviação inferior ao ensaio A, foram oscilações ao longo do ensaio para faixas de potencial próximas ao valor mínimo de 0,5 V para garantir a solubilização do cobre. O volume adicionado de H_2O_2 durante os ensaios foi o mesmo para todas as razões S/L, assim como o intervalo de tempo entre adições também foi o mesmo. Logo, nos ensaios com razão S/L de 1:20 o volume total no meio reacional era maior, o que pode ter reduzido o efeito das adições de agente oxidante, reduzindo a eficiência da extração do cobre. Durante os ensaios não foi feito o controle do potencial, e o valor medido expresso na Tabela 8 correspondeu somente ao estado final da solução, o que não garante que tenha sido este o valor mantido ao longo de todo ensaio. Se o foco estiver na lixiviação do cobre, uma possível medida que pode ser tomada pode ser o aumento do volume adicionado de agente oxidante proporcionalmente ao volume total do meio reacional.

Figura 24 - Diagrama de E/pH para um sistema Fe-H₂O a 25°C (A) e diagrama de especiação para espécies de Ferro em E=0,718 V (B). Os destaques (em amarelo) mostram a faixa de operação dos ensaios de lixiviação

Para o ferro, o meio oxidante e pH ácido são suficientes para que ocorra a lixiviação, não sendo necessários valores extremos de nenhum dos parâmetros para garantir que o metal permaneça em solução, e, desta forma, as condições de operação utilizadas nos ensaios do presente estudo foram suficientes para que o

metal estivesse totalmente solubilizado. Nota-se que, de fato, a extração do metal nos ensaios A e B, ocorreu em 90 e 81%, respectivamente.

Figura 25 - Diagrama de E/pH para um sistema Ni-H₂O a 25°C (A) e diagrama de especiação para espécies de Níquel em E=0,718 V (B). Os destaques (em amarelo) mostram a faixa de operação dos ensaios de lixiviação

Os diagramas de E/pH e especiação acima mostram que, em potencial oxidante, o níquel apresenta-se na forma solúvel de íon Ni²⁺. Também, como no caso do ferro, não são necessárias condições extremas para que sua lixiviação seja favorecida, e é possível observar que no ensaio B foi conseguido 100% de extração para o metal.

Figura 26 - Diagrama de E/pH para um sistema Sn-H₂O a 25°C (A) e diagrama de especiação para espécies de Estanho em E=0,718 V (B). Os destaques (em amarelo) mostram a faixa de operação dos ensaios de lixiviação

O estanho possui características distintas dos demais metais. Embora os diagramas mostrem é possível obtê-lo na forma iônica com controle de pH e potencial, esta faixa é estreita (valores de pH inferiores a 0,72 e potencial acima de 0,157 V) e sensível a qualquer variação de pH, possibilitando a formação de compostos insolúveis, o que inviabiliza sua lixiviação nestas condições de ensaio [75].

Figura 27 - Diagrama de E/pH para um sistema Zn-H₂O a 25°C (A) e diagrama de especiação para espécies de Zinco em $E=0,718 V$ (B). Os destaques (em amarelo) mostram a faixa de operação dos ensaios de lixiviação

A lixiviação do zinco mostrou-se bastante favorecida nas condições do presente estudo, uma vez que o metal não apresenta grandes limitações a respeito do potencial para lixiviação, sendo que, em meio ácido com valores de pH menores que 2, qualquer valor de E acima de $-0,87 V$ promove a lixiviação do metal. Assim como no caso do níquel, no ensaio B foi possível lixiviar 100% do zinco.

De maneira geral, a análise dos diagramas acima de forma combinada com o resultado das lixiviações nos ensaios A e B sugere que as condições dos ensaios favorecem termodinamicamente a lixiviação de todos os metais. Ainda assim, a cinética pode ser influenciada pelos parâmetros dos ensaios, principalmente pela relação S/L que, conforme observado, fez com que a extração dos metais, principalmente da prata, se desse de forma diferente, aumentando a extração conforme o volume de ácido disponível era maior pelo aumento da relação S/L.

5.2. Processo intermediário

5.3. Precipitação seletiva

A precipitação seletiva é um processo de purificação relativamente simples, que é baseado na solubilidade dos sais oriundos dos metais formados pela adição de um ânion. Dentre os metais presentes após a lixiviação ácida das placas de memória, a adição do íon cloreto no meio na presença de prata leva à formação do cloreto de

prata, sal de aparência cinza escuro e de baixíssima solubilidade em meio aquoso, com K_{ps} (25°C) de $1,77 \cdot 10^{-10}$.

A adição do cloreto de sódio em excesso no meio tem a finalidade de assegurar que toda prata solúvel irá se converter em cloreto de prata. Após a adição do sal, pode-se observar que a solução fica imediatamente turva, o que pode ser observado na Figura 28, pela comparação entre os líquidos antes (A) e após (B) a adição de cloreto de sódio:

Figura 28 - Formação de precipitado pela adição de NaCl ao liquor de lixiviação ácida das placas de memória. Comparação entre o liquor transparente sem adição do sal (A) e após a adição com aspecto turvo (B)

Após a adição e filtragem, foi observado um sólido de aspecto cinza escuro na membrana, como pode ser observado na Figura 29:

Figura 29 - Membrana contendo material precipitado após filtração

Uma amostra do material foi levada ao MEV-EDS para análise, e o resultado da análise da região pode ser observado na Figura 30, abaixo:

Figura 30 - Imagem de elétrons retroespalhados do precipitado do liquor de lixiviação obtida por MEV/EDS mostrando a presença de prata e cloro na composição

A presença somente da prata e do cloro na composição do precipitado mostra que a purificação do liquor no sentido de recuperar seletivamente a prata foi bem-sucedida. A massa do precipitado foi de 0,0567 g. Uma vez que o liquor utilizado na

precipitação seletiva foi o resultante do ensaio C, com 97,3% de extração de prata, o rendimento final da precipitação seletiva foi de 97,4%.

É importante ressaltar que, ainda que a análise em MEV-EDS tenha corroborado a hipótese de que a precipitação tenha sido seletiva em relação à prata, o aspecto cinza escuro visto na Figura 29 do precipitado indica que cloreto de prata já se encontra oxidado. Desta forma, para que o precipitado deste processo possa ser, de fato, aproveitado para síntese de nanopartículas de prata, uma sugestão de trabalho futuro é que seja encontrada uma forma de obtenção e manuseio deste precipitado sem que ele oxide.

5.4. ETAPA II

5.4.1. Síntese de AgNPs utilizando AgNO_3 como precursor metálico

Dos ensaios especificados na metodologia, foram feitos 5 registros fotográficos e coletas de amostras nos pontos descritos na Tabela 9.

Tabela 9 - Especificação da amostragem dos ensaios de síntese de AgNPs com AgNO_3 como precursor

Amostra	Descrição
<i>a</i>	Início do ensaio, logo após adição do Citrato, solução se apresenta transparente e é mantida sob agitação a quente
<i>b</i>	Mudança de coloração de transparente para amarelo pálido sob agitação a quente. O Erlenmeyer é retirado da agitação a quente e passa para agitação a frio.
<i>c</i>	Intensificação da cor amarela sob agitação a frio.
<i>d</i>	Tempo intermediário de ensaio sob agitação a frio, sem grandes variações na intensidade da coloração.
<i>e</i>	Final do ensaio.

Foram realizados registros fotográficos dos cinco momentos, sendo momento *a* registrado no tempo 0 (início) do ensaio, os momentos *b* e *c* foram registrados em

tempos variados para cada ensaio, de acordo com a variação da cor, e os pontos *d* e *e* foram fixados em 15 e 30 minutos, respectivamente, para todos os ensaios. Foram retiradas alíquotas de 5, 40, 5 e 40 mL respectivamente nos momentos *b*, *c*, *d* e *e*. A diferença de volume das amostras deve-se ao fato de a análise das amostras *c* e *e* ter sido realizada ao longo do tempo, após a finalização do ensaio, como será detalhado.

O ensaio N1 ocorreu de forma diferente dos demais, com mudança e intensificação da coloração amarela de maneira mais sutil, conforme mostra a Figura 31.

Figura 31 - Registro fotográfico do ensaio N1, síntese de AgNPs utilizando AgNO_3 como precursor

Nos ensaios N2, N3, N4, N5, N6 e N7 o comportamento de mudança de coloração com o passar do tempo evoluiu da mesma maneira, conforme exemplificado pelos registros do ensaio N6 na Figura 32. Nesses ensaios, a coloração passou de amarelo pálido ainda na agitação a quente (*b*) para amarelo mais intenso ao final (*e*), de forma que todos apresentaram uma aparência translúcida e não houve a formação de material precipitado. Este resultado foi observado por diversos autores [64, 65, 76, 77] que fizeram a síntese nessas condições, inferindo que houve a formação de nanopartículas sem agregação e sem a formação de material micrométrico.

Figura 32 - Registro fotográfico do ensaio N6, síntese de AgNPs utilizando AgNO_3 como precursor

Os tempos de cada etapa como mudança (*b*) e intensificação (*c*) da cor, para cada um dos ensaios realizados estão descritos na Tabela 10, juntamente com os tempos fixados, ou seja, o tempo intermediário (*d*) e tempo final (*e*) dos ensaios.

Tabela 10 - Tempos de reação para cada amostragem realizada nos ensaios de síntese de AgNPs utilizando AgNO_3 como precursor

Ensaio	nAg:nCit	Amostra <i>b</i>	Amostra <i>c</i>	Amostra <i>d</i>	Amostra <i>e</i>
N1	1:0,25	8'	12"		
N2	1:1	6'28"	8'25"		
N3	1:1,3673	6'24"	7'53"		
N4	1:2	6'24"	8'14"	15'	30'
N5	1:3	5'24"	8'40"		
N6	1:4	7'57"	10'07"		
N7	1:5	8'45"	10'14"		

Como exceção, o ensaio N1 mostrou que o aumento da proporção molar entre a prata e o citrato (nAg:nCit = 1:0,25) fez com que demandasse mais tempo para iniciar (8 min) e intensificar a formação de nanopartículas (12 min). Para todos os outros ensaios, foi observada uma tendência ao aumento de tempo levado para início e intensificação da formação de nanopartículas conforme a proporção molar entre a prata e o citrato diminuiu. Uma vez que a taxa de adição do citrato foi fixada em 1 gota por minuto, o tempo até finalizar sua adição aumentou conforme o volume de citrato aumentou, e a reação demorou mais para ser iniciada e estabilizada.

Após 30 minutos de reação foi observada a mudança na coloração da solução para marrom escuro e turvo (Figura 33), indicando aglomeração das nanopartículas [47], um efeito indesejado, justificando o tempo limite de 30 minutos estabelecido para todos os ensaios.

Figura 33 - Solução de AgNPs sintetizada com AgNO_3 como precursor em tempo superior a 30 minutos

Os valores de pH e potencial foram medidos no início e no final dos ensaios e encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores de pH e potencial medidos no início e final dos ensaios de síntese de AgNPs com AgNO_3 como precursor

Ensaio	pH		E (mV)	
	Inicial	Final	Inicial	Final
N1	6,34	6,93	692	648
N2	6,30	7,35	756	667
N3	6,58	7,53	744	655
N4	6,39	7,53	693	647
N5	6,64	7,76	780	560
N6	6,45	7,80	685	635
N7	6,75	7,48	748	623

Não foi necessária a correção do pH da solução, uma vez que a faixa de valores medida encontrava-se dentro da considerada favorável para produção de AgNPs com menor diâmetro e menor monodispersividade [43, 44, 78].

Como esperado, o valor do potencial diminuiu ao longo do ensaio em decorrência da redução dos íons de prata pelo agente redutor.

Para o ensaio N1, a coloração amarela pouco intensa (Figura 31e) ao final da reação corrobora com os dados obtidos no espectro da Figura 34, no qual é possível observar que não houve formação de AgNPs (curva vermelha), e que após a formação

das mesmas, foi obtido absorvância máxima de 0,14 (curva verde). Nota-se ainda que entre o momento *d* e *e* não houve evolução na concentração de AgNPs, visto que as curvas estão sobrepostas.

A baixa concentração de AgNPs observadas no ensaio N1 pode ser explicada pela baixa relação molar entre o agente redutor e o precursor metálico. Ainda que o valor seja o estequiométrico, sabe-se que, neste método, o citrato atua como agente redutor e estabilizante para o colóide formado. Assim, espera-se que uma maior concentração, além da estequiométrica, para que a síntese ocorra e o colóide seja estável.

Figura 34 - Espectros UV-VIS das AgNPs sintetizadas no ensaio N1, ao longo do ensaio de síntese

Os espectros UV-VIS dos ensaios N2, N3, N4, N5, N6 e N7 foram medidos ao longo do ensaio, e podem ser vistos abaixo, na Figura 35:

Figura 35 - Espectros UV-VIS dos ensaios N2, N3, N4, N5, N6 e N7, respectivamente A, B, C, D, E e F, de síntese de AgNPs utilizando AgNO_3 como precursor, ao longo do ensaio de síntese conforme as coletas realizadas *b*, *c*, *d* e *e*.

É possível observar que o pico que representa a ressonância de plasmon de superfície localizada (LSPR) das nanopartículas encontra-se em torno de 420 nm, valor típico para AgNPs sintetizadas utilizando citrato de sódio como agente redutor [46]. Além disso, nota-se que em todos ensaios houve o aumento da intensidade do pico ao longo do tempo, corroborando com observações de mudança de intensidade da coloração que corresponde ao aumento da concentração de nanopartículas.

Outro fato importante a ser notado é que os picos máximos obtidos (que estão diretamente relacionados com a concentração de AgNPs) não variaram muito para a amostra e em todos os ensaios, mas foram maiores o ensaio N4, seguido pelos ensaios N2 e N7, depois pelos ensaios N3 e N6, e por último, o ensaio N5, que teve o menor valor dentre todos ensaios. Assim imediatamente após a síntese, o ensaio N4, cuja relação $n\text{Ag}:n\text{Cit}$ é de 1:2, resultou em uma maior concentração de AgNPs, o que indica que essa proporção foi suficiente para garantir uma formação mais efetiva de AgNPs, nas condições estudadas, de forma que não haveria necessidade de utilizar volumes maiores de agente redutor para atingir um resultado ótimo. Isso mostra que a eficiência da síntese em termos de concentração de AgNPs não está diretamente relacionada com o aumento na concentração de agente redutor no meio.

As diferentes concentrações finais de AgNPs em decorrência da variação de concentração do citrato também foram observadas em estudo feito sob mesmas condições [36].

Das curvas obtidas na Figura 35, ainda foi possível extrair algumas informações relacionadas à estimativa do diâmetro médio das partículas e ao seu grau de dispersividade.

As aplicações das AgNPs se diferenciam em funções de variações de suas características físicas, como seu diâmetro, por exemplo, uma das características que tem maior impacto neste sentido. Em se tratando de partículas de escala nanométrica, qualquer mudança no tamanho promove grandes variações em suas propriedades, logo, é importante saber como esta propriedade é modificada em termos de variáveis do processo, para permitir que o resultado da síntese seja levado para estudo em aplicações futuras. Aplicações de AgNPs na área de eletrônica e microbiologia dependem estão diretamente relacionadas ao seu diâmetro, visto que propriedades como condutividade e atividade bactericida são melhoradas com a redução do diâmetro médio das AgNPs [39, 79, 80].

Da mesma forma, é importante controlar o grau de dispersividade das AgNPs para que suas propriedades sejam garantidas nas aplicações. Ou seja, em soluções coloidais com maior monodispersividade, mais próximo do diâmetro médio estão as partículas. Quanto maior o grau de polidispersividade, menor o aproveitamento das características conferidas às partículas e maior a tendência à agregação, efeito indesejado em soluções coloidais [40, 81, 82].

Sabe-se que o diâmetro médio das partículas está relacionado à localização dos picos obtidos por espectrofotometria UV-VIS [80]. Desta forma, partículas com menor valor de diâmetro médio resultam em curvas com picos localizados em valores mais baixos de comprimento de onda, como pode ser visto nos dados expressos na Tabela 12.

Tabela 12 - Relação entre os diâmetros médios de AgNPs e os picos obtidos por espectrofotometria UV-VIS [80]

Diâmetro Médio (nm)	Pico (nm)
5	393
7	394

10	398
15	401
20	406
30	411
50	420
63	429
85	449
100	462

Os autores conduziram a síntese de nanopartículas utilizando o método da redução com borohidreto para obter nanopartículas de menor tamanho, e o método do contrato para obter nanopartículas dos demais tamanhos. O estudo, que resultou na Tabela 12, mostrou que a relação entre diâmetro médio de partícula e o comprimento de onda é linear, com coeficiente de correlação de 0,99, conforme a Eq. (3).

$$y = 1,4351.x - 558,91 \quad (3)$$

Onde y é o diâmetro médio das partículas, em nm, e x é a localização do pico obtido por espectrofotometria UV-VIS, em nm.

Assim, é possível calcular indiretamente o diâmetro médio das partículas obtidas no presente estudo. O grau de dispersividade das AgNPs para todos os ensaios também foi calculado através dos dados de FWHM utilizando o software Origin [83]. Tanto os dados de diâmetro médio da partícula quanto o grau de dispersividade das AgNPs se encontram na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores obtidos e calculados de máxima absorbância, diâmetro médio e FWHM ao longo do ensaio imediato, para síntese de AgNPs utilizando AgNO_3 como precursor

nAg:nCit	Amostra	Máx. Absorbância	Diâmetro Médio (nm)	FWHM (nm)
1:0,25	N1b	--	--	--

	N1c	0,110	51,7	124,3
	N1e	0,141	51,0	125,7
1:1	N2b	0,113	38,8	--
	N2c	0,210	47,4	164,1
	N2d	0,324	53,9	--
	N2e	0,385	52,4	122,9
1:1,3673	N3b	0,081	51,7	--
	N3c	0,181	53,2	118,2
	N3d	0,270	52,4	--
	N3e	0,299	51,0	140,3
1:2	N4b	0,071	48,9	--
	N4c	0,179	55,3	122,2
	N4d	0,357	58,2	--
	N4e	0,443	55,3	115,9
1:3	N5b	0,053	43,1	--
	N5c	0,147	58,2	215,9
	N5d	0,167	58,2	--
	N5e	0,206	58,2	130,1
1:4	N6b	0,058	55,3	--
	N6c	0,145	53,9	132,2
	N6d	0,254	55,3	--
	N6e	0,295	55,3	122,6
1:5	N7b	0,096	47,4	--
	N7c	0,148	48,1	118,9
	N7d	0,293	51,7	--
	N7e	0,386	52,4	122,1

Nota-se uma tendência no aumento do diâmetro médio das nanopartículas ao longo do tempo, o que também explicaria o aumento da absorbância pelo possível aumento da concentração das AgNPs.

Os valores de largura do pico foram obtidos somente para as amostras intermediária (c) e final (e) para todos os ensaios realizados nesse estudo, e foi observado que, para todos eles, os valores de FWHM foram maiores para as amostras

intermediárias do que para as amostras finais. Isto era esperado, visto que nas amostras intermediárias o processo de redução ainda não havia se consolidado, ou seja, as nanopartículas ainda estavam em processo de formação, o que justifica seu menor índice de monodispersividade.

A análise das AgNPs ao longo do tempo foi conduzida para todas as amostras. Somente para o ensaio N1, que apresentou baixa concentração de AgNPs, foi verificado que a estabilidade da amostra final foi afetada logo após 1 semana, como pode ser visto na Figura 36, onde não é observado um pico definido inferindo que não se trata mais de um colóide de prata estável, não sendo então necessária a análise de estabilidade aos longos das demais semanas.

Figura 36 - Espectro UV-VIS do ensaio N1 de síntese de AgNPs utilizando AgNO_3 como precursor, após 1 semana

A estabilidade de todas as amostras finais (amostra e) de todos os ensaios realizados foi analisada através das análises em espectro UV-VIS verificadas com 1, 2, 3 e 4 semanas, conforme Figura 37.

Figura 37 - Espectros UV-VIS dos ensaios N2, N3, N4, N5, N6 e N7, respectivamente A, B, C, D, E e F, de síntese de AgNPs utilizando AgNO_3 como precursor, ao longo de 1, 2, 3 e 4 semanas.

No ensaio N3, a curva referente à análise de estabilidade após 2 semanas foi descartada por ter apresentado comportamento diferente da tendência observada, provavelmente devido à uma interferência externa.

Os resultados apresentados na Figura 37 permitem inferir que, mesmo após a interrupção do fornecimento de energia térmica (pelo aquecimento) e cinética (pela agitação), a reação de redução da prata pelo citrato continuou ocorrendo, de forma a aumentar a concentração de AgNPs no meio, dado o aumento da intensidade dos picos. Também foi verificado que em para todos os ensaios a coloração das amostras coletadas permaneceu amarela translúcida durante todo período de análise, e sem a formação de precipitado.

Os valores, assim como observados nas curvas, foram crescentes ao longo do tempo, tendência observada em todos os ensaios. Nota-se também que o ensaio que manteve os maiores picos atingidos, tanto no ensaio imediato quanto ao longo das semanas, foi o de proporção 1:2, ou seja, 1 mol de precursor metálico para 2 mols de agente redutor/estabilizante. O ensaio com proporção 1:1,367 que foi utilizado como base para o trabalho apresentou valores de absorvância menores, porém ainda assim, maiores do que os ensaios cuja quantidade de citrato utilizado era maior. Ou seja, não há uma relação direta entre a quantidade de agente redutor utilizada e a concentração de nanopartículas de prata. Todavia, nestas condições, nota-se que adotar a

proporção de 1:2 já garante que seja alcançada uma condição favorável para o aumento da concentração de AgNPs. Os resultados obtidos acima corroboram com obtidos em um estudo [36] realizado sob mesmas condições, o que evidencia a estabilidade da solução obtida, mesmo ao longo do tempo.

Para os ensaios de estabilidade também foram calculados os diâmetros médios das partículas e o grau de dispersividade das AgNPs ao longo de 1, 2 3 e 4 semanas e os dados encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores obtidos e calculados de máxima absorvância, diâmetro médio e FWHM ao longo do tempo, para síntese de AgNPs utilizando AgNO_3 como precursor

Ensaio	Tempo (semanas)	Máx. Absorvância	Diâmetro Médio (nm)	FWHM (nm)
N2	0	0,385	52,4	122,9
	1	0,578	53,9	111,2
	2	0,723	58,2	110,6
	3	0,875	61,8	113,0
	4	1,190	69,7	119,0
N3	0	0,299	51,0	140,3
	1	0,460	47,4	121,7
	2	2,332	51,0	121,7
	3	0,766	52,4	114,0
	4	1,138	58,2	114,5
N4	0	0,443	55,3	115,9
	1	0,688	58,2	107,0
	2	0,881	60,3	109,0
	3	1,088	66,1	112,5
	4	1,516	74,0	120,1
N5	0	0,206	58,2	130,1
	1	0,276	57,5	119,2
	2	0,409	59,6	116,7
	3	0,562	66,1	119,4
	4	0,771	68,9	126,5
Ensaio	Tempo	Máx. Absorvância	Diâmetro Médio (nm)	FWHM (nm)

(semanas)				
N6	0	0,295	55,3	122,6
	1	0,430	56,7	111,8
	2	0,652	61,1	113,1
	3	0,904	68,9	118,0
	4	1,224	74,0	125,9
N7	0	0,386	52,4	122,1
	1	0,449	53,9	105,2
	2	0,582	59,6	115,2
	3	0,859	63,2	114,4
	4	1,193	68,9	121,8

Na evolução observada em todos ensaios ao longo do tempo houve uma tendência de redução inicialmente, seguida de um aumento do valor de FWHM, indicando que até a segunda semana após o ensaio, as AgNPs ainda estavam em processo de formação e estabilização. Então, com o passar do tempo, iniciou-se um processo de aumento de diâmetro médio de forma heterogênea, aumentando assim a polidispersividade da solução. O ensaio N4 mostrou os resultados mais consistentes nesta análise, visto que manteve o valor de FWHM mais baixo ao longo do tempo. O ensaio N2 (proporção 1:1) teve uma evolução diferente, de forma que o valor de FWHM foi decrescente ao longo do tempo, além de parecer que houve uma tendência à estabilização da 3ª para a 4ª semana. Isto pode sugerir que, para esta proporção, a cinética é mais lenta e, por isto, o processo de crescimento foi mais regular e resultou em uma solução cujas partículas possuíam diâmetro médio maior, porém com menor dispersividade, se comparado aos resultados obtidos para o ensaio N7, com proporção menor (1:5) em todas análises.

5.4.2. Síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor metálico

As principais diferenças notáveis entre estes ensaios e os realizados com AgNO₃ como precursor dizem respeito à proporção entre nAg:nCit e aos momentos de registro e amostragem. Sobre a proporção, iniciou-se adotando a referência para este trabalho [59], de 1:1,3673, e a menor proporção (1:5). Observações feitas nos

ensaios, que serão melhor exploradas, permitiram concluir que não seria necessário utilizar as demais proporções. Os momentos de amostragem *a* e *c* seguiram de forma que se referiam ao tempo 0 e início da mudança de cor, respectivamente. Porém, ao notar que a mudança de cor levou um tempo maior para ocorrer, os momentos *c*, *d* e *e* foram fixados em tempos diferentes, de 30, 45 e 60 minutos, respectivamente, para os dois ensaios.

Os tempos levados por cada ensaio para mudança (*b*) de cor estão na Tabela 15, juntamente com os tempos fixados para os tempos intermediários (*c* e *d*) e final (*e*) dos ensaios.

Tabela 15 - Tempos de reação para cada momento dos ensaios de síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor metálico

Ensaio	nAg:nCit	Momento <i>a</i>	Momento <i>b</i>	Momento <i>c</i>	Momento <i>d</i>
C1	1:1,3673	20'48"	30'	45'	60'
C2	1:5	21'			

Os valores de pH e potencial foram medidos no início e no final de cada ensaio e são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores de pH e potencial medidos no início e final dos ensaios de síntese de AgNPs com AgCl como precursor

Ensaio	pH		E (mV)	
	Inicial	Final	Inicial	Final
C1	11,27	9,81	430	483
C2	11,46	9,57	423	467

Nota-se que o valor do pH no início dos ensaios é superior aos valores medidos nos ensaios de síntese com AgNO₃. A causa disso é o fato de a solução precursora ser proveniente de uma solução concentrada de NH₄OH, composto alcalino responsável por elevar o pH do meio, tornando-o alcalino também. Isto irá influenciar diretamente no resultado da síntese de AgNPs.

Os registros fotográficos dos ensaios C1 e C2 foram realizados e apresentaram alguma diferença entre si, como pode ser visto abaixo, nas Figuras 30 e 31:

Figura 38 - Registro fotográfico do ensaio C1, síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor

Figura 39 - Registro fotográfico do ensaio C2, síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor

No ensaio C1 a coloração evoluiu de forma mais sutil do que no ensaio C2, de forma que este último se assemelhou mais às sínteses realizadas com AgNO_3 em intensidade.

As curvas obtidas pelas análises de espectrofotometria UV-VIS das amostras coletadas ao longo do tempo e as curvas de estabilidade ao longo de 1, 2, 3 e 4 semanas podem ser vistas na Figura 40.

Figura 40 - Espectros UV-VIS dos ensaios C1 e C2 de síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor, durante o ensaio (A e B) e ao longo de 1, 2, 3 e 4 semanas (C e D)

Como esperado tendo em vista as observações dos registros fotográficos, a máxima absorbância obtida em ambos os ensaios é de 0,27, resultado bastante inferior quando comparado aos obtidos nos ensaios de síntese utilizando AgNO_3 como precursor. Outra diferença entre as sínteses com os diferentes precursores é o fato de os picos obtidos ao longo das semanas estarem praticamente sobrepostos quando se utiliza o AgCl, indicando a estabilidade da solução ao longo do tempo.

Assim, todas análises a respeito de absorbância máxima, posicionamento do pico (para cálculo do diâmetro médio) e FWHM foram realizadas, da mesma forma, para as amostras retiradas, somente ao longo do tempo. Os resultados se encontram reunidos na Tabela 17.

Tabela 17 - Valores obtidos e calculados de máxima absorvância, diâmetro médio e FWHM ao longo do tempo, para síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor

Ensaio	Tempo (semanas)	Máx. Absorvância	Diâmetro Médio (nm)	FWHM (nm)
C1	0	0,068	43,1	165,8
	1	0,072	48,9	171,8
	2	0,077	46,0	183,0
	3	0,117	47,4	177,7
	4	0,074	47,4	173,9
C2	0	0,269	36,7	93,6
	1	0,281	35,2	92,7
	2	0,288	33,8	94,1
	3	0,074	51,0	173,7
	4	0,292	32,4	91,4

No ensaio C2, além da maior concentração de AgNPs observada por valores mais altos de absorvância do que no ensaio C1, também foi notado que o diâmetro médio das nanopartículas foi menor, com maior monodispersividade, o que pôde ser observado pelos valores inferiores de FWHM, se comparados com o ensaio C1. Os valores referentes à análise da amostra de 3 semanas do ensaio C2 foram desconsiderados por se apresentarem fora do padrão observado internamente, o que pode ter ocorrido devido a interferências externas na análise, como no caminho ótico da cubeta estar danificado.

Para efeito comparativo, os ensaios nas mesmas condições (no que diz respeito à proporção molar) com os dois precursores metálicos diferentes foram analisados, com relação a absorvância e estabilidade ao longo do tempo, conforme observado na Figura 41.

Figura 41 - Comparativo de valores de absorbância máxima obtidos nos ensaios de AgNPs utilizando AgNO₃ e AgCl como precursor, ao longo do tempo

É possível observar que os ensaios foram diferentes entre si, tanto em relação aos valores de concentração ou diâmetro de partículas quanto ao comportamento ao longo do tempo. A concentração de AgNPs foi maior e crescente para a síntese tendo como precursor o AgNO₃, enquanto apresentou valores de concentração inferiores e constantes ao longo do tempo para a síntese com AgCl como precursor. Assim, a síntese com AgNO₃, para uma mesma concentração de precursor metálico, foi mais efetiva resultando em uma maior produção de AgNPs.

Os diâmetros médios ao longo do tempo também foram comparados e o resultado pode ser visto na Figura 42.

Figura 42 - Comparativo de valores de diâmetro médio calculado nos ensaios de AgNPs utilizando AgNO₃ e AgCl como precursor, ao longo do tempo

A principal diferença entre os diâmetros médios calculados é observada entre os ensaios com proporção de 1:5 (nAg:nCit). As AgNPs sintetizadas com AgCl como precursor tiveram, ao final de 4 semanas, cerca da metade do diâmetro médio das sintetizadas com AgNO₃ na mesma proporção. Os diâmetros médios obtidos na síntese com AgCl são, inclusive, inferiores aos obtidos por outros trabalhos [46, 80] utilizando o método do citrato de sódio. Isto indica um melhor resultado em termos de diâmetro médio para as AgNPs sintetizadas com AgCl.

Sobre o grau de monodispersividade das AgNPs, ou seja, o quão próximo o diâmetro das partículas estão do diâmetro médio, o comparativo dos valores calculados de FWHM pode ser visto na Figura 43.

Figura 43 - Comparativo de valores de FWHM calculado nos ensaios de AgNPs utilizando AgNO₃ e AgCl como precursor, ao longo do tempo

Fica claro que a proporção molar exerce maior influência na síntese com AgCl do que com AgNO₃ e que os menores valores foram obtidos nos ensaios cujo precursor utilizado foi AgCl na proporção molar de 1:5 (nAg:nCit). Estes valores se mantiveram praticamente constantes ao longo do tempo, indicando a estabilidade das partículas. Ou seja, além de resultar em AgNPs de menor diâmetro, sua monodispersividade foi maior, e a solução mais estável, demonstrando que esta seria a melhor condição para síntese de AgNPs até o presente momento.

Porém um dado que deve ser melhor investigado é o fato de a concentração obtida de AgNPs ter sido menor nas sínteses com AgCl, o que pode estar relacionado com uma observação feita nos ensaios de síntese, e será melhor explorada.

Para ambos ensaios, foi observado, a partir do momento *d*, a formação de um precipitado de coloração cinza chumbo, que foi aumentando em quantidade com o passar do tempo e pode ser visto na Figura 44.

Figura 44 - Identificação do precipitado formado durante o ensaio de síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor, nos ensaios C1 (A) e C2 (B)

No ensaio C1, verificou-se a formação de precipitado em menor quantidade quando comparado ao ensaio C2, o que pode ser explicado pela diferença na quantidade de agente redutor utilizada. Para a coleta das amostras a serem posteriormente analisadas, a solução foi filtrada a vácuo em filtro de nitrato de celulose (porosidade 0,2 μm). O sólido foi lavado com água Milli-Q e seco em estufa a 60°C por 24 h para posterior análise por MEV/EDS.

Para ajudar a entender o comportamento da síntese de AgNPs tendo AgCl como precursor, o sistema e seus respectivos parâmetros foram utilizados para construção do diagrama de especiação das espécies envolvidas, como mostrado na Figura 45.

Figura 45 - Diagrama de especiação para o sistema de síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor

A região destacada em amarelo da Figura 45 mostra a faixa de pH medido no sistema durante a síntese (inicial e final). É possível observar que nesta região pode haver espécies insolúveis de prata presentes em concentração elevada, como AgCl,

Ag^0 (prata metálica) e Ag_2O . A presença do complexo diamin-prata, que é a espécie solúvel de interesse no trabalho, é notada em valores de pH mais baixos, entre 3,2 e 5,2 (destaque verde), e ainda assim sua concentração é inferior à de espécies insolúveis, como AgCl e Ag metálica. Além disso, valores alcalinos de pH, ainda que possibilitem que a síntese de AgNPs ocorra, podem favorecer a formação de prata micrométrica [78].

Com base nas considerações acima, o sólido retido no filtro nos dois ensaios foi analisado em MEV/EDS. A imagem capturada e os espectros referentes às regiões e pontos do ensaio C1 e C2 estão nas Figuras 38 e 39, respectivamente.

Figura 46 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV/EDS do precipitado obtido no ensaio C1, aproximação de 4100x

Figura 47 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV/EDS do precipitado obtido no ensaio C2, aproximação de 7600x

De maneira geral, o sólido precipitado nos dois ensaios, C1 e C2, apresentou morfologia e composição semelhantes, se considerada a análise da região e as dimensões dos cristais formados. As imagens obtidas mostram estruturas bem definidas, em sua maioria cúbicas, porém é possível observar que há estruturas em forma de tetraedro e bastões.

A Figura 46, referente ao ensaio C1, mostra, de forma ampla, que é possível encontrar estas estruturas distribuídas por toda região, e a análise desta região mostra que há picos bem definidos de cloro e prata, e a concentração atômica de ambos elementos encontra-se próxima da proporção de 1:1, o que indica que pode haver a presença de cristais de AgCl no meio. Porém, ao analisar um ponto específico (ponto 1), em uma estrutura em particular, nota-se que há uma intensidade muito maior de prata em relação ao cloro, e a proporção atômica corrobora isto. O mesmo acontece para região e pontos da Figura 47, referentes ao ensaio C2, mesmo em estruturas de diferentes morfologias, o que sugere que se tratam do mesmo material. Embora seja possível encontrar estudos [39] que atribuem o mesmo resultado a partículas de AgCl, o espectro de EDS e a concentração relativa de prata e cloro não

condizem com isto, e evidencia que há uma concentração muito maior de prata se comparada ao cloro.

Prata micrométrica pode ser observada na faixa de magnitude analisada acima e em morfologia semelhante, além do fato de a síntese de AgNPs em pH alcalino favorecer a redução a nível de possibilitar a precipitação de prata micrométrica [78, 84]. Assim, a análise dos resultados obtidos, principalmente pelo espectro de EDS, leva à conclusão de que o precipitado possui partículas de prata micrométrica, e pode conter também cristais de AgCl em menor concentração. Esta conclusão possui sustentação teórica no diagrama de especiação apresentado na Figura 45, que mostra que no pH e potencial nos quais a solução se encontrava no momento da síntese, a concentração de prata metálica ($\text{Ag}_{(\text{cr})}$, curva marrom) e de AgCl sólido (curva amarela) é maior do que a concentração do metal na forma solúvel (Ag^+ e AgNO_3).

Assim, o resultado da síntese de AgNPs utilizando AgCl (diamin-prata) como precursor no que diz respeito à concentração de nanopartículas ter sido inferior aos ensaios de síntese utilizando AgNO_3 como precursor devido a formação de precipitado. Todo metal na forma solúvel susceptível à redução pelo citrato foi, de fato, reduzido sob as condições ótimas que o meio alcalino propiciou e resultou em AgNPs estáveis, estabilidade esta que se manteve ao longo do tempo, uma vez que não havia disponibilidade de íons metálicos para serem reduzidos a nanopartículas metálicas. Não obstante, notou-se que, mesmo após a filtração, em algumas amostras do ensaio C2 a reação de redução teve continuidade, com a formação de precipitado, como pode ser visto na Figura 48:

Figura 48 - Formação de precipitado na amostra filtrada de AgNPs do ensaio C2, após algumas horas de repouso

O material precipitado foi novamente filtrado e analisado em MEV/EDS, e apresentou o mesmo resultado obtido para a análise do precipitado filtrado na primeira análise, apresentando ser de partículas de prata micrométrica e AgCl.

6. CONCLUSÕES

A execução deste trabalho e análise dos resultados obtidos permitiu que as seguintes conclusões fossem obtidas:

- As placas de memória de computadores obsoletos do modelo *lead free* – comprovado pela presença de prata e ausência de chumbo na análise física da solda – são compostas de materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos. A fração cerâmica constitui a maior parte da placa, com 50,6% do total em massa, a fração polimérica constitui 28,4% do total em massa e a fração metálica corresponde a 21%. A prata corresponde a 0,045% da massa total da amostra.
- Por meio de uma rota de lixiviação ácida em meio oxidante, com H_2SO_4 2 M como agente lixiviante em uma relação sólido-líquido de 1:20 por 12 horas, é possível recuperar 97,3% da prata das placas de circuito impresso.
- A prata recuperada no processamento hidrometalúrgico das placas de memória pode ser isolada dos demais metais presentes no liquor como AgCl pelo processo de precipitação seletiva.
- A síntese de nanopartículas de prata pelo método de Turkevich utilizando AgNO_3 como precursor tem seu melhor resultado em relação a eficiência e consumo de reagentes utilizando a relação molar $n\text{Ag}:n\text{Cit}$ de 1:2, o que resulta em nanopartículas monodispersas e estáveis ao longo de 4 semanas, com diâmetro médio entre 55 e 74 nm.
- A síntese de nanopartículas de prata pelo método de Turkevich utilizando AgCl como precursor (diamin-prata) não apresentou rendimento esperado em decorrência da precipitação de prata micrométrica durante a redução. Este fato, que pode estar associado ao pH e será melhor explorado. Não obstante, o ensaio que apresentou melhores resultados dentre os estudados, cuja relação molar $n\text{Ag}:n\text{Cit}$ foi de 1:5, resultou em nanopartículas mais estáveis e com menor dispersividade, se comparado

às mesmas condições utilizando AgNO_3 como precursor, e diâmetro médio entre 32 e 36 nm.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1. Caracterização e processamento hidrometalúrgico das PCIs

A classificação granulométrica deverá ser melhor explorada em termos de caracterização física e química, a fim de estudar a possibilidade da concentração da prata em frações granulométricas específicas para viabilizar sua recuperação. Sugere-se uma lixiviação de cada fração granulométrica nas mesmas condições utilizadas por este trabalho para avaliar se há uma mesma influência da relação sólido-líquido e do tempo quando os metais estão combinados em proporções diferentes do que na placa como um todo.

7.2. Sínteses de AgNPs

De maneira geral, todos os parâmetros observados com base na análise de espectrofotometria UV-VIS das sínteses de AgNPs indicam que a tendência observada poderia ser mantida ao longo do tempo, o que de fato será analisado na continuidade deste trabalho. Também como parte de sugestão de continuidade do presente trabalho, poderá ser realizada a captura de imagens por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das AgNPs obtidas para que seja possível observar as partículas formadas, e avaliar se os resultados referentes à análise de diâmetro e dispersividade corroboram com os resultados obtidos até então.

A respeito da síntese realizada com AgCl (diamin-prata) como precursor, um estudo a respeito da variação de pH (baseado nos diagramas apresentados) poderá ser conduzido. Uma alternativa para isto é o estudo da utilização de Ag_2O como precursor, visto que se trata de um composto mais solúvel e estável e que pode ser obtido a partir da reação do AgCl com NaOH sob condições controladas.

Além disso, é importante estabelecer uma rota única que vai desde a obtenção da prata até sua aplicação direta como precursor metálico de uma síntese de nanopartículas de prata, estável, sem a formação de subprodutos, a partir de um controle assertivo das variáveis de processo, pode ser conduzido. A partir daí, é

relevante avaliar o potencial mercadológico das nanopartículas obtidas, estudando possíveis aplicações para elas.

8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos publicados em anais de congressos nacionais e internacionais

CARVALHO, M. A.; CALDAS, M. P. K.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Influência da relação sólido-líquido na rota hidrometalúrgica de lixiviação ácida de placas de circuito impresso de computadores para recuperação de metais. In: 72º Congresso Anual da ABM, São Paulo – SP, 2017.

CARVALHO, M. A.; CALDAS, M. P. K.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Characterization of PCBs from obsolete computers aiming the recovery of precious metals. In: TMS 2018: Annual Meeting and Exhibition, Phoenix – AZ, 2018.

CARVALHO, M. A.; ANDRADE, L. M.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Study of the recovery of copper and silver of printed circuit boards from obsolete computers through one-step acid leaching. In: SUM 2018: Fourth Symposium on Urban Mining and Circular Economy, Bergamo – Italy, 2018.

CARVALHO, M. A.; GOMES, K. E.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Characterization of lead free printed circuit boards from obsolete computers through SEM-EDS. In: SUM 2018: Fourth Symposium on Urban Mining and Circular Economy, Bergamo – Italy, 2018.

ANDRADE, L. M.; ROSARIO, C. G. A.; CARVALHO, M. A.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Copper recovery from printed circuit boards from smartphones through bioleaching. In: TMS 2019: Annual Meeting and Exhibition, San Antonio – USA, 2019.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GHOSH, B.; GHOSH, M. K.; PARHI, P.; MUKHERJEE, P. S.; MISHRA, B. K. Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status. **Journal of Cleaner Production**, v. 94, p. 5-19, 2015.
- [2] SHOKRI, A.; PAHLEVANI, F.; LEVICK, K.; COLE, I.; VEENA, S. Synthesis of copper-tin nanoparticles from old computer printed circuit boards. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 2586-2592, 2017.
- [3] KUMAR, V.; LEE, J.; JEONG, J.; JHA, M. K.; KIM, B.; SINGH, R. Recycling of printed circuit boards (PCBs) to generate enriched rare metal concentrate. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 805-813, 2015.
- [4] DYLLA, H. F.; CORNELIUSSEN, S. T. John Ambrose Fleming and the Beginning of Electronics. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 23, n. 4, p. 1244–1251, 2005.
- [5] FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental. **Diretriz Técnica para o licenciamento ambiental de atividades envolvendo equipamentos eletroeletrônicos inservíveis**. 2016. Disponível em: <<http://www.fepam.rs.gov.br/CENTRAL/DIRETRIZES/DT-003-2016.PDF>> Acesso em: 17 ago. 2017.
- [6] IDEC – Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor. **Mais da metade dos equipamentos eletrônicos é substituída devido à obsolescência programada**. 2014. Disponível em: <<https://idec.org.br/o-idec/sala-de-imprensa/release/mais-da-metade-dos-equipamentos-eletronicos-e-substituida-devido-a-obsolescencia-programada>> Acesso em: 8 dez. 2017.
- [7] ABDI – Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Logística reversa de equipamentos eletroeletrônicos: análise de viabilidade técnica e econômica**. 2013. Disponível em: <http://www.abdi.com.br/Estudo/Logistica%20reversa%20de%20residuos_.pdf> Acesso em: 8 dez. 2017.
- [8] ZHAN, L.; XIANG, X.; XIE, B.; SUN, J. A novel method of preparing highly

dispersed spherical lead nanoparticles from solders of waste printed circuit boards. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 261-267, 2016.

[9] DIAZ, L. A.; LISTER, T. E.; PARKMAN, J. A.; CLARK, G. G. Comprehensive process for the recovery of value and critical materials from electronic waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 125, p. 236-244, 2016.

[10] XU, Y., LI, J., LILILIU. Current status and future perspective of recycling copper by hydrometallurgy from waste printed circuit boards. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 162-170, 2016.

[11] PARK, Y. J.; FRAY, D. J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1152-1158, 2009.

[12] CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 228-256, 2008.

[13] ILYAS, S.; RUAN, C.; BHATTI, H. N.; GHOURI, M. A.; ANWAR, M. A. Column bioleaching of metals from electronic scrap. **Hydrometallurgy**, v. 101, p. 135-140, 2010.

[14] KAYA, M. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. **Waste Management**, v. 57, p. 64-90, 2016.

[15] CAYUMIL, R.; KHANNA, R.; RAJARAO, R.; MUKHERJEE, P. S.; SAHAJWALLA, V. Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste. **Waste Management**, v. 57, p. 121-130, 2016.

[16] SOHAILI, J.; MUNIYANDI, S.K.; MOHAMAD, S. S. A review on printed circuit boards waste recycling technologies and reuse of recovered nonmetallic materials. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 3, n. 2, p. 1-7, 2012.

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

[18] ZIGLIO, L. A **Convenção de Basiléia e o destino dos resíduos industriais no Brasil**. 2005. 140 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Geografia da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

[19] EUROPEAN PARLIAMENT: The Council of the European Union. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). **Official Journal of the European Union**, v. 13, n. 2, p. 1-24, 2003.

[20] EUROPEAN PARLIAMENT: The Council of the European Union. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council on the Restriction of the

Use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment (RoHS). **Official Journal of the European Union**, p. 19-23, 2003.

[21] BUZIN, P. J. W. K.; HECK, N. C.; TUBINO, R. M. C. Recuperação dos metais e separação da liga de solda Sn-Pb de resíduos de fabricação de placas de circuito impresso utilizando sistemas termodinâmicos autorreagentes. In: XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Sourthern Hemisphere on Mineral Technology, 2013, Goiânia. **Anais...** Goiânia, 2013. p. 457-464.

[22] SUNIL, H. Green electronics through legislation and lead free soldering. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 36, p. 145-151, 2008.

[23] BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 3 ago. 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm> Acesso em 10 jun. 2018.

[24] CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Conama nº 401, de 4 de novembro de 2008. **Diário Oficial da União**, n. 215, p. 108-109.

[25] CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, n. 053, p. 58-63.

[26] CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Conama nº 430, de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**, n. 092, p. 89-97.

[27] JÚNIOR, S. de S. H.; MOURA, F. P.; CORREA, R. S.; AFONSO, J. C. Processamento de Placas de Circuito Impresso de Equipamentos Eletroeletrônicos de pequeno porte. **Química Nova**, v. 36, n. 4, p. 570-576, 2013.

[28] KUMARI, A; JHA, M. K.; LEE, H.; SINGH, R. P. Clean process for recovery of metals and recycling of acid from the leach liquor of PCBs. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4826-4834, 2016.

[29] BIDINI, G.; FANTOZZI, F.; BARTOCCI, B.; D’ALESSANDRO, P.; D’AMICO, M.; et al. LARANCI, P.; SCOZZA, E.; ZAGAROLI, M. Recovery of precious metals from scrap printed circuit boards through pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 111, p. 140-147, 2015.

[30] POOLE JR., C. P.; OWENS, F. J. **Introduction to Nanotechnology**. New Jersey: Wiley, 2003.

[31] GOGOTSI, Y. **Nanomaterials Handbook**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006.

[32] LI, P.; LI, S.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; HAN, G. Green synthesis of β -CD-functionalized monodispersed silver nanoparticles with enhanced catalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p. 26-31, 2017.

- [33] BIAO, L.; TAN, S.; WANG, Y.; GUO, X.; FU, Y.; XU, F.; ZY, Y.; LIU Z. Synthesis, characterization and antibacterial study on the chitosan-functionalized Ag nanoparticles. **Materials Science & Engineering C**, v. 76, p. 73-80, 2017.
- [34] ILYAS, S. U.; PENDYALA, R.; MARNENI, N. Stability of Nanofluids. In: KORADA, V. S.; HAMID, N. H. B. **Engineering Applications of Nanotechnology: From Energy to Drug Delivery**. Cham: Springer, 2017. p. 1-32.
- [35] TAN, K. S.; CHEONG, K. Y. Advances of Ag, Cu, and Ag-Cu alloy nanoparticles synthesized via chemical reduction route. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, p. 1537-1566, 2013.
- [36] DEHNAVI, A. S.; RAISI, A.; AROUJALIAN, A. Control size and stability of colloidal silver nanoparticles with antibacterial activity prepared by a green synthesis method. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal chemistry**, v. 43, n. 5, p. 543-551, 2013.
- [37] CHEN, H.; LIU, Y.; ZHAO, G. Synthesis and characterization of hollow silver spheres at room temperature. **Electronic Materials Letters**, v. 7, n. 2, p. 151-154, 2011.
- [38] KIM, D.; JEONG, S.; MOON, J. Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection. **Nanotechnology**, v. 17, p. 4019-4024, 2006.
- [39] COSKUN, S.; AKSOY, B.; UNALAN, H. E. Polyol synthesis of Silver Nanowires: an extensive parametric study. **Crystal Growth & Design**, v. 11, p. 4963-4969, 2011.
- [40] GORUP, L. F.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; CMARGO, E. R. Moderating effect of ammonia on particle growth and stability of quasi-monodisperse silver nanoparticles synthesized by the Turkevich method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 360, p. 355-358, 2011.
- [41] PERSONICK, M. L.; LANGILLE, M. R.; ZHANG, J.; WU, J.; LI, S.; MIRKIN, K. A. Plasmon-mediated synthesis of silver cubes and unusual twinning structures using short wavelength excitation. **Small**, v. 9, n. 11, p. 1947-1953.
- [42] EWAIS, H. A. Kinetics and mechanism of the formation of silver nanoparticles by reduction of silver (I) with maltose in the presence of some active surfactants in aqueous medium. **Transition Metal Chemistry**, v. 39, p. 487-493, 2014.
- [43] SINGH, M.; SINHA, I.; MANDAL, R. K. Role of pH in the green synthesis of silver nanoparticles. **Materials Letters**, v. 63, p. 425-427, 2009.
- [44] VELGOSOVÁ, O.; MRAŽÍKOVÁ, A.; MARCINČÁKOVÁ, R. Influence of pH on green synthesis of Ag nanoparticles. **Materials Letters**, v. 180, p. 336-339, 2016.

- [45] EDISON, T. N. J. I.; LEE, Y. R.; SETHURAMAN, M. G. Green synthesis of silver nanoparticles using *Terminalia cuneata* and its catalytic action in reduction of direct yellow-12 dye. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 161, p. 122-129, 2016.
- [46] PILLAI, Z. S.; KAMAT, P. V. What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 945-951, 2004.
- [47] ELZEY, S.; GRASSIAN, V. H. Agglomeration, isolation and dissolution of commercially manufactured silver nanoparticles in aqueous environments. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, n. 15, p. 1945-1958.
- [48] FROST, M. S.; DEMPSEY, M. J.; WHITEHEAD, D. E. The response of citrate functionalised gold and silver nanoparticles to the addition of heavy metal ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 518, p. 15-24, 2017.
- [49] PETRYAYEVA, E.; KRULL, U. J. Localized plasmon surface resonance: nanostructures, bioassays and biosensing: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 706, n. 1, p. 8-24, 2011.
- [50] SILVA, M. D. R. Ionizing Radiation Detectors. In: NENOI, M. **Evolution of Ionizing Radiation Research**. IntechOpen, 2015. p. 189-209.
- [51] OLIVEIRA, J. P.; PRADO, A. R.; KEIJOK, W. J.; RIBEIRO, M. R. N.; PONTES, M. J.; NOGUEIRA, B. V.; GUIMARAES, M. C. A helpful method for controlled synthesis of monodisperse gold nanoparticles through response surface modeling. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017, *in press*.
- [52] DONG, X.; GAO, Z.; FANG, K.; ZHANG, W.; XU, L. Nanosilver as a new generation of silver catalysts in organic transformations for efficient synthesis of fine chemicals. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, p. 2554-2574, 2015.
- [53] RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 76-83, 2009.
- [54] CHEON, J. Y.; PARK, W. H. Green synthesis of silver nanoparticles stabilized with Mussel-inspired protein and colorimetric sensing of Lead (II) and Copper (II) ions. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 17, n. 12, p. 1-10 2013.
- [55] OLIVEIRA, J. F. A.; SAITO, A.; BIDO, A. T.; KOBAG, J.; STASSEN, H. K.; CARDOSO, M. B. Defeating bacterial resistance and preventing mammalian cells toxicity through rational design of antibiotic-functionalized nanoparticles. **Scientific Reports**, v. 7, 1326, 2017.
- [56] SUN, Y.; XIA, Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. **Science**, v. 298, p. 2176-2179, 2002.

- [57] MOLLEMAN, B.; HIEMSTRA, T. Time, pH, and size dependency of silver nanoparticle dissolution: the road to equilibrium. **Environmental Science Nano**, v. 4, p. 1314-1327.
- [58] TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, p. 55-75, 1951.
- [59] LEE, P. C.; MEISEL, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 17, p. 3391-3395, 1982.
- [60] PACIONI, N. L.; BORSARELLI, C. D.; REY, V.; VEGLIA, A. Synthetic Routes for the preparation of silver nanoparticles: a mechanistic perspective. In: ALARCON, E. I.; GRIFFITH, M.; UDEKWU, K. I. **Silver Nanoparticle Applications: in the fabrication and design of medical and biosensing devices**. Cham: Springer, 2015.
- [61] MORAES, V. T. **Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impresso de celulares obsoletos**. 2011. 120 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- [62] OGUNNIYI, I. O.; VERMAAK, M. K. G.; GROOT, D. R. Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations. **Waste Management**, v. 29, p. 2140-2146, 2009.
- [63] CALDAS, M. P. K. **Síntese de nanopartículas de prata a partir da reciclagem de placas de circuito impresso**. 2017. 154f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- [64] HAQUE, M. N.; KWON, S.; CHO, D. Formation and stability of silver nanoparticles in aqueous and organic medium. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 7, p. 2072-2078, 2017.
- [65] BHADURI G. A.; LITTLE, R.; KHOMANE, R. B.; LOKHANDE, S. U.; KULKARNI, B. D.; MENDIS, B. G.; SILLER, L. Green synthesis of silver nanoparticles using sunlight. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 258, p. 1-9, 2013.
- [66] MARQUES, A. C.; MARRERO, J. C.; Malfatti, C. F. A review of the recycling of non-metallic fractions of printed circuit boards. **SpringerPlus**, v. 2, n. 521, 2013.
- [67] GUO, J.; GUO, J.; XU, Z. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2-3, p. 567-590, 2009.
- [68] MURUGAN, R. V.; BHARAT, S.; DESHPADE, A. B.; VARUGHESE, S.; HARIDOSS, P. Milling and separation of the multi-component printed circuit board

materials and the analysis of elutriation based on a single particle model. **Powder Technology**, v. 183, n. 2, p. 169–176, 2008.

[69] GURUNG, M.; ADHIKARI, B. B.; KAWAKITA, H.; OHTO, K.; INOUE, K.; ALAM, S. Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiurea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. **Hydrometallurgy**, v. 133, p. 84–93, 2013.

[70] SILVAS, F. P. C.; CORREA, M. M. J.; CALDAS, M. P. K.; MORAES, V. T.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Printed circuit board recycling: Physical processing and copper extraction by selective leaching. **Waste Management**, v. 46, p. 503-510, 2015.

[71] OH, C. J.; LEE, C. O.; YANG, H. S.; HA, T. J.; KIM, M. J. Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 53, p. 897-902, 2012.

[72] POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Pergamon Press, NY. 1966.

[73] PUIGDOMENCH, I. Hydra-Medusa – **Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms**, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2001.

[74] ŽIŪKAITĖ, S.; IVANAUSKAS, R.; TATARIANTS, M.; DENAFAS, G. Feasibilities for hydrometallurgical recovery of precious metals from waste printed circuit boards in Lithuania. **Chemija**, v. 28, n. 2, p. 109-116, 2017.

[75] HAVLIK, T.; PETRANIKOVA, D. H. MISKUFOVA. Hydrometallurgical treatment of used printed circuit boards after thermal treatment. **Waste Management**, v. 31, p. 1542-1546, 2011.

[76] VERMA, A.; MEHATA, M. S. Controllable synthesis of silver nanoparticles using Neem leaves and their antimicrobial activity. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 9, n. 1, p. 109-115, 2016.

[77] CHOLULA-DÍAZ, J. L.; LOMELÍ-MARROQUIN, D.; PRAMANICK, B.; NIETO-ARGUELLO, A.; CANTÚ-CASTILLO, L. A.; HWANG, H. Synthesis of colloidal silver nanoparticle clusters and their application in ascorbic acid detection by SERS. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 163, p. 329-335, 2018.

[78] CAMARGO, E. R.; LEITE, E. R.; RIBEIRO, C. Efeito do pH na síntese de uma dispersão coloidal de nanopartículas de prata utilizando o ácido cítrico como agente redutor. In: 30º Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia. **Anais... Águas de Lindóia**, 2007.

[79] MELO JR, M. A.; SANTOS, L. S. S.; GONÇALVES, M. C.; NOGUEIRA, A. F. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1872-1878, 2012.

- [80] AGNIHOTRI, S.; MUKHERJI, S.; MUKHERJI, S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5-100 nm using the same protocol and their antibacterial activity. **RSC Advances**, v. 4, p. 3974-3983, 2014.
- [81] SONDI, I.; GOIA, D. V.; MATIJEVIĆ, E. Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 260, p. 75-81, 2003.
- [82] JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. Seeding growth for size control of 5-40 nm diameter gold nanoparticles. **Langmuir**, v. 17, p. 6782-6786, 2001.
- [83] ORIGIN. Version 9.4.0.220. Northampton, MA: OriginLab Corporation. Programa de Computador. 2017.
- [84] DENG, Z.; MANSUIPUR, M.; MUSCAT, A. J. New method to single-crystal micrometer-sized ultra-thin silver nanosheets: synthesis and characterization. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 867-873, 2009.
- [85] ZHU, X.; NIE, C.; ZHANG, H.; LYU, X.; QIU, J., LI, L. Recovery of metals in waste printed circuit boards by flotation technology with soap collector prepared by waste oil through saponification. **Waste Management**, v. 89, p. 21-26, 2019.
- [86] KASPER, A. C.; VEIT, H. M. Gold recovery from printed circuit boards of mobile phones scraps using a leaching solution alternative to cyanide. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 03, o. 931-942, 2018.