

YARA MARINATO VIEIRA

Recuperação da prata proveniente de placas de circuito impresso (PCIs) de celulares obsoletos
utilizando processo hidrometalúrgico e aplicação em síntese de nanopartículas de prata

SÃO PAULO
2021

YARA MARINATO VIEIRA

Recuperação da prata proveniente de placas de circuito impresso (PCIs) de celulares obsoletos utilizando processo hidrometalúrgico e aplicação em síntese de nanopartículas de prata

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

SÃO PAULO
2021

YARA MARINATO VIEIRA

Recuperação da prata proveniente de placas de circuito impresso (PCIs) de celulares obsoletos utilizando processo hidrometalúrgico e aplicação em síntese de nanopartículas de prata

Versão Corrigida

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

Área de concentração: Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. Denise Croce Romano Espinosa

Coorientadora: Dra. Lidiane Maria de Andrade

SÃO PAULO
2021

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.

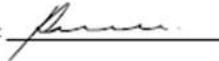
Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _29_de_Junho_de_2021

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



Catálogo-na-publicação

Marinato Vieira, Yara

Recuperação da prata proveniente de placas de circuito impresso (PCIs) de celulares obsoletos utilizando processo hidrometalúrgico e aplicação em síntese de nanopartículas de prata / Y. Marinato Vieira, D. Crocco Romano Espinosa, L. Maria de Andrade -- versão corr. -- São Paulo, 2021.

104 p.

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

1.Placas de circuito impresso 2.Hidrometalurgia, 3.Nanopartículas de prata. I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t. III.Crocco Romano Espinosa, Denise IV.Maria de Andrade, Lidiane

Pra você que acreditou e depositou tanta confiança em mim,

Prof. Dr. Elias Meira Silva.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à Deus pela vida.

Agradeço à minha orientadora Profa. Dra. Denise Espinosa pela oportunidade de me orientar e por incentivar o meu aprendizado.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pela oportunidade concedida.

À minha coorientadora Dra. Lidiane Maria de Andrade pela confiança, orientação e paciência. Sou imensamente grata pelo conhecimento que recebi ao longo desses anos. Essa conquista também é sua.

Ao Dr. Giovani Pavoski pelo constante incentivo e pelas sugestões valiosas que auxiliaram nas etapas deste trabalho, principalmente na síntese de AgNPs.

Ao Prof. Dr. Henrique Toma do Instituto de Química da USP pelos ensinamentos e sugestões deste trabalho.

Ao Dr. Carlos Gonzalo Alvarez pela ajuda preciosa na etapa de aplicação das AgNPs deste trabalho.

Ao Dr. Sérgio Henrique Forini pela amizade e pelos valiosos ensinamentos dados durante a minha formação profissional.

À minha mãe Dalva que através da sua coragem me ensinou a lutar na vida pelos meus objetivos.

À Tania Ismério pelo enorme carinho de mãe, referencial de vida e amizade.

Às minhas amigas Joseane, Kemily, Juliana e Nicolý pelos bons momentos de descontração, compreensão e motivação ao longo desses anos de convivência no Larex.

À Raquel Húngaro Costa pela presença, incentivo, apoio e paciência de todas as formas possíveis durante este trabalho, a quem qualquer agradecimento seria pouco.

À Thamiris Auxiliadora Gonçalves Martins pela amizade e apoio no meu aprendizado de aprimoramento na área da pesquisa científica.

Aos colegas do Larex pelo suporte e valiosos ensinamentos que foram adquiridos por mim, os quais me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

À técnica Ana Carolina Fadel Dalsin por toda ajuda técnica e pessoal concedidas, que me fortaleceram muito nesses anos.

Ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela concessão do uso do equipamento Zetasizer Nano Series que foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

À Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial (EMBRAPII-FUSP) pelo suporte financeiro do projeto de pesquisa.

À todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para a execução deste trabalho.

RESUMO

As placas de circuito impresso (PCIs), principal componente dos equipamentos eletroeletrônicos (EEEs), apresentam composição variada. No geral, elas são constituídas por materiais cerâmicos, poliméricos e elementos metálicos, sendo que alguns deles possuem valor econômico, como, por exemplo, cobre, prata, ouro, níquel e paládio. Por outro lado, existem elementos que são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde, como chumbo, mercúrio e cádmio. Em relação à prata, além de possuir um alto valor econômico também pode ser reinserida na cadeia produtiva na forma de outros produtos, como por exemplo, nanopartículas. A prata presente nas PCIs pode ser recuperada através da combinação de processamento físico e hidrometalúrgico. Nesse trabalho foi estudada a composição de PCIs provenientes de celulares obsoletos por meio de processamento físico (cominuição e separação magnética) e caracterização química (ICP-OES). A fração magnética, a qual apresentou maior teor de prata, correspondente a 0,23% das PCIs, foi utilizada para o processamento hidrometalúrgico em duas etapas, sendo a primeira a lixiviação em meio ácido sulfúrico (H_2SO_4) e uma segunda lixiviação em ácido sulfúrico em meio oxidante (H_2O_2). Após a lixiviação, a prata foi recuperada na forma de AgCl através do processo de precipitação seletiva, sendo avaliado o uso de dois agentes precipitantes o cloreto de sódio, NaCl e ácido clorídrico, HCl. O sólido obtido após a etapa de purificação pode ser usado como precursor na síntese de nanopartículas de prata (AgNPs) as quais apresentam potencial de aplicação em diversos setores da indústria. Para a síntese de AgNPs foram utilizados a glicose como agente redutor e dois agentes estabilizantes: o citrato de sódio e a polivinilpirrolidona (PVP). As AgNPs foram caracterizadas através das seguintes técnicas instrumentais: espectrofotometria na região do UV-vis, difratometria de raios-X (DRX), espalhamento de luz dinâmico (DSL), microscopia hiperespectral de campo escuro (MHCE) e microscopia eletrônica de varredura com emissão por campo (MEV/FEG). Na síntese de AgNPs utilizando o citrato de sódio como agente estabilizante, os melhores resultados foram obtidos a partir da relação molar de 1:2 para Ag:Glicose e da relação molar de 1:5 para Ag:Citrato de sódio, adotando uma temperatura de 60 °C, resultando em AgNPs com duas faixas de diâmetros de 47 e 2 nm. A síntese de AgNPs utilizando o PVP como agente estabilizante, as melhores condições foram obtidas utilizando uma relação molar Ag:Glicose de 1:2, sob temperatura de 60 °C e uma relação mássica Ag:PVP de 1:4,45, sendo formadas AgNPs com duas faixas de diâmetros de 65 e 5 nm. As propriedades ópticas e morfológicas indicaram AgNPs polidispersas predominantemente com formato esférico. As propriedades antibacterianas das AgNPs foram avaliadas frente a bactéria *E. coli.*, e os resultados sugerem que AgNPs são fortes agentes inibidores para bactérias Gram-negativas.

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

ABSTRACT

Printed circuit boards (PCBs) are the main component in practically all electronic equipment (EEE), and have a varied composition, but, in general, it consists of ceramic, polymeric materials and metallic elements, where some of them have a high economic value, such as copper, silver, gold, nickel and palladium, as well as elements that are harmful to the environment and health, such as lead, mercury and cadmium. Regarding silver, in addition to having a high economic value, it can also be reinserted into the production chain in the form of another product such as nanoparticles. Silver is present in the PCBs and can be recovered through the combination of physical and hydrometallurgical processing. In this work, the composition of PCBs from obsolete *smartphones* was studied through physical processing (comminution and magnetic separation) and chemical characterization (ICP-OES). The magnetic fraction, which had the highest silver content, corresponding to 0.23% of the PCBs, was recovered from hydrometallurgical processing, which involved two stages, the first leaching in sulfuric acid medium and second leaching in sulfuric acid in oxidizing medium (addition of hydrogen peroxide - H_2O_2). After the leaching, the silver was recovered as AgCl through a selective precipitation process applying to precipitating agents sodium chloride, NaCl and hydrochloric acid, HCl. The solid obtained after the purification stage can be used as a precursor in the synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) which have potential for application in several sectors of the industry. In the AgNPs synthesis, with glucose as reducing agent and was used two stabilizers: sodium citrate and polyvinylpyrrolidone (PVP). AgNPs were characterized by the following instrumental techniques: UV-vis spectrophotometric, X-ray diffraction (XRD), dynamic light scattering (DLS), dark field hyperspectral microscopy (DFHM) and Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (SEM/FEG). Synthesis of AgNPs using sodium citrate as stabilizing agent, the best results were obtained from the molar ratio of 1:2 for Ag:Glucose and the molar ratio of 1:5 for Ag: Sodium citrate, temperature of 60 °C, resulting in AgNPs with two diameter ranges of 47 and 2 nm. In the synthesis of AgNPs using PVP as stabilizing agent, the best conditions were obtained using a molar ratio Ag:Glucose of 1:2, under a temperature of 60 °C and a mass ratio Ag:PVP of 1: 4,45, AgNPs are formed with two diameters of 65 and 5 nm. The optical and morphological properties indicated polydispersed AgNPs predominantly spherical in shape. The antibacterial properties of AgNPs were evaluated against *E. coli*. bacteria, and the results suggest that AgNPs are strong inhibitory agents for Gram-negative bacteria.

Keywords: Printed circuit boards, Hydrometallurgy, Silver nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração das metodologias de síntese de NPs metálicas.....	24
Figura 2 – Esquema experimental do funcionamento da microscopia hiperespectral de campo escuro, sistema CytoViva	29
Figura 3 – Efeito da ação antimicrobiana de AgNPs em <i>Escherichia coli</i> (A e B) através do MEV e MET (C e D). A e C estrutura celular antes da exposição à AgNPs e B e D estrutura celular após tratamento com AgNPs	35
Figura 4 – Fluxograma das etapas de execução deste trabalho	39
Figura 5 – Esquema experimental utilizado nas etapas de lixiviação	43
Figura 6 – Diagrama de E/pH para um sistema Ag-H ₂ O (T= 25 °C).....	56
Figura 7 – Diagrama de especiação de Ag com valor de potencial fixo em 0,746 V. A região destacada refere-se à faixa final de pH.....	57
Figura 8 – Formação de precipitado pela adição de íons cloreto à solução sintética. Solução transparente sem adição dos íons cloreto (A), solução turva após a adição do HCl (B) e solução turva após a adição do NaCl (C)	58
Figura 9 – Membranas contendo material precipitado após a filtração. Material precipitado pelas adições de HCl (A) e de NaCl (B).....	59
Figura 10 – Imagem de elétrons retroespalhados do material precipitado pela adição de NaCl na solução sintética, obtida por MEV/EDS	60
Figura 11 – Imagem de elétrons retroespalhados do material precipitado pela adição de HCl na solução sintética, obtida por MEV/EDS	60
Figura 12 – Difratoogramas de raios-X dos precipitados obtidos pelas adições de HCl (A) e de NaCl (B)	61
Figura 13 – Licor de lixiviação com aspecto turvo após a adição dos íons de NaCl	62
Figura 14 – Imagem de elétrons retroespalhados do precipitado do licor de lixiviação obtida por MEV/EDS indicando a presença de Ag e Cl na composição.....	63
Figura 15 – Difratoogramas de raios-X do precipitado obtido pela adição de NaCl (B) e do AgCl comercial (A)	64

Figura 16 – Representação esquemática da não formação de AgNPs utilizando uma solução concentrada de diamin de prata com a glicose como agente redutor e o citrato de sódio como agente estabilizante.....	66
Figura 17 – Representação esquemática da formação das AgNPs utilizando como agente redutor a glicose e como agente estabilizante o citrato de sódio.....	67
Figura 18 – Espectros de absorção das soluções variando a concentração do agente estabilizante citrato de sódio.....	72
Figura 19 – Difratoograma de raios-X da AgNPs reduzidas por glicose – ensaio 3.....	73
Figura 20 – Espectros de absorção das soluções variando a concentração do agente redutor glicose.....	75
Figura 21 – Espectro de absorção da solução de AgNPs a temperatura de 80 °C – ensaio 7 ..	77
Figura 22 – Espectros de absorção das soluções de AgNPs variando a concentração do agente estabilizante PVP.....	78
Figura 23 – Análise visual das soluções contendo AgNPs mantidas à temperatura ambiente e na ausência de luz dos ensaios 3 (A) e 9 (B) monitoradas em função do tempo.	81
Figura 24 – Espectros de absorção das soluções de AgNPs mantidas à temperatura ambiente e na ausência de luz em função do tempo obtidas nos ensaios 3 (A) e 9 (B).....	82
Figura 25 – Imagem óptica de campo escuro (A), imagem de campo escuro hiperespectral AgNPs (B), espectros de espalhamento (C) – ensaio 3	83
Figura 26 – Imagem óptica de campo escuro (A), imagem de campo escuro hiperespectral AgNPs (B), espectros de espalhamento (C) – ensaio 9	84
Figura 27 – Imagens de MEV/FEG de AgNPs sintetizadas utilizando como estabilizante o citrato de sódio – ensaio 3	85
Figura 28 – Imagens de MEV/FEG de AgNPs sintetizadas utilizando como estabilizante o PVP – ensaio 9.....	86
Figura 29 – Curva de crescimento bacteriano <i>E. coli</i> em diferentes concentrações de AgNPs obtidas no ensaio 3 utilizando o citrato de sódio como estabilizante.....	87
Figura 30 – Curva de crescimento bacteriano <i>E. coli</i> em diferentes concentrações de AgNPs obtidas no ensaio 9 utilizando o PVP como estabilizante	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros utilizados na etapa 1 do processamento hidrometarlúrgico.....	42
Tabela 2 – Parâmetros utilizados na etapa 2 do processamento hidrometarlúrgico.....	43
Tabela 3 – Especificação dos parâmetros que foram utilizados para as sínteses de AgNPs....	46
Tabela 4 – Volumes de citrato de sódio utilizados nas de sínteses de AgNPs com citrato de sódio como agente estabilizante	47
Tabela 5 – Especificação das condições utilizadas nos ensaios de atividade antibacteriana ...	51
Tabela 6 – Teores dos elementos metálicos encontrados nas amostras FMIX, FNM e FM das PCIs, adaptada de Andrade et al. (2018).	53
Tabela 7 – Valores de pH e potencial redox medidos após a etapa 2 de lixiviação	55
Tabela 8 – Especificação das condições utilizadas nos ensaios de síntese de AgNPs e as respectivas colorações das soluções obtidas.....	70
Tabela 9 – Faixas de tamanho médio das partículas obtidas por DLS	80

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos	17
2.1.1 Placas de circuito impresso	18
2.1.2 Métodos de reciclagem de placas de circuito impresso	20
2.2 Nanotecnologia e nanopartículas metálicas	23
2.2.1 Métodos de síntese de nanopartículas metálicas	24
2.2.2 Técnicas de caracterização de nanopartículas	26
a) Diagnóstico de formação das NPs	26
b) Tamanho e morfologia das NPs	27
c) Propriedades ópticas	28
2.2.3 Nanopartículas de prata	29
2.2.4 Atividade antibacteriana	34
3. OBJETIVO	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 Caracterização das placas de circuito impresso	40
4.1.1 Processamento físico	40
a) Cominuição	40
b) Separação magnética	40
4.1.2 Composição química	41
4.2 Processamento hidrometalúrgico	41
4.2.1. Etapa de purificação	44
a) Seleção de agente precipitante	44
b) Aplicação no licor de lixiviação	45
4.3 Síntese de nanopartículas de prata	45

4.3.1.	Caracterização das AgNPs	48
4.3.2.	Atividade antibacteriana	49
a)	Aquisição e ativação da bactéria	49
b)	Efeito das AgNPs no crescimento antibacteriano	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	Caracterização das placas de circuito impresso	53
5.2	Processamento hidrometalúrgico	54
5.2.1	Etapa de purificação	57
a)	Seleção do agente precipitante	58
b)	Precipitação da Ag no licor de lixiviação	62
5.3	Síntese de nanopartículas de prata	65
5.3.1	Efeito da concentração do agente estabilizante: Citrato de sódio	71
5.3.2	Efeito da concentração do agente redutor	74
5.3.3	Efeito da temperatura	76
5.3.4	Efeito da concentração do agente estabilizante: Polivinilpirrolidona	78
5.3.5	Estabilidade	81
5.3.6	Propriedades ópticas	83
5.3.7	Morfologia	85
5.3.8	Efeito da concentração das AgNPs no crescimento antibacteriano	87
6.	CONCLUSÕES	90
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, muitos dos desequilíbrios ambientais possuem relação com ações inadequadas conduzidas pelo homem. A produção e a disposição de resíduos urbanos passaram a ser uma preocupação nos tempos atuais. Isto pode ser atribuído principalmente ao crescimento gradativo e desordenado da população mundial, ao crescimento acentuado dos bens de consumo, em especial os equipamentos eletroeletrônicos (EEEs) e ao aumento da produção industrial vinculado ao desenvolvimento tecnológico.

Um tipo de resíduo proveniente do desenvolvimento tecnológico, produzido pela sociedade moderna e que é de uma preocupação em relação ao seu descarte, são os Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEEs), tais como: televisores, telefones celulares, computadores, monitores, impressoras, os quais apresentam um elevado índice de obsolescência (Robinson, 2009; Borthakur et al., 2020).

Dentre esses EEE podemos destacar os telefones celulares (*smartphones*), que além de serem altamente consumidos pela população ainda apresentam menor tempo de vida quando comparado a outros EEE. Os resíduos produzidos por esses equipamentos tornaram-se um dos fluxos eletroeletrônicos de maior crescimento no mundo. Esse fato pode ser atribuído pela maior acessibilidade destes aparelhos pela população mundial aliada aos constantes avanços tecnológicos levando à uma busca constante por produtos inovadores (Borthakur et al., 2020; Gu et al., 2020).

As placas de circuito impresso (PCIs) são o principal componente presente nos telefones celulares (*smartphones*). Essas PCIs apresentam composição variada, geralmente constituída por materiais cerâmicos, poliméricos e por elementos metálicos (Moraes, 2011). Dentre os materiais metálicos, alguns possuem um alto valor econômico, como cobre (Cu), prata (Ag), ouro (Au), níquel (Ni) e paládio (Pa), por exemplo, enquanto outros são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana, tais como chumbo (Pb), mercúrio (Hg) e cádmio (Cd) (Cui et al., 2003; Cui et al., 2008; Caldas et al., 2019). A recuperação de elementos metálicos presentes nas PCIs, através de processos químicos, físicos ou biológicos, pode ser uma alternativa do ponto de vista ambiental para a diminuição da contaminação ocasionada por esses elementos, bem como a obtenção de metais por fontes secundárias. Do ponto de vista

econômico, a recuperação de alguns desses elementos metálicos como, por exemplo a Ag, pode tornar esse processo ainda mais atrativo.

A recuperação da Ag a partir de recursos secundários, ou seja, de resíduos como os REEE, por exemplo, pode ser realizada, dentre outros, através de processamento hidrometalúrgico, utilizando lixiviação ácida seguida da purificação para separação da Ag dos demais elementos presentes na solução de lixiviação. Dessa forma a Ag poderia ser posteriormente reinserida na cadeia produtiva para ser transformada em outro produto (Caldas, 2017; Panda et al., 2020).

Uma das abordagens atuais é a aplicação de elementos metálicos, como Au, Cu e Ag, recuperados de REEE, como precursores na formação de nanopartículas metálicas (Yousef et al., 2018; Yoo et al., 2019; Norouzi et al., 2020). Nanopartículas metálicas apresentam características singulares que permitem que seu uso seja difundido em diversas áreas como na medicina, na indústria alimentar e química, na saúde ambiental, em dispositivos ópticos, na indústria eletrônica e em estudos catalíticos (Kanmani e Lim, 2013; Manfrona et al., 2020).

Dentre as nanopartículas metálicas, as nanopartículas de prata (AgNPs) possuem maior interesse científico, aplicação mais difundida e estão atualmente entre os nanomateriais mais extensivamente estudados. As AgNPs já estão presentes em uma ampla gama de produtos de consumo, tais como: aplicações variadas nos campos da catálise, eletrônica, óptica e fotografia e ainda possuem propriedades antibacterianas para as quais têm sido largamente utilizadas, aumentando assim a sua importância e seu valor econômico, bem como sendo a motivação desse estudo (Meng et al., 2010; Braduri et. al., 2013; Haider e Kuang 2015; Pavoski et al., 2019).

O presente trabalho faz parte de uma pesquisa relacionada à sustentabilidade, uma vez que busca a recuperação da Ag, um dos elementos estratégicos na chamada mineração urbana, através da reciclagem de REEE e sua aplicação em nanotecnologia, considerando o uso atual de AgNPs. Assim, o objetivo deste trabalho é a recuperação da Ag proveniente de PCIs de celulares obsoletos utilizando processo hidrometalúrgico e posterior aplicação em síntese e caracterização de AgNPs e análise de toxicidade em bactéria Gram-negativa.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos

Os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEEs) são constituídos por componentes elétricos e/ou eletrônicos que foram descartados sem intenção de reutilização ou que não tenham mais utilidade em sua forma original. De uma maneira geral, os REEEs são compostos por materiais obsoletos que pararam de funcionar ou que apresentaram algum tipo de defeito durante sua produção. Alguns deles, em especial os equipamentos de telecomunicações, têm um ciclo de obsolescência mais curto (Zhou e Qiu, 2010; Dias et al., 2018).

Segundo a Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI) os EEEs podem ser classificados nas seguintes categorias: linha branca, linha marrom, linha azul e linha verde. A linha branca é composta pelos eletrodomésticos de grande porte, tais como refrigeradores, congeladores, fogões, lavadoras de roupa e louça, secadoras e condicionadores de ar. Já a linha marrom contempla os equipamentos de áudio e vídeo, por exemplo, os monitores e televisores de tubo, plasma, LCD e LED, aparelhos de DVD e VHS enquanto a linha azul os eletrodomésticos de pequeno porte e ferramentas como liquidificadores, ferros elétricos, secadores de cabelo, cafeteiras, aspiradores de pó. Os equipamentos de informática e telefonia como os computadores, acessórios de informática, *tablets* e telefones celulares são categorizados na linha verde.

O crescimento populacional, as mudanças no estilo de vida, o avanço tecnológico e a vida útil são alguns dos principais fatores relacionados ao crescimento do fluxo de resíduos sólidos urbanos provenientes de EEEs (Robinson, 2009; Borthakur et al., 2020). Globalmente, cerca de 30 a 50 milhões de toneladas de REEEs são descartadas a cada ano, com uma taxa de crescimento anual estimada em 3 a 5%. Neste contexto, podemos observar a problemática do descarte, trazendo como consequência problemas ambientais ocasionados devido ao descarte inadequado no meio ambiente (Cucchiella et al., 2015; Dias et al., 2018).

REEEs, em sua grande maioria, são compostos por materiais metálicos, poliméricos e cerâmicos, com quantidades que podem variar de acordo com o tipo de EEEs e seu período de fabricação (Dias et al., 2018).

Dentre os REEEs, os telefones celulares se destacam. Eles se tornam cada dia mais acessíveis à população mundial, levando os consumidores a substituírem rapidamente seus aparelhos devido principalmente aos avanços tecnológicos, gerando um aumento no descarte desse tipo de resíduo.

Segundo a GSM Association, empresa que avalia o ecossistema móvel em todo o mundo, em seu relatório do ano de 2019, cerca de 5,1 bilhões de pessoas usaram algum tipo de aparelho célula. Em todo o mundo, esse número equivale a 67% da população mundial. No Brasil, a ANATEL (Agência Nacional de Telecomunicações) informou que encerrou o ano de 2019 com o registro de 225,6 milhões de linhas de telefones celulares, o que corresponde a aproximadamente um total de 95,9 celulares a cada 100 habitantes.

Os telefones celulares (*smartphones*) especificamente, além de serem compostos por materiais metálicos, poliméricos e cerâmicos, ainda apresentam outros componentes como baterias, carcaças, placas de circuito impresso (PCIs) e telas. Dentre eles, as PCIs se destacam como sendo o mais complexo (classificadas quanto à tecnologia aplicada), apresentarem composição bastante variada e possuem alto valor econômico (Kasper et al., 2011; Moraes, 2011).

2.1.1 Placas de circuito impresso

As PCIs são fortemente usadas na indústria eletroeletrônica, principalmente em computadores, acessórios de informática, *tablets* e telefones celulares. De acordo com Li et al. (2018) as PCIs representam um dos componentes mais complicados e valiosos sendo consideradas o cérebro dos EEEs.

Geralmente as PCIs apresentam uma composição heterogênea que varia tanto em relação à sua aplicação, bem como com relação ao fabricante e a tecnologia empregada. Normalmente as PCIs são compostas de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos. Tal falta

de heterogeneidade encontrada nas PCIs pode ser um problema quando se planeja a reciclagem desses materiais, em especial da fração metálica (Rochetti et al., 2018).

Na fração metálica podem ser encontrados elementos tais como: ouro (Au), prata (Ag), cobre (Cu), estanho (Sn), chumbo (Pb), zinco (Zn), paládio (Pa), ferro (Fe) e níquel (Ni) (Yamane et al., 2011; Kasper et al., 2011; Fogarasi et al., 2014). Os percentuais de alguns metais presentes na composição de PCIs, principalmente de telefones celulares, podem variar bastante conforme o modelo e o ano de fabricação. Apesar da composição das PCIs ser bastante variada, a presença de elementos metálicos é motivo de atenção em relação à sua recuperação.

Dentre os elementos metálicos, o Cu se destaca, sendo um dos elementos de maior concentração nas PCIs. De acordo com Veit et al. (2006) a concentração média de Cu nas PCIs é superior à concentração média encontrada no respectivo minério. O mesmo resultado pode ser observado no estudo de Yamane et al. (2011).

Outro metal que também é motivo de atenção nas PCIs é a Ag. Ainda que apresente uma concentração inferior em relação aos demais metais como Cu, Al, Fe e Ni, a Ag possui um alto valor econômico, motivando pesquisas relacionadas à sua recuperação a partir de PCIs para reinserção na cadeia produtiva (Ziukaitė et al., 2016; Caldas, 2019).

Dentre os REEes as PCIs são os componentes mais complexos e perigosos, por conterem diversos elementos químicos incluindo elementos metálicos potencialmente tóxicos (Pb, Cr, Cd, Hg, As) e substâncias orgânicas tóxicas como os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's). A maioria destas substâncias tem potencial bioacumulativo e persistência ambiental suficiente para causar sérios danos para o meio ambiente e prejudicar a saúde humana (Huang et al., 2009; Kumar et al., 2015).

Devido à sua toxicidade, a partir de julho de 2006, as PCIs foram incluídas na diretiva RoHS (*Restriction of Certain Hazardous Substances*), a qual proibiu a circulação no mercado de componentes EE cujo processo de fabricação fazia uso de substâncias consideradas potencialmente nocivas, como Hg, Cd, Cr hexavalente, e o Pb, com teores maiores que o estabelecido por lei, foi aplicada às PCIs. Vale ressaltar que, na prática, essa diretiva resultou na eliminação de uso de soldas que continham Pb, fazendo com que as mesmas fossem substituídas por outras ligas, como por exemplo, pela liga de Ag, inserindo assim no mercado as chamadas placas *lead free* (Nogueira et al., 2007; Herat, 2008).

Em consonância com as diretrizes internacionais, o Brasil, por meio do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) também normatizou os elementos considerados nocivos à saúde humana e ao meio ambiente através da Resolução 401/2008 e da Resolução do 430/2011 que estabelecem os limites máximos de Pb, Cd e Hg, além de critérios e padrões para o gerenciamento ambiental adequado, em especial ao descarte de pilhas e baterias portáteis, e dispõe de parâmetros para o lançamento de efluentes em corpos hídricos, de forma a garantir que sejam mantidos os padrões para seu uso de acordo com a classificação pretendida.

Ainda na esfera federal, a Lei 12.305 de 2010 instituiu a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), a qual consiste em princípios, metas e ações desenvolvidas pelo poder público em conjunto com o privado no que diz respeito ao gerenciamento de resíduos sólidos. Em linhas gerais, todo resíduo deve ser processado adequadamente antes de sua destinação final. Podemos destacar entre algumas ações para o atendimento dessa Lei a Reciclagem de Resíduos, práticas de Educação Sanitária e Ambientais, Logística Reversa, Coleta Seletiva e Compostagem.

De maneira geral, as diretrizes propostas por órgãos governamentais sobre o descarte de materiais fornecem elementos norteadores para que a sociedade, de alguma forma, direcione suas ações no sentido de combater qualquer organização que se proponha a produzir ou utilizar equipamentos com conteúdo agressivo no sentido de ciclo de vida e composição.

2.1.2 Métodos de reciclagem de placas de circuito impresso

Os métodos tradicionais de tratamento dos REEEs incluem reuso, reciclagem, além de incineração e disposição do resíduo em aterros sanitários (Ning et al., 2017). Para evitar a disposição incorreta e proporcionar o reaproveitamento dos recursos presentes nesses resíduos, principalmente visando à recuperação da fração metálica, várias alternativas vêm sendo aplicadas, e os principais processos utilizados na reciclagem de PCIs atualmente incluem: o processamento mecânico ou processamento físico, a pirometalurgia, a eletrometalurgia, a hidrometalurgia e a biohidrometalurgia ou combinações destes.

Em geral o processamento mecânico ou processos físicos são usados como um pré-tratamento na reciclagem das PCIs. Fazem parte do processo físico a cominuição, separação

granulométrica, separação magnética, separação densitária e separação eletrostática, técnicas essas que visam concentrar os metais, além de diminuir o volume, e também aumentar a superfície de contato para posterior recuperação (Cui e Forssberg, 2003).

Os processos pirometalúrgicos ocorrem sob o uso de altas temperaturas. Em geral, consistem em promover a concentração dos metais em uma fase metálica e a obtenção de uma fase contendo escória e polímeros, os quais são degradados termicamente (Zhou e Qiu, 2010; Wang et al., 2017).

Os processos eletroquímicos ou eletrometalúrgicos incluem o uso de células eletrolíticas, ou seja, faz uso de uma fonte externa de energia para produzir metais em solução (Fogarasi et al., 2014). O processamento biohidrometalúrgico, por sua vez, consiste na lixiviação bacteriana, ou biolixiviação para obtenção dos metais. São empregados microrganismos para solubilizar metais por meio de oxidação (Li et al., 2015).

Por fim, o processamento hidrometalúrgico, em geral possui baixo custo, baixo consumo de energia e etapas de processamento relativamente simples quando comparado aos demais processos. A principal característica dessa técnica é o uso de agentes lixiviantes para dissolução de um ou mais metais de interesse, geralmente composto por soluções ácidas ou alcalinas que solubilizam seletivamente os metais (Tunsu et al., 2015; Priya e Hait, 2017). Alguns fatores podem influenciar o processo de lixiviação, tais como: pH, temperatura, concentração e potencial de oxidação-redução (ORP) (Silvas, 2015). Após a etapa ou etapas de lixiviação, normalmente se faz o uso de técnicas para recuperação do metal de interesse, tais como: cementação, precipitação seletiva, extração por solvente, adsorção por carvão ativado e troca iônica.

No campo hidrometalúrgico, a precipitação seletiva (formação de sal ou hidróxidos) é usada para separar elementos metálicos e purificar soluções após as etapas de lixiviação. É baseada na solubilidade dos sais oriundos dos metais formados pela adição de um ânion, para formar um composto metálico insolúvel (Lewis, 2010).

A precipitação de elementos metálicos a partir de licores após as etapas de lixiviação têm sido estudada por vários autores com o objetivo de separar metais (precipitação seletiva) permitindo a purificação de soluções contendo o metal de interesse (Lewis, 2010; Provazi et al., 2011; Correa et al., 2016). Alguns autores estudaram a extração de metais e de metais

preciosos a partir de PCIs usando o processo hidrometalúrgico e obtiveram resultados que mostram a viabilidade técnica de se recuperar elementos metálicos a partir desse tipo de resíduo.

O estudo de Joda e Rashchi (2012) apresentou a recuperação da Ag e do Cu a partir de resíduos de PCIs usando com o ácido nítrico (HNO_3) como agente lixiviante. Os autores observaram 87 e 98% de Ag e Cu lixiviados, respectivamente, sendo a Ag recuperada por precipitação e o Cu por separação eletrolítica.

Em outro estudo, apresentado por Silvas (2015), foi utilizado o processamento hidrometalúrgico para recuperar Cu de PCIs provenientes de impressoras obsoletas. No processo de lixiviação foram utilizadas duas etapas: a primeira em meio sulfúrico e a segunda em meio oxidante. O principal elemento metálico encontrado foi o Cu, com teor inicial de 32,5%. Ao final do processamento hidrometalúrgico foram obtidos 100% de extração de Cu.

O estudo realizado por Petter et al. (2015) apresentou a recuperação seletiva de Au e Ag de resíduos de PCIs proveniente de telefones celulares por processo hidrometalúrgico. Os autores realizaram a lixiviação com soluções à base de tiosulfato e obtiveram extrações de 9,02 e 33,88 $\text{g}\cdot\text{ton}^{-1}$ de PCIs, respectivamente para Au e Ag.

Carvalho (2019) estudou a recuperação da Ag proveniente de PCIs de computadores obsoletos utilizando o processamento hidrometalúrgico em etapa única com ácido sulfúrico (H_2SO_4) em meio oxidante e obteve 97,3% de extração. Posteriormente, a autora realizou a precipitação seletiva da Ag na forma de AgCl com rendimento de 97,4% com relação à Ag.

Recentemente, Panda et al. (2020) estudaram a recuperação de Ag, Cu, Ni e Fe de circuitos integrados (CIs) provenientes de PCIs através de processamento hidrometalúrgico. De acordo com os resultados apresentados pelos autores, utilizando o HNO_3 como agente lixiviante a Ag foi lixiviada (99,99%) juntamente com o Fe, Cu, Pb e Ni. Através do método da precipitação seletiva com adição de NaCl , a Ag foi recuperada como AgCl (95% puro). O Fe foi removido a pH 3,5 e temperatura de 60 °C com a adição de NaOH , visto que sua presença afeta a pureza de outros metais. Além disso, os autores ainda apresentaram a recuperação de Cu (99,99%) pela técnica de extração por solvente e, por fim, o Ni foi precipitado seletivamente em $\text{pH} > 8$ usando NaOH para obter $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Como podemos observar a recuperação de metais a partir das PCIs provenientes de celulares e/ou computadores descartados representam um ganho econômico, energético e ambiental considerando a possibilidade do tratamento desses resíduos produzidos pela sociedade. Estudos sobre a reciclagem de PCIs podem ser úteis trazendo benefícios tanto na esfera econômica como na sustentabilidade, uma vez que impede sua disposição inadequada na natureza deixando de ser um potencial risco de contaminação.

2.2 Nanotecnologia e nanopartículas metálicas

O termo “nanotecnologia” se refere à Ciência das estruturas com dimensões da ordem de um bilionésimo do metro (m), ou seja, partículas (matéria) com tamanhos até 100 nm, sendo que um 1 nm equivale a 10^{-9} m. A pesquisa e o desenvolvimento em nanotecnologia visam manipular estruturas em uma escala nanométrica, dentre elas partículas, tubos, redes e fibras, e, posteriormente integrá-las diretamente ou em componentes e sistemas maiores, o que tem despertado atenção nos últimos anos (Chau et al., 2007).

A redução da dimensão para escala nanométrica pode conferir uma melhoria significativa nas propriedades do material, devido à maior relação superfície-volume, fazendo com que se comportem de maneira diferente daquela esperada pelos materiais em escala macro (Tan e Cheong, 2013).

Dentro da nanotecnologia, as nanopartículas (NPs) metálicas compreendem partículas que, independentemente da sua constituição, apresentam tamanho nanométrico abaixo de 100 nm, podendo variar conforme sua dimensão, distribuição e morfologia, dependendo do método de preparação e, na maioria dos casos, suas propriedades estão intimamente relacionadas à sua aplicação (Uskokovic, 2007; Christian et al., 2008).

Estas NPs têm despertado grande interesse devido às suas propriedades físicas e químicas que proporcionam inúmeras possibilidades de aplicação em diversas áreas como ciências biomédicas, cosméticos, indústria alimentar e química, saúde ambiental, dispositivos ópticos, eletrônica, estudos catalíticos (Nair et al., 2007; Wei et al., 2015; Mdlovu et al., 2018; Manfrona et al., 2020).

As NPs metálicas, em especial, podem apresentar diversas colorações, a depender de seu tamanho, morfologia, estrutura e composição bem como o meio onde se encontram. Essas propriedades podem ser ajustadas conforme sua aplicação através de seu método de síntese.

2.2.1 Métodos de síntese de nanopartículas metálicas

O método a ser utilizado no processo de síntese de NPs é muito importante, pois através dele é possível controlar o tamanho, a estabilidade, e sua possível aplicação. Por isso, em muitos casos, os mecanismos de formação, preparo e caracterização das NPs requerem grande atenção. As NPs metálicas podem ser sintetizadas através das abordagens *Top-Down* e *Bottom-Up*, utilizando métodos biológicos, físicos ou químicos visando controlar seu tamanho, forma e estabilidade (Iravani et al., 2014; Reolon, 2019). A Figura 1 apresenta a ilustração das metodologias de formação de NPs metálicas.

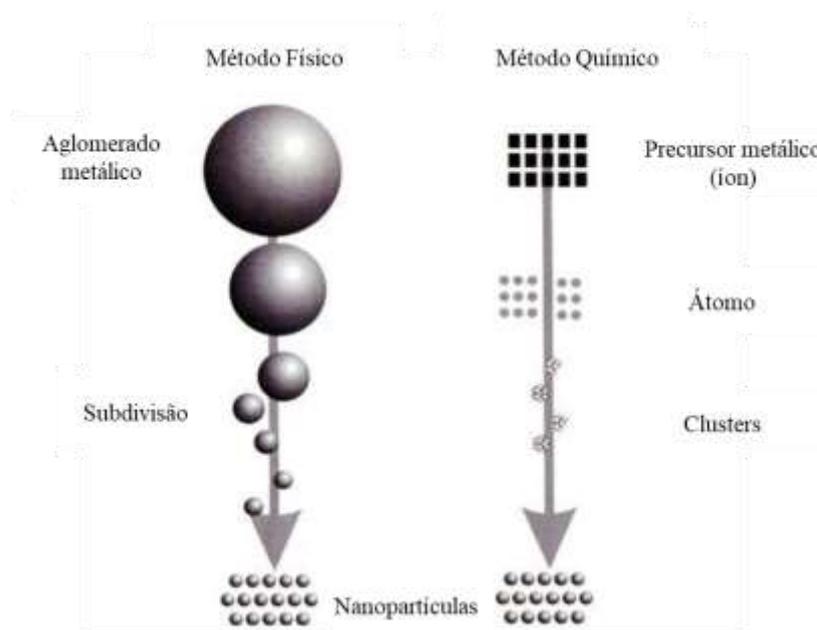


Figura 1 – Ilustração das metodologias de síntese de NPs metálicas (Reolon, 2019)

A abordagem *Top-Down* (“de cima para baixo”) baseia-se na aplicação de processos físicos ou químicos para reduzir materiais macroscópicos, como por exemplo, partindo de materiais massivos, até que eles se tornem nanométricos. A abordagem *Bottom-Up* (“de baixo

para cima”), também conhecida como processamento químico (redução química), se refere à formação de NPs a partir dos átomos ou moléculas individuais (Christian et al., 2008; Mendes, 2015; Carvalho, 2019). Esse método é usualmente conhecido pela formação de NPs em meio líquido (solução coloidal).

A redução química envolve um precursor metálico o qual na presença de um agente redutor promove a redução do íon metálico. Esse método possibilita o melhor controle da distribuição, tamanho e forma das NPs (Christian et al., 2008; Li et al., 2012; Carvalho, 2019). Diversos métodos utilizando a redução química para a síntese de NPs têm sido empregados, entretanto o uso de métodos contendo reagentes menos agressivos para o ambiente e ao mesmo tempo que sejam sustentáveis para atender a demanda de síntese verde vêm ganhando destaque nos últimos anos (Mendes, 2015).

Vários reagentes podem ser utilizados como agentes redutores em síntese de NPs, tais como borohidreto de sódio, citrato de sódio, ácido ascórbico, ácido cítrico, glicerol, açúcares, substâncias poliméricas, algas e extratos vegetais (Sondi et al., 2003; Jiang et al., 2010; Darroudi et al., 2011; Chen et al., 2011; Mendes, 2015). O diâmetro e a morfologia das NPs formadas também estão diretamente relacionados ao agente redutor, uma vez que dependem da interação de diversos fatores, como a cinética de formação do núcleo, a temperatura de reação, a taxa de agitação, o solvente do meio e o agente estabilizante (Wiley et al., 2005).

Além da presença de agentes redutores é necessário o uso de agentes estabilizantes, uma vez que os sistemas coloidais são naturalmente instáveis, pois dependem da distribuição de cargas e forças que atuam na superfície das NPs. A interação entre as NPs pode levar à sua aglomeração afetando diretamente nas suas propriedades. As NPs podem ser estabilizadas através de dois mecanismos: repulsão estérica e repulsão eletrostática. Estes mecanismos podem impedir a interação de NPs através agentes estabilizadores, permitindo uma maior estabilidade quando em solução coloidal (Burda et al., 2005; Ilyas et al., 2017).

A escolha do estabilizante é importante pois ele determina a estabilidade, solubilidade, reatividade e até mesmo o tamanho e a forma das NPs durante a síntese. Normalmente, entre os estabilizantes usados é comum encontrar polímeros tais como polivinilpirrolidona (PVP), poliacetatovinila (PVA), polietilenoglicol (PEG) e moléculas orgânicas, como carboximetilcelulose (CMC), citrato de sódio e ácido ascórbico (Kvitek et al., 2008; Vasileva et

al., 2011; Reolon, 2019). Além da escolha do método a ser utilizado no processo de síntese de NPs, envolvendo os agentes redutores/estabilizantes, também é importante o controle de alguns parâmetros tais como o pH, temperatura, concentração dos reagentes, pois estes também influenciam na formação e composição das NPs (Mendes 2015).

2.2.2 Técnicas de caracterização de nanopartículas

A caracterização das AgNPs pode ser realizada por diferentes técnicas permitindo avaliar diferentes parâmetros, como morfologia, diâmetro, área superficial e volume de poros, camadas, composição, cristalinidade, grau de redução e estrutura, os quais são de fundamental importância no que diz respeito à aplicação, armazenamento e comercialização das AgNPs. As principais técnicas usadas para caracterização de NPs são a espectrometria na região do UV-visível, distribuição de tamanho por espalhamento de luz dinâmico (*Dynamic Light Scattering* – DLS), potencial zeta, difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com emissão por campo (MEV/FEG), microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Calzolari et al., 2012; Oliveira et al., 2017) e a microscopia hiperespectral de campo escuro (MHCE) (Grasseschi et al., 2015).

a) Diagnóstico de formação das NPs

O primeiro diagnóstico básico de formação de NPs está ligado à mudança de coloração característica da solução coloidal. No caso das AgNPs, por exemplo, a solução apresenta uma coloração amarelada durante a reação, indicando formação inicial de AgNPs (Bhaduri et al., 2013; Haque et al., 2017).

A técnica de espectrometria na região do UV-visível é amplamente utilizada no estudo de nanomateriais, desde um diagnóstico básico de formação de NPs até a avaliação de suas complexas interações com outros elementos. Além disso, a técnica é importante no estudo da estabilidade das soluções coloidais, uma vez que é capaz de monitorar o decaimento da banda característica das NPs metálicas. A técnica se refere à absorção da luz devido à interação dos elétrons da banda com a radiação eletromagnética. O efeito disto pode ser visto, no caso das

NPs metálicas, por meio do fenômeno óptico denominado Ressonância de Plasmons de Superfície Localizada (LSPR), onde conforme a variação do tamanho e forma da partícula, o espectro de absorção apresenta mudanças, variando a intensidade e o comprimento de onda (Zang et al., 2013; Hammond et al., 2014).

Assim as soluções coloidais de NPs metálicas apresentam colorações características e refletem absorções bem definidas e em comprimentos de ondas em regiões distintas do espectro visível, dentro de um intervalo de tamanhos definido para cada metal, sendo a localização, a forma e a altura do pico diretamente relacionadas com as características das NPs no meio. O tamanho ou até mesmo a aglomeração das NPs promove um alargamento e/ou abaulamento da banda de absorção, com deslocamento para menores frequências. Por outro lado, quanto mais estreitos os picos de absorção, menor o tamanho das NPs formadas (Melo et al., 2012; Zang et al., 2013; Hammond et al., 2014).

A difratometria de raios-X (DRX) é outra técnica importante no diagnóstico de formação de NPs podendo sugerir a interação do material estudado com outros elementos. De acordo com Boyd e Dong (2011) a técnica apresenta mais benefícios em sistemas dispersos sendo mais eficaz para partículas entre 1 e 100 nm. Também é bastante empregada em trabalhos para comprovação da redução dos íons em átomos metálicos, apresentando o padrão de difração correspondente ao metal (Siddiqui et al., 2013).

As técnicas de UV-visível e DRX também podem ser utilizadas para determinação da distribuição de tamanhos de partículas.

b) Tamanho e morfologia das NPs

A determinação da distribuição de tamanhos de partícula ou dispersão das NPs é realizada pelo espalhamento de luz dinâmico (DLS) através da medida do diâmetro hidrodinâmico das partículas, e em função de intensidade, área, volume, e permite medições na ordem dos 5 aos 500 nm. A técnica consiste na análise das flutuações de intensidade da luz espalhada em um determinado ângulo, um feixe de laser irá espalhar luz em todas as direções e ao atingir as partículas em suspensão é disperso por elas, sofrendo difração. Os movimentos das partículas causam flutuações na intensidade da luz dispersa. Estas flutuações são então

correlacionadas com uma função do coeficiente de difusão das partículas que pode ser utilizado para cálculo do tamanho das partículas. Quanto à dispersão, as NPs podem ser monodispersas, ou seja, quando a distribuição de tamanhos de partículas é muito pequena apresentando índices de polidispersividade muito baixos, ou polidispersas quando a dispersão apresenta índice elevado indicando elevada variabilidade nos tamanhos das partículas (Calzolari et al., 2012; Tomaszewska et al., 2013; Bhattacharjee, 2016).

A técnica de microscopia eletrônica é a ferramenta mais empregada para visualizar e analisar a morfologia das NPs em termos de forma e tamanho, além de sua estrutura e composição, que pode ser obtida quando acoplada à técnica de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS). Além disso, a microscopia eletrônica fornece medições mais acuradas do tamanho das partículas, enquanto outros métodos, como por exemplo, o DLS, determinam o tamanho hidrodinâmico aparente. As microscopias eletrônicas mais usuais na caracterização de NPs são a microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo (MEV/FEG) que faz uma reconstrução de imagens através da reflexão dos elétrons nas superfícies das partículas e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) que reconstrói a imagem através da passagem de feixe de elétrons por seções finas da amostra. Ambas são consideradas as técnicas mais precisas e universalmente aplicáveis na caracterização de NPs, originando imagens próximas ao tamanho real das partículas. Entretanto só a MET é capaz de determinar com boa resolução diâmetros e morfologias das NPs (Calzolari et al., 2012).

c) Propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos nanomateriais podem ser apresentadas pela ocorrência do fenômeno óptico de absorção do plasmon em NPs metálicas. A MHCE é uma ferramenta para caracterização de materiais em escala nanométrica que possibilita a identificação de espécies através de imagens ópticas de alta resolução e por seus espectros de espalhamento individuais (Grasseshi et al., 2015). O sistema CytoViva® utiliza uma lente condensadora com alta abertura anular que permite a captação de luz difratada de ordem superior pela objetiva, elevando o poder de resolução de $\lambda/2$ para $\lambda/5$ (Vainrub et al., 2006). A Figura 2 ilustra o arranjo experimental da microscopia hiperespectral de campo escuro.

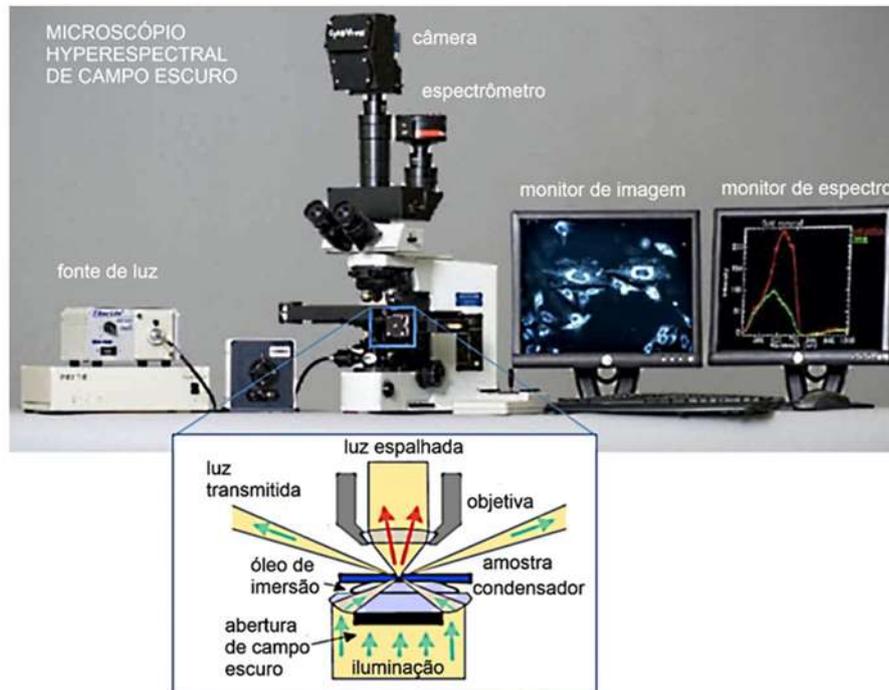


Figura 2 – Esquema experimental da análise da microscopia hiperespectral de campo escuro, sistema CytoViva (Toma, 2016)

Quando a luz espalhada é coletada e analisada através de espectrofotômetro acoplado é possível obter informações eletrônicas individuais do material analisado, permitindo assim obter suas características químicas (Toma, 2016).

2.2.3 Nanopartículas de prata

Com o desenvolvimento da nanotecnologia, é possível observar que o emprego de Ag na síntese de NPs vem se tornando bastante atrativo devido ao seu potencial de aplicações de AgNPs, e por isso têm sido os nanomateriais mais reportados na literatura. Estas AgNPs podem ser aplicadas em diversos setores da indústria, atuando como catalisador, bactericida, sensor, além da aplicação na medicina e biomedicina (Nair et al., 2007; Dong et al., 2015; Blosi et al. 2016; Pavoski et al., 2019).

As AgNPs são produtos de uma reação em que os íons de Ag são reduzidos à forma metálica numa escala nanométrica. O método mais utilizado na síntese de AgNPs é a redução química de um sal de Ag, geralmente o nitrato de prata (AgNO_3) em fase aquosa, usando agentes redutores e estabilizadores fortes e moderados, como já citado anteriormente (item 2.2.1). Embora o uso de agentes redutores fortes como, por exemplo, o borohidreto de sódio e a hidrazina, apresentem eficácia na redução das NPs, seus usos podem estar associados à toxicidade ambiental ou riscos biológicos (Panacek et al., 2006; Oluwafemi et al., 2013).

O uso de métodos contendo reagentes menos agressivos ao meio ambiente e sustentável ao mesmo tempo vêm ganhando destaque. Atualmente, os métodos de “síntese verde” têm vantagens em termos de minimizando os efeitos tóxicos quando comparados aos métodos tradicionais de síntese de AgNPs, como eletroquímica, decomposição térmica, fotoquímica (Darroudi et al., 2011; Oluwafemi et al., 2013). Entretanto o uso de reagentes de características verdes, ou seja, não tóxicos, podem afetar o mecanismo de redução do precursor, quando comparada à síntese que usam agentes redutores químicos fortes, como hidrazina e borohidreto de sódio, favorecendo a NPs com diâmetros e morfologias distintos e a uma variação de formato (Wiley et al., 2005; Blosi et al., 2011; Khodashenas e Ghorbani, 2014).

A glicose, um pó cristalino branco de sabor adocicado, inodoro, disponível comercialmente (CAS N°. 50-99-7), apresenta fórmula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ e peso molecular $180,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, é um dos agentes redutores que tem chamado muita atenção no meio científico, devido à possibilidade de sua aplicação no processo de síntese verde de NPs metálicas usando como o precursor o AgNO_3 (Silva et al., 2018).

Alguns autores estudaram a síntese verde de AgNPs empregando a glicose como agente redutor. Raveendran et al. (2003) apresentaram a síntese verde de AgNPs a partir de AgNO_3 , usando glicose como agente redutor e amido como agente estabilizador, em solução aquosa, sob aquecimento à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 horas de reação e obtiveram partículas com tamanho de 1 a 8 nm.

O estudo realizado por Fillipo et al. (2013) tinha por objetivo a síntese verde de AgNPs usando glicose e maltose como agentes redutores e de estabilização, respectivamente. As AgNPs foram preparadas usando microondas em um curto tempo de reação (aproximadamente 30 minutos). Os autores obtiveram partículas de tamanho inferior a 10 nm.

Em outro estudo apresentado por Darroudi et al. (2011), foi estudada a redução dos íons Ag^+ usando a gelatina como agente redutor e estabilizador, e posterior o mesmo estudo foi realizado na presença e a ausência de glicose como agente redutor. Além disso, os autores avaliaram a influência da temperatura sobre o tamanho das NPs formadas. Os autores verificaram que o aumento da temperatura diminui o tamanho das AgNPs formadas, também foi relatado que o tamanho das AgNPs obtidas em soluções de gelatina é menor quando comparada em soluções de gelatina na presença da glicose, o que pode estar relacionado à taxa de reação de redução.

Vasileva et al. (2011) sintetizaram AgNPs a partir de AgNO_3 , utilizando glicose como agente redutor e amido como estabilizante e obtiveram AgNPs estáveis e uniformes, com diâmetro médio de $14,4 \pm 3,3$ nm.

O uso do agente estabilizante é importante na síntese de AgNPs, pois afetam diretamente as suas propriedades (Prathana et al., 2011). Atualmente existe uma enorme variedade de agentes estabilizantes que estão de acordo com os princípios da síntese verde. Além do amido e maltose, agentes estabilizantes já citadas pode-se destacar a utilização do citrato de sódio e do PVP, que também são capazes de estabilizar NPs metálicas.

Alguns estudos são reportados na literatura utilizando o PVP e o citrato de sódio como estabilizantes. Batistela (2016) estudou a síntese e caracterização de AgNPs para aplicação no desenvolvimento de imunoensaio para imunoglobulina humana. As AgNPs foram obtidas por meio de cinco procedimentos diferentes, dentre eles, foi utilizado à glicose como agente redutor e citrato de sódio como agente estabilizante. De acordo com os resultados obtidos, a glicose proporcionou a formação de AgNPs com tamanhos entre 6,4 a 64 nm, quando comparado com os demais métodos estudados pela autora, a glicose e o citrato de sódio levaram à formação de tamanhos superiores, o qual possui relação com a taxa enfraquecida do agente redutor sob o precursor.

Dang et al. (2012) sintetizaram AgNPs a partir de AgNO_3 . Na rota de síntese estudada, o PVP é usado como controlador de tamanho e agente de proteção, o etilenoglicol atua tanto como solvente quanto como agente redutor. Os resultados mostraram AgNPs esféricas com faixas de tamanhos entre 13-12 e 4-16 nm, os autores concluíram ainda que possui um limite de concentração de PVP, sendo que esta possui efeito sobre o tamanho e agregação das partículas.

O efeito do citrato de sódio e amido como agentes redutores e estabilizadores, respectivamente, na síntese de AgNPs foi estudado por Kakkar et al. (2012). De acordo com autores, o tamanho e a forma das AgNPs produzidas podem ser controlados variando a concentração de citrato, amido, temperatura, pH e tempo de reação.

Huynh e Chen (2011) estudaram a cinética de agregação de AgNPs usando citrato de sódio e PVP como agente estabilizador, a glicose como agente redutor e o AgNO_3 como agente precursor. De acordo com os resultados obtidos pelos autores as AgNPs revestidas com PVP são significativamente mais estáveis do que as revestidas com citrato, provavelmente devido à repulsão estérica transmitida pelas moléculas de PVP adsorvidas.

Wu et al. (2010) estudaram a redução e estabilização de íons Ag^+ utilizando o PVP. Os resultados demonstraram que há uma formação de complexo Ag^+/PVP através da coordenação entre Ag^+ e o átomo de O no grupo carbonila, o que favorece a troca de elétrons entre o íon de Ag e o átomo N adjacente do anel de pirrolidona. De acordo com os autores, os átomos de N servem como doadores de elétrons, levando à redução de Ag^+ formando AgNPs estabilizadas com PVP.

Em outro estudo, Wang et al. (2005) utilizaram o PVP como agente estabilizante e a glicose como agente redutor na síntese de AgNPs através do método de redução química utilizando AgNO_3 como precursor. Os resultados obtidos demonstraram que o PVP acelera a reação entre os íons de Ag e glicose, e o H^+ também protege as partículas de Ag do crescimento e aglomeração estabilizando a solução coloidal.

As oportunidades de desenvolvimento da nanotecnologia se tornam todos os dias mais vastas e representam um grande potencial de inovação tecnológica. A literatura reporta amplamente a síntese de AgNPs usando como precursor o AgNO_3 (comercial) com a ajuda de vários agentes redutores e agentes estabilizantes. Recentemente o uso de metais recuperados a partir de resíduos, dentre eles os REEes, tem chamado muita atenção na possibilidade de sintetizar NPs, produtos de alto valor agregado. Neste sentido, pesquisadores têm desenvolvido métodos para recuperação de elementos metálicos a partir de REEes bem como sua aplicação na síntese de NPs.

Khaleghi et al. (2014) estudaram a recuperação da Ag no lodo de ânodo de Cu através da lixiviação com HNO_3 ou H_2SO_4 à pressão atmosférica para sintetizar AgNPs. Os

experimentos de lixiviação mostraram que quase toda a Ag pode ser removida pelo HNO_3 , entretanto não tem o mesmo desempenho quando aplicado o H_2SO_4 . Após a recuperação, a Ag foi separada por precipitação seletiva na forma de AgCl, o qual que foi dissolvido em solução de amônia. As AgNPs foram então sintetizadas a partir desta solução pelo método de redução química com auxílio de borohidreto de sódio na presença de PVP e PEG como estabilizadores, e obtiveram AgNPs uniformes com diâmetro médio de 12 nm. Entretanto, vale ressaltar que o borohidreto de sódio é um reagente extremamente tóxico e inflamável, o qual não atende ao conceito de síntese verde.

O trabalho de Caldas (2017) avaliou a recuperação da Ag a partir de PCIs de computadores obsoletos por processo hidrometalúrgico e, posterior aplicação na síntese verde de AgNPs. O estudo demonstrou que a Ag pode ser completamente lixiviada utilizando solução de H_2SO_4 e purificada através da precipitação seletiva como NaCl, obtendo AgCl como produto final. O AgCl dissolvido em solução de hidróxido de amônio (NH_4OH), foi usado como precursor na síntese AgNPs utilizando o citrato de sódio 1% como agente redutor e estabilizante e foram obtidas AgNPs com diâmetro médio de 60 a 80 nm.

Yoo et al. (2019) estudaram a recuperação da Ag a partir de sucatas eletrônicas por processo hidrometalúrgico (lixiviação). A Ag foi recuperada em solução de ácido nítrico (HNO_3) e posteriormente separada através da precipitação seletiva com ácido clorídrico (HCl), formando precipitado de AgCl. O AgCl obtido foi utilizado como precursor na síntese de AgNPs as quais apresentaram um diâmetro médio de 68 nm.

Em estudo mais recente, Norouzi et al. (2020) apresentaram um processo hidrometalúrgico para a produção de AgNPs a partir de baterias de óxido de prata (*button cells*). O material catódico rico em Ag foi inicialmente lixiviado em solução de HNO_3 . A Ag foi separada dos outros elementos em solução através do processo de neutralização da solução ácida, formando AgNO_3 precipitado, o qual foi usado na síntese de AgNPs com borohidreto de sódio como agente redutor e PVP como agente estabilizador, sendo possível se obter AgNPs com tamanho médio de 15 nm.

Apesar de existirem trabalhos que utilizam a recuperação da Ag provenientes de REEES na síntese de NPs, ainda é objeto de estudo investigar a partir desse mesmo processo o uso de reagentes de características verdes, associados ao efeito no tamanho e estado de agregação das

NPs, visto que são comumente reportados o uso de agentes redutores como o borohidreto de sódio e a hidrazina que apresentam eficácia na redução das NPs, mas por outro podem estar associados à toxicidade ambiental ou riscos biológicos. No entanto sabe-se que reagentes de características verdes possuem taxa de redução enfraquecida quando comparados com reagentes químicos.

Desse modo, a fusão dos processos de recuperação de Ag proveniente de REEEs e da síntese de AgNPs, pode estar associada ao conceito “química verde” e economia circular, uma vez que, do ponto de vista ambiental impede a disposição de resíduos na natureza deixando de ser um potencial risco de contaminação, e do ponto de vista econômico podendo ter um retorno financeiro por aumentar o valor agregado do material reciclado através da produção de AgNPs.

2.2.4 Atividade antibacteriana

Os íons de Ag^+ apresentam ação contra microrganismos em geral, como bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, fungos, leveduras e vírus (Jasuja et al. 2014). As AgNPs, em comparação com as partículas de prata em escala macroscópica, podem permitir um melhor contato com microrganismos de bactérias e fungos, devido ao seu tamanho, às suas propriedades físicas e químicas, como por exemplo a área superficial (Kim et al. 2014). Por conta disso, as AgNPs têm sido empregadas com grande eficácia em várias áreas das ciências, como por exemplo, na área química, biológica, farmacêutica, o que têm despertado estudos relacionados à atividade antibactericida de NPs.

De acordo com Li et al. (2010), a ação antibacteriana das AgNPs na bactéria *Escherichia coli* (*E. coli*) pode estar associada à penetração de AgNPs na célula afetando as propriedades de transporte da membrana. Segundo os autores, as AgNPs podem interagir com o DNA bacteriano, resultando na inativação de seu crescimento, bem como também podem interagir na membrana celular com a função enzimática, inibindo assim a respiração e o crescimento das células, resultando em decomposição celular. A Figura 3 apresenta o modelo de ação antibacteriano das AgNPs avaliadas pelos autores e comprovado através das técnicas de MEV e MET.

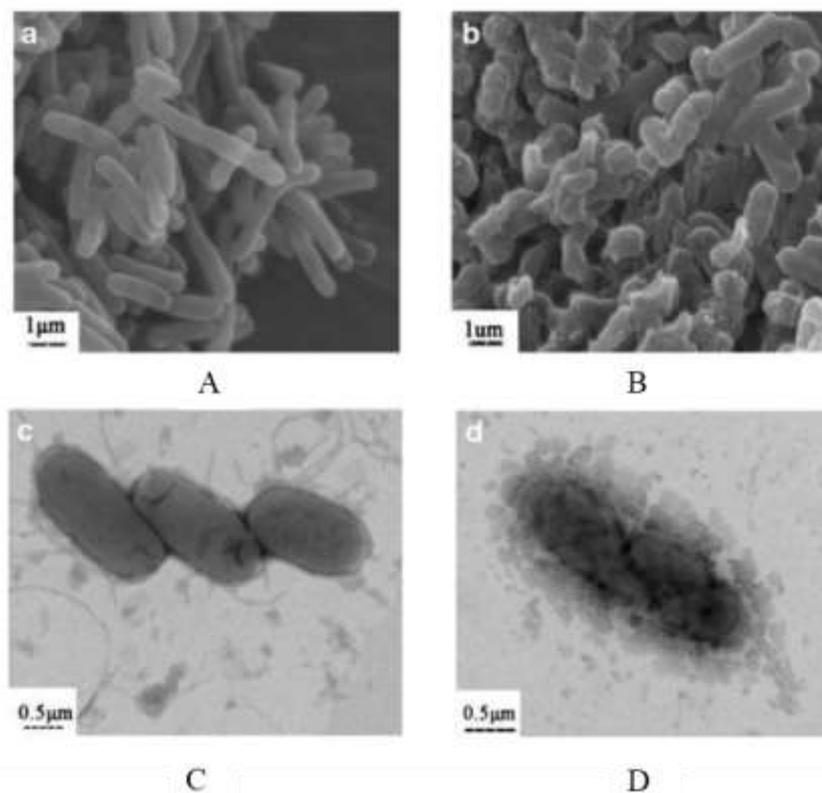


Figura 3 – Efeito da ação antimicrobiana de AgNPs em *Escherichia coli* (A e B) através do MEV e MET (C e D). A e C estrutura celular antes da exposição à AgNPs e B e D estrutura celular após tratamento com AgNPs, adaptado de Li et al. (2010)

Em outro estudo apresentado por Dehanavi et al. (2013), foi realizada a redução dos íons Ag^+ utilizando dois agentes redutores: a frutose e o citrato de sódio. Os autores avaliaram o efeito de vários parâmetros experimentais no tamanho e a estabilidade das AgNPs e verificaram a atividade antibacteriana das AgNPs nas bactérias *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e *E. coli*. Os autores verificaram que com o aumento da concentração de AgNPs o efeito antibactericida mostrou-se eficaz, pois a taxa de crescimento foi insignificante em comparação com o controle. Além disso, a ação antimicrobiana na *S. aureus* foi menor do que na *E. coli*, provavelmente devido à diferença nas características da parede celular entre bactérias Gram positivas e Gram negativas.

Sharma et al. (2018) em seu estudo apresentaram a atividade antibacteriana das AgNPs sintetizadas através de um método ecologicamente correto usando extrato vegetal (síntese verde). Os autores avaliaram a propriedade em bactérias Gram positivas (*S. aureus*) e Gram

negativas (*E. coli*) comumente envolvidas em vários tipos de infecções. De acordo com os autores, as AgNPs que obtidas no presente estudo mostraram atividades antibacterianas significativas contra *E. coli* e *S. aureus*, sendo comprovado o efeito na taxa de crescimento dos microrganismos na presença das AgNPs, classificando as AgNPs antibacterianas promissoras.

Em estudo mais recente, Nguyen et al. (2020) estudaram o efeito antibacteriano das AgNPs, sintetizadas através de método de síntese verde utilizando extratos vegetais, em quatro cepas bacterianas: nas Gram positivas *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) e *S. aureus* e nas gram negativas *E. coli* e *Agrobacterium tumefaciens* (*A. tumefaciens*). Os autores concluíram que as AgNPs exibiram forte atividade antibacteriana em todas as cepas testadas, e a eficácia da atividade foi aumentada conforme o aumento das concentrações de AgNPs, sugerindo que as AgNPs sintetizadas pelos autores podem ser usadas como fortes inibidores antibacterianos.

Também é reportado na literatura que a atividade antibacteriana das AgNPs pode ser influenciada pelas propriedades das NPs, como por exemplo: diâmetro, estabilidade e morfologia. Assim, interações entre a bactéria e as AgNPs podem ser afetadas pelo diâmetro bem como pela estabilidade das AgNPs, uma vez que a estabilidade está relacionada com o agente estabilizador e com a prevenção da formação de agregados, o que pode levar à uma menor atividade antibacteriana (Morones et al., 2005; Agnihotri et al., 2014).

3. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo a recuperação da prata proveniente de placas de circuito impresso (PCIs) de celulares obsoletos utilizando processo hidrometalúrgico e posterior aplicação em síntese de AgNPs. Para isto, foram realizados dois estudos:

- A recuperação da Ag na forma de AgCl, bem como a caracterização do AgCl obtido.
- O estudo dos parâmetros influentes na formação de AgNPs utilizando o AgCl como precursor e o citrato de sódio e PVP como agentes estabilizantes, e a caracterização das AgNPs formadas bem como avaliação de sua atividade antibactericida.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas PCIs provenientes 21 celulares *smartphones* obsoletos de diversas marcas, com tela *touchscreen*, fabricados a partir do ano de 2010, cedidas pelo Centro de Descarte e Reuso de Resíduos de Informática (CEDIR) da Universidade de São Paulo. Durante o desenvolvimento desse trabalho, foi realizada uma etapa de processamento físico, seguida de caracterização, processamento hidrometalúrgico e etapa de purificação. Na etapa de purificação foram avaliados o uso de dois agentes precipitantes. Posteriormente foi realizada a aplicação da Ag recuperada na síntese de AgNPs bem como a avaliação do seu efeito antibactericida.

A Figura 4 apresenta o fluxograma das etapas que foram realizadas na execução deste trabalho.

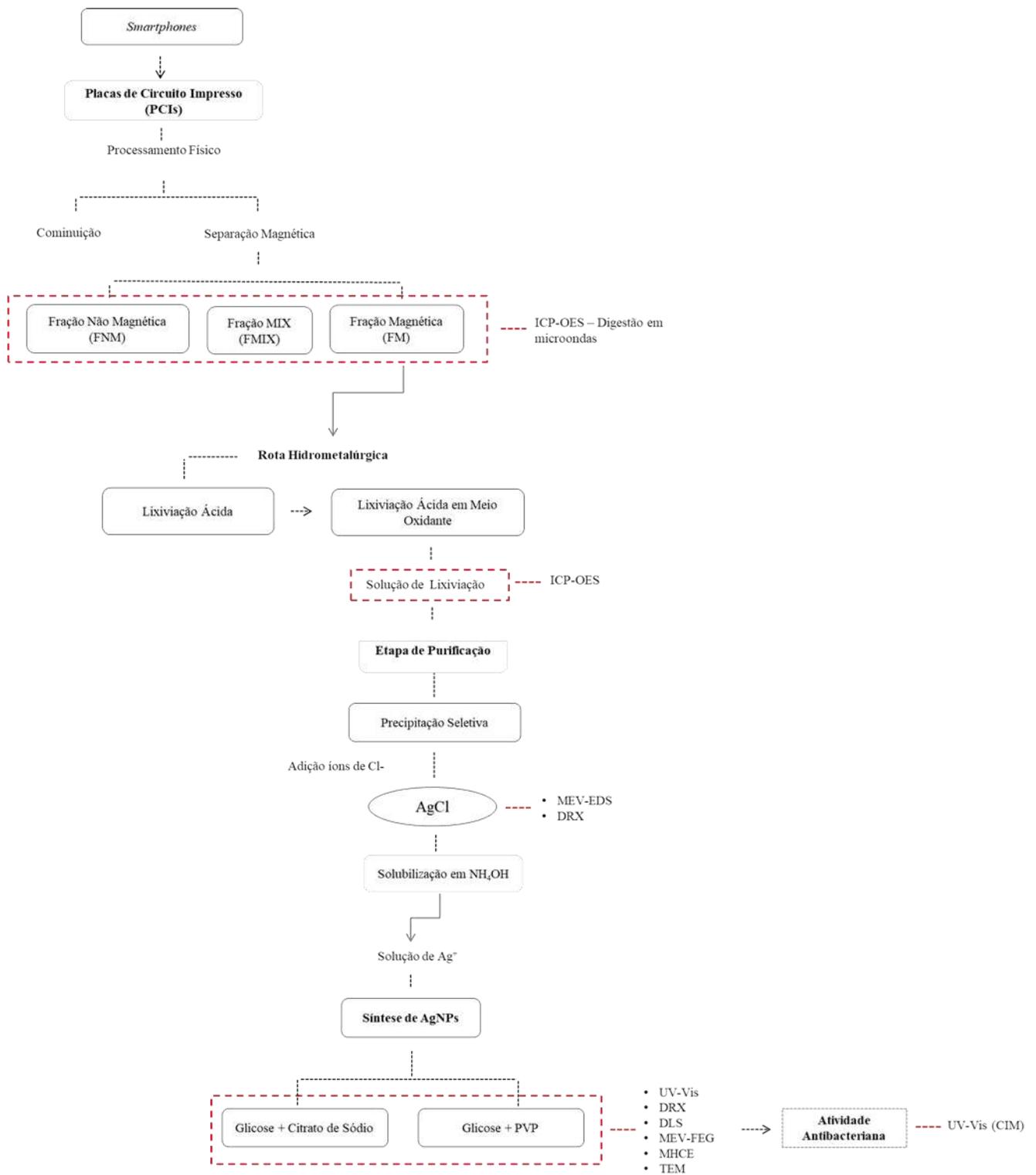


Figura 4 – Fluxograma das etapas de execução deste trabalho

4.1 Caracterização das placas de circuito impresso

A caracterização completa das PCIs utilizadas no presente trabalho foi descrita por Andrade et al. (2018) e Andrade et al. (2019).

Inicialmente foi realizado o desmantelamento manual dos *smartphones* utilizando chaves torque para separação dos componentes dos celulares como bateria, carcaça e as PCIs, com o objetivo de se obter apenas as PCIs.

4.1.1 Processamento físico

a) Cominuição

Visando redução de tamanho, aumento da área superficial e exposição dos materiais constituintes das PCIs, 442,60 g passaram por uma combinação de dois moinhos de facas, no primeiro moinho (RONE FA2305) foram utilizadas grelhas de 9 e 6 mm, sequencialmente e no segundo moinho de facas (Astecma MDM 18/18) foi utilizada uma grelha de 1 mm. Posteriormente, para obter uma amostra mais representativa do material para análises posteriores, as PCIs moídas foram quarteadas em um quarteador tipo Johnes e divididas em frações de 20 g cada aqui denominadas fração MIX (FMIX).

b) Separação magnética

Após o processo de cominuição foi realizada a separação magnética, em parte da amostra anteriormente quarteada, para separação da fração magnética e não magnética, com o objetivo de obter um concentrado de prata. Para isso, foi utilizado um separador magnético de tambor via seca (Inbras, modelo HFP-RE 15x12) nas seguintes condições: 1º velocidade do rolo magnético = 30 rpm; 2º velocidade do rolo magnético = 40 rpm; porcentagem de vibração na alimentação: 70 %.

Após a separação magnética, as frações separadas foram denominadas como fração não magnética (FNM) e fração magnética (FM), as quais foram então quarteadas em um quarteador tipo Johnes e divididas em frações de 20 g cada para os ensaios posteriores.

4.1.2 Composição química

A composição química das amostras FMIX, FNM e FM foi determinada por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Agilent, modelo axial 710). As amostras foram previamente digeridas em sistema de micro-ondas (CEM Corporation, modelo MARS6).

Para a digestão ácida, realizada em duplicata, cerca de 100 mg de cada amostra foi digerida utilizando a mistura de 4 ácidos, 2,5 mL de H_2SO_4 , 2,5 mL de H_3PO_4 , 3,0 mL de HNO_3 e 2 mL de HF. Após a adição dos ácidos, as amostras foram deixadas em temperatura ambiente por 30 minutos e então levadas ao sistema de digestão por micro-ondas com potência de 600 W, com rampa de 1-5 min, mantido até 45 min, com temperatura de 50 a 210 °C, e com temperatura de guarda de 250 °C. Após o ciclo de digestão, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e então foi adicionado 0,9 g de H_3BO_3 para neutralização do HF. As amostras foram levadas novamente ao microondas para proceder com a reação de neutralização. Após o resfriamento à temperatura ambiente, as amostras foram filtradas em papel filtro de filtragem média e avolumadas com HNO_3 3% em balões de 25 mL.

Para a análise de ICP-OES dos elementos químicos presentes, as amostras foram diluídas em HNO_3 3% de acordo com as curvas de calibração dos padrões. Foram determinadas as concentrações dos elementos Ag, Cu, Fe, Al, Ni, Ca, Sn, Zn e Pb.

4.2 Processamento hidrometalúrgico

Após a etapa de caracterização das PCIs, de acordo com o estudo de Andrade et al., (2018), a fração magnética (FM) obtida após a etapa de separação magnética apresentou maiores concentrações de Ag e, portanto, foi a fração escolhida para ser submetida ao processamento hidrometalúrgico visando à recuperação desse metal.

O processamento hidrometalúrgico teve como referência os trabalhos de Caldas (2017) (Rota B) e Khaleghi et al. (2014) adequando a metodologia conforme necessidade. Assim o processo envolveu duas etapas (lixiviação ácida e lixiviação ácida em meio oxidante). Para a lixiviação ácida foram utilizados 26,3960 g da FM as quais foram solubilizadas em 500 mL do agente lixiviante H_2SO_4 2 mol.L⁻¹, relação sólido:líquido = 1:19. O tempo total de lixiviação foi de 18 horas, e foram retiradas duas alíquotas, no tempo T'0, equivalente ao início da reação e no tempo T'1 considerado o tempo final da reação.

Após a etapa de lixiviação ácida, a solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo. O filtrado foi armazenado em frasco âmbar e o sólido retido no papel filtro foi lavado com água ultrapura aquecida e foi levado para secar em estufa por 24 h à temperatura de 60 °C. A Tabela 1 apresenta os parâmetros que foram utilizados para lixiviação ácida (etapa 1).

Tabela 1 – Parâmetros utilizados na etapa 1 do processamento hidrometalúrgico

Parâmetros		
Etapa 1	Massa de amostra	26,3960 g
	Volume de H_2SO_4 2 mol.L ⁻¹	500 mL
	Relação Sólido/Líquido	1:19
	Tempo	18 horas
	Temperatura	95 °C
	Pressão	Atmosférica

A segunda etapa envolveu os ensaios de lixiviação ácida em meio oxidante utilizando o sólido remanescente, 18 g, obtido na etapa 1. Foi utilizada uma solução de H_2SO_4 2 mol.L⁻¹ e como agente oxidante foram adicionados a cada 15 min, 2,58 mL de H_2O_2 P.A (130 volumes), para manter o caráter oxidante, favorecendo a lixiviação. O total tempo de lixiviação foi de 6 horas. A Tabela 2 apresenta os parâmetros que foram utilizados para a etapa 2 de lixiviação em meio oxidante.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados na etapa 2 do processamento hidrometalúrgico

Parâmetros		
	Massa de amostra	18 g
	Volume de H ₂ SO ₄ 2 mol.L ⁻¹	344 mL
	Relação Sólido/Líquido	1:19
Etapa 2	Tempo	6 horas
	Temperatura	95 °C
	Adição total de H ₂ O ₂	67,44 mL
	Pressão	Atmosférica

Ao final da etapa 2, a solução de lixiviação (licor) foi filtrada à vácuo utilizando papel de filtro quantitativo e armazenada à temperatura ambiente em frasco âmbar. O sólido obtido através da etapa 2 (material não lixiviado) foi lavado com água ultrapura aquecida e levado para secar em estufa por 24 h e, em seguida, pesado e armazenado à temperatura ambiente. O licor foi então caracterizado através da técnica ICP-OES para determinação da concentração da Ag. A Figura 5 apresenta o esquema experimental utilizado nas duas etapas realizadas do processo hidrometalúrgico.

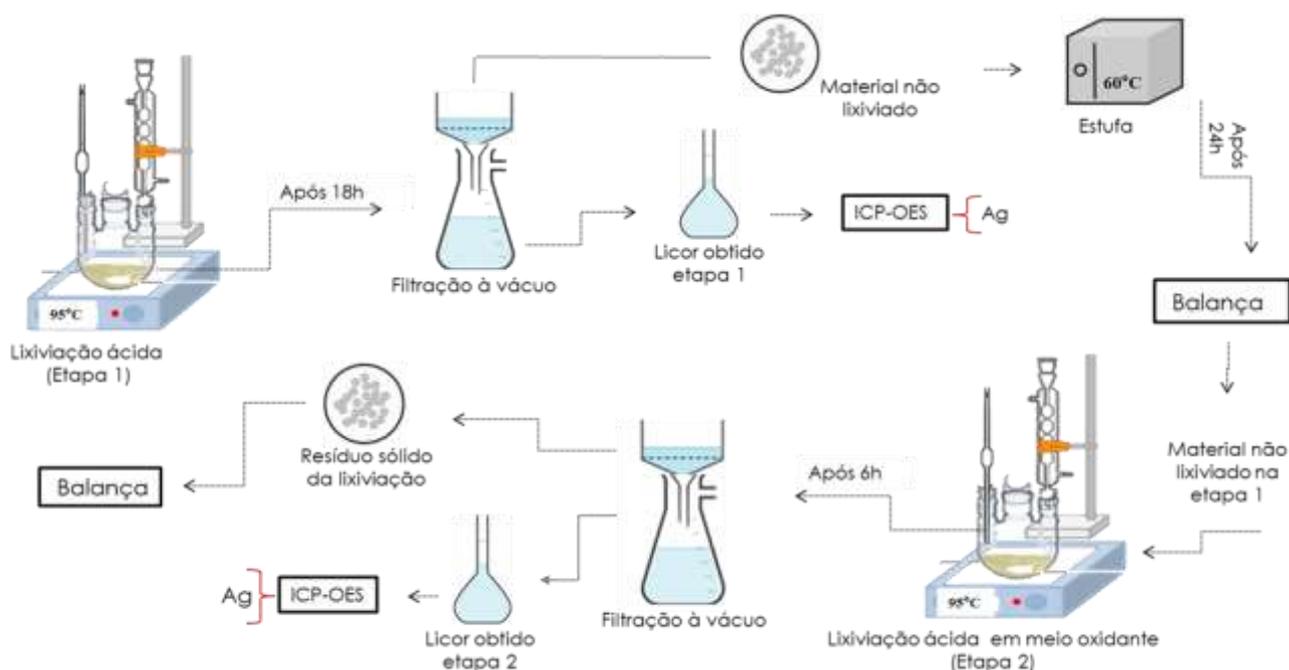


Figura 5 – Esquema experimental utilizado nas etapas de lixiviação

4.2.1. Etapa de purificação

Para separar a Ag dos demais metais lixiviados foi utilizado o método de precipitação seletiva, o qual se dá pela adição de reagentes químicos que promovem a precipitação somente do composto de interesse (Lewis, 2010). A precipitação seletiva da Ag presente no licor oriundo da lixiviação da FM das PCIs foi realizada em duas etapas de acordo com Panda et al. (2020), adequando conforme necessidade.

a) Seleção de agente precipitante

Inicialmente foi preparada uma solução sintética (1 L) com as mesmas características do licor (solução de lixiviação) obtido após o processo hidrometalúrgico, com o intuito de avaliar o melhor método de purificação da Ag. A solução sintética foi preparada à temperatura ambiente, utilizando uma solução de H_2SO_4 2 mol.L^{-1} , a qual foi dividida em frações de 400 mL para a realização dos ensaios.

Considerando que o estado de agregação dos reagentes pode interferir no meio reacional para recuperação da Ag, no estudo de precipitação seletiva foram utilizados 2 reagentes: o sal de NaCl (sólido) e uma solução de HCl (1 mol.L^{-1}) com a finalidade de avaliar o comportamento da precipitação da Ag e qual dos reagentes seria mais eficaz em relação ao rendimento da Ag precipitada na forma de cloreto de prata, AgCl.

Assim, foram adicionados, separadamente, 0,152 mg de cloreto de sódio e 2,6 mL da solução de HCl (1 mol.L^{-1}) em 400 mL da solução sintética. Em ambos os métodos íons de cloreto em excesso foram adicionados para garantir precipitação total da Ag presente na solução sintética. Após a adição dos agentes precipitantes, as soluções foram mantidas à temperatura ambiente sob agitação constante durante 20 min, sendo possível observar a formação de um precipitado insolúvel no meio reacional. Posteriormente o sólido obtido foi separado por filtração à vácuo usando membrana de nitrato de celulose (porosidade $0,2 \mu\text{m}$). A membrana contendo o material precipitado foi lavada por 3 vezes com água ultrapura para remoção do ácido residual, e posteriormente seca à temperatura ambiente por 24 horas. O

material retido na membrana foi pesado e o líquido filtrado foi armazenado em frasco âmbar e mantido em ausência de luz.

A caracterização do material presente na membrana foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) e por DRX. As análises de MEV/EDS foram realizadas através do equipamento do Phenom Pro X, sendo que o material precipitado foi disperso em *stubs* de alumínio contendo uma fita dupla face de carbono, e deixado secar a temperatura ambiente. O precipitado também foi analisado DRX usando o método do pó, através do equipamento Mini Flex300 Rigaku com radiação incidente de Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) equipado com monocromador de grafita e filtro de Ni e software de tratamento de dados PDXL2. Ambas análises foram realizadas à temperatura ambiente.

b) Aplicação no licor de lixiviação

Para a precipitação seletiva da Ag utilizando o licor obtido após o final da etapa 2 do processo hidrometalúrgico, foi aplicado o sal NaCl. Inicialmente a solução foi avolumada para 1 L em H₂SO₄ 2 mol.L⁻¹, e então, 0,062 g de NaCl (em excesso) foram adicionadas ao licor à temperatura ambiente sob agitação constante durante 20 min, sendo possível observar a formação de um precipitado no meio. O sólido obtido foi separado por filtração à vácuo usando membrana de nitrato de celulose (porosidade 0,2 μm) para a separação do precipitado.

A membrana contendo o material retido foi lavada por 3 vezes com água ultrapura para remoção do ácido residual, e posteriormente seca a temperatura ambiente por 24 h. O material retido na membrana foi pesado e posteriormente caracterizado por MEV/EDS e por DRX, conforme realizado na solução sintética. A solução filtrada foi armazenada em frasco âmbar e mantido em ausência de luz.

4.3 Síntese de nanopartículas de prata

A síntese de AgNPs foi realizada tendo como referencial os trabalhos de Carvalho (2019) e Yoo et al. (2019), adequando a metodologia conforme necessidade.

Tendo em vista que a Ag recuperada da FM das PCIs estará na forma de AgCl, a primeira etapa consistiu na solubilização do AgCl. Para isso, 0,53 g de AgCl comercial (Synth P.A.) foi solubilizado em 30 mL de NH₄OH concentrado. Esse procedimento foi realizado à temperatura ambiente sob agitação constante numa lavadora ultrassônica da Unique, USC-750. A solução obtida contendo o complexo diamin prata [Ag(NH₃)₂] foi armazenada em frasco âmbar e mantida à temperatura ambiente.

Primeiramente foram realizados experimentos de modo a otimizar os parâmetros influentes na formação de AgNPs. Foram definidos como parâmetros: concentração de íons Ag⁺, concentração do agente redutor, concentração agente estabilizante, ordem de adição dos reagentes e a temperatura. O pH não foi avaliado.

Para a síntese de AgNPs, foi escolhida a abordagem por redução química para a obtenção de uma solução coloidal de Ag, utilizando AgCl como precursor metálico e reagentes usados em síntese verde: a glicose (C₆H₁₂O₆) como agente redutor e como agentes estabilizadores o citrato de sódio e o PVP, ambos reagentes de grau analítico (Synth P.A.). Inicialmente foram realizados experimentos variando alguns parâmetros como temperatura e concentração do agente precursor. Dispondo de tais informações, foram realizados experimentos visando avaliar seus efeitos na formação de AgNPs, conforme condições apresentadas na Tabela 3. O tamanho das AgNPs foi controlado ajustando a razão molar (1: X, conforme definido [Ag(NH₃)₂]⁺: estabilizador).

Tabela 3 – Especificação dos parâmetros que foram utilizados para as sínteses de AgNPs

Ensaio	Concentração de Ag	Agente Redutor	Agente Estabilizante	Temperatura
	(mol.L ⁻¹)	(mol.L ⁻¹)	(mol.L ⁻¹)	(°C)
1	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 1,367*	60
2	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 3,5*	60
3	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 5*	60
4	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 7*	60
5	0,001	Glicose 1x10 ⁻⁴	Cit de Sódio 5*	60
6	0,001	Glicose 3x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 5*	60
7	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 5*	80

8	0,001	Glicose 6×10^{-5}	PVP 3**	60
9	0,001	Glicose 6×10^{-5}	PVP 4,45**	60
10	0,001	Glicose 6×10^{-5}	PVP 8,95**	60

* Razão molar entre a Ag^+ e citrato de sódio

** Razão mássica entre a Ag^+ e o PVP

Os ensaios foram realizados variando um parâmetro por vez. Primeiramente a solução de diamin de Ag foi submetida à temperatura de 60 °C, posteriormente foi realizada a adição de agente redutor e agente estabilizante, com agitação e aquecimento mantidos constantes até que fosse observada uma mudança na coloração da solução de transparente para amarelo pálido, indicando o início da formação de AgNPs (Wang et al., 2020). Neste momento o erlenmeyer era retirado do aquecimento e transferido para uma chapa fria mantendo a mesma agitação.

A solução do estabilizante citrato de sódio 1%, foi obtida a partir da solubilização da massa de 2,50 g de citrato de sódio em 250 mL de água ultrapura mantida sob agitação constante à temperatura ambiente até a dissolução completa. A solução foi armazenada em frasco âmbar e mantida à temperatura ambiente até seu uso. A Tabela 4, apresenta os volumes de citrato de sódio utilizados com base na proporção molar adotada para cada ensaio de síntese de AgNPs com variação da concentração do agente estabilizante citrato de sódio.

Tabela 4 – Volumes de citrato de sódio utilizados nas de sínteses de AgNPs com citrato de sódio como agente estabilizante

Ensaio	Concentração de Ag	Agente Estabilizante	Volume
	(mol.L ⁻¹)	(mol.L ⁻¹)	(mL)
1	0,001	Cit de Sódio 1,367*	4,5
2	0,001	Cit de Sódio 3,5*	11,5
3	0,001	Cit de Sódio 5*	16,1
4	0,001	Cit de Sódio 7*	22,5

* Razão molar entre a Ag^+ e citrato de sódio

Para o estabilizante PVP foram usadas quantidades em massa de 2,4 e 6 mg dissolvidas em 10 mL de água ultrapura à temperatura ambiente e o sistema foi mantido sob agitação constante até dissolução completa do polímero.

A formação de AgNPs foi avaliada de acordo com cor, tamanho, morfologia das NPs e sua estabilidade a curto prazo. As soluções contendo as AgNPs sintetizadas foram armazenadas em frascos âmbar, mantidas à temperatura ambiente e na ausência de luz para posterior caracterização.

A fim de avaliar se houve agregação e precipitação das AgNPs formadas, foram realizados estudos de estabilidade. Para isso, após a caracterização, as soluções contendo as AgNPs sintetizadas foram armazenadas em frascos âmbar, mantidas na ausência de luz à temperatura ambiente durante 15 dias.

4.3.1. Caracterização das AgNPs

A espectrometria na região do UV-vis foi utilizada para monitoramento da formação de AgNPs através da formação de bandas características nas regiões de 300 e 800 nm. As análises foram realizadas no espectrofotômetro UV-visível (Merck/Pharo 300M), utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm ($V = 3,5$ mL). Foi utilizada água ultrapura como branco.

Para caracterização da Ag metálica (Ag^0), foram realizadas análises por DRX, através do equipamento Mini Flex300 Rigaku com radiação incidente de Cu-K α ($\lambda = 1,54\text{\AA}$) e equipado com monocromador de grafita, filtro de Ni e software de tratamento de dados PDXL2. Essas análises foram realizadas à temperatura ambiente.

A distribuição de tamanho das partículas foi determinada através da técnica de DLS, utilizando o equipamento Zetasizer Nano Series da Malvern Instruments do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. As amostras foram diluídas conforme a necessidade para se adequarem a faixa de leitura do equipamento e analisadas à temperatura ambiente.

A análise morfológica das AgNPs foi realizada por MEV/FEG. O preparo das amostras foi realizado adicionando 1 mL da solução contendo AgNPs em um microtubo de centrífuga de 5 mL e completando com água ultrapura, posteriormente foi agitado manualmente e deixada para decantar por 15 min. Em seguida, a suspensão de AgNPs foi dispersa nos *stubs* de alumínio contendo uma fita dupla face de carbono, e seco à temperatura ambiente. Esse procedimento foi realizado por duas vezes e, em seguida, a amostra foi metalizada por

sputtering com Au. Foi utilizado o equipamento MEV/FEG (LEO 440 Zeiss) do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

A caracterização das propriedades ópticas das AgNPs formadas foi realizada pela técnica MHCE. Foram obtidas imagens ópticas de campo escuro através de um sistema de imagem de ultra resolução CytoViva®, composto por um arranjo hiperespectral de campo escuro montado em um microscópio Olympus BX51, associado à uma detecção adequada para o registro de partículas individuais através de espectros de espalhamento de Rayleigh de partículas únicas (Vainrub et al., 2006). Os espectros de espalhamento individuais foram registrados em um espectrofotômetro de raios-diodo Hewlett Packard 8453A, na faixa de 190-1100 nm. O preparo das amostras foi realizado gotejando 1 µL de suspensão de AgNPs que foram diluídas com água ultrapura em um vidro NEXTERION® ultra-clean (Schott). Uma lamínula de vidro NEXTERION® ultralimpa (Schott) foi colocada sobre a gota e selada com fita adesiva para evitar contaminação da amostra durante a análise.

Para o estudo da estabilidade das AgNPs, as soluções foram caracterizadas através da espectrofotometria na região do UV-vis e análise visual das soluções (registros fotográficos das soluções). As medidas foram realizadas logo após a síntese (1º dia), e após, com 3, 9, 15 dias.

4.3.2. Atividade antibacteriana

A atividade antibacteriana das AgNPs em solução obtidas nos ensaios 3 e 9, cuja a única diferença é o uso do agente estabilizante, respectivamente citrato de sódio e PVP, foi avaliada pela determinação da concentração inibitória mínima (CIM) a qual é definida como sendo a menor concentração do antimicrobiano, no caso as AgNPs, que inibe o crescimento microbiano, conforme a metodologia de Dehanavi et al. (2013) adequando conforme necessidade.

a) Aquisição e ativação da bactéria

A atividade antibacteriana das AgNPs sintetizadas foi avaliada utilizando a cepa da bactéria *E. coli*, Gram negativa, cedidas pelo Prof. Dr. Cristiano José de Andrade do

Laboratório de Engenharia Biológica (LiEB) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. A cepa se encontrava em meio de cultura sólido *Brain Heart Infusion* (BHI) ágar.

Para ativação da bactéria, uma colônia do meio de cultura sólido foi transferida para um erlenmeyer contendo 50 mL de meio cultura BHI líquido e incubada à 30 °C com agitação de 100 rpm durante 24 horas. Após este período foi feito um repique, desta vez foi usado 1 mL do meio cultivo bacteriano e acrescentado em 50 mL de meio de cultura BHI líquido, sob mesmas condições anteriores.

b) Efeito das AgNPs no crescimento antibacteriano

Preparo do inóculo

Para o preparo do inóculo bacteriano foi utilizado o cultivo bacteriano preparado anteriormente. Foi realizado o ajuste da densidade óptica no comprimento de onda de 600 nm (DO_{600nm}) para 0,5 utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm ($V = 3,5$ mL) e leituras no UV-vis (Shimadzu UV-2600).

Obtenção do *pellet*

Para a obtenção do *pellet*, 1 mL do inóculo foi colocado em um microtubo de centrífuga, centrifugado a 4000 rpm por 15 min, e, após esta etapa, foi retirado o sobrenadante e o *pellet* foi utilizado no estudo do CIM.

Solução de AgNPs

As soluções coloidais de AgNPs, obtidas nos ensaios 3 e 9 com concentração inicial de 100 ppm foram diluídas para 50 ppm, devido ao procedimento experimental para realização da análise de CIM. Assim, as concentrações de AgNPs utilizadas para avaliar a atividade microbiana podem ser observadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Especificação das condições utilizadas nos ensaios de atividade antibacteriana

Concentração de AgNPs*	Ensaio 3	Ensaio 9
50	100 µL BHI	100 µL BHI
	100 µL AgNPs	100 µL AgNPs
	<i>pellet</i>	<i>pellet</i>
25	100 µL BHI	100 µL BHI
	50 µL AgNPs	50 µL AgNPs
	<i>pellet</i>	<i>pellet</i>
10	50 µL H ₂ O	50 µL H ₂ O
	100 µL BHI	100 µL BHI
	20 µL AgNPs	20 µL AgNPs
5	<i>pellet</i>	<i>pellet</i>
	80 µL H ₂ O	80 µL H ₂ O
	100 µL BHI	100 µL BHI
2,5	10 µL AgNPs	10 µL AgNPs
	<i>pellet</i>	<i>pellet</i>
	90 µL H ₂ O	90 µL H ₂ O
1	100 µL BHI	100 µL BHI
	5 µL AgNPs	5 µL AgNPs
	<i>pellet</i>	<i>pellet</i>
1	95 µL H ₂ O	95 µL H ₂ O
	100 µL BHI	100 µL BHI
	2 µL AgNPs	2 µL AgNPs
1	<i>pellet</i>	<i>pellet</i>
	98 µL H ₂ O	98 µL H ₂ O

* em ppm

Concentração inibitória mínima (CIM)

Para o estudo da CIM foi utilizada uma microplaca de ELISA de cultura celular de 96 poços (Spectra Max 340, Molecular Devices Ltd). Para isso, um volume final de 200 µL contendo meio BHI, o *pellet* e AgNPs nas concentrações de 50, 25, 10, 5, 2,5 e 1 ppm,

conforme descrito na Tabela 5, foram incubadas à 37 °C por 24 h. Como controle foram preparadas as mesmas composições, porém sem a presença de AgNPs.

O crescimento bacteriano foi avaliado através das medidas de absorvância em comprimento de onda de 600 nm (DO_{600nm}), usando o espectrofotômetro (Nanoquant Infinite M200Pro-Tecan). Os ensaios foram realizados em triplicata e os valores médios foram calculados e reportados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das placas de circuito impresso

As PCIs foram obtidas através de celulares obsoletos disponibilizados pelo CEDIR-USP. A caracterização completa das PCIs estudadas pode ser encontrada no trabalho de Andrade et al. (2018).

Inicialmente as PCIs passaram pelo processamento físico envolvendo as etapas de cominuição e separação magnética. Após a moagem utilizando moinho de facas, foram obtidas 395,0 g (89,24%) de PCIs, aqui denominadas FMIX, e uma perda de massa de 10,76% referente principalmente aos finos. Choi et al. (2011) citam que a escolha de moinhos é fundamental para que haja liberação e separação física dos componentes das placas.

A separação magnética foi realizada em metade da amostra cominuída visando a obtenção de um concentrado de Ag. Após esse processo, foram obtidas as seguintes frações: fração não magnética (FNM) 82,55 g (41,8%), fração magnética (FM) 95,21 g (48,2%) e perdas 19,75 g (10%).

A fim de se obter a composição química (concentração de elementos metálicos), as amostras foram caracterizadas quimicamente por ICP-OES (Andrade et al., 2018). A Tabela 6 apresenta os resultados para todas as amostras FMIX, FNM e FM, com destaque para o elemento de interesse do presente trabalho, a Ag.

Tabela 6 – Teores dos elementos metálicos encontrados nas amostras FMIX, FNM e FM das PCIs, adaptada de Andrade et al. (2018)

Fração	Composição Química PCIs (% em massa)								
	Ag	Al	Ca	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
FNM	<0,01	0,12	2,56	46,8	0,06	0,72	n.d.	1,47	1,01
FM	0,23	0,03	1,35	21,78	26,78	4,56	n.d.	2,95	0,29
FMIX	<0,01	0,03	1,28	40,13	17,43	3,43	n.d.	2,41	0,94

A FM apresentou maior porcentagem de Ag, elemento de interesse, quando comparada às demais amostras, sendo então a fração escolhida para dar prosseguimento a esse trabalho. Conforme os dados apresentados na Tabela 6, as FM das PCIs provenientes de celulares obsoletos usadas nesse trabalho apresentaram teor de Ag de 0,23%, corroborando com dados encontrados na literatura (Moraes, 2011; Petter et al., 2015; Ziukaitė et al., 2016). Para termos comparativos, o mesmo estudo observou teores inferiores a 0,01% de Ag tanto na FNM quanto na FMIX (Andrade et al., 2018), justificando a escolha da FM para realização do processamento hidrometalúrgico.

5.2 Processamento hidrometalúrgico

O processo hidrometalúrgico foi realizado em duas etapas. A primeira etapa teve por finalidade garantir que os metais que não são de interesse desse estudo fossem, em sua maioria, removidos a fim de não influenciarem na seletividade da Ag. Dessa forma, a primeira etapa atua como uma etapa de purificação, uma vez que estes elementos podem atuar como contaminantes (Havlik et al., 2011; Gurung et al., 2013; Žiūkaitė et al., 2017).

O H_2SO_4 é utilizado como agente lixiviante devido à sua excelente capacidade de remoção do Cu, o elemento que possui a segunda maior concentração em relação aos demais encontrados na composição de FM das PCIs, favorecendo a posterior seletividade na extração da Ag, por exemplo. Ainda o H_2SO_4 possui menor valor econômico e menor toxicidade quando comparado com outros ácidos, como o HCl e o HNO_3 .

Na segunda etapa, a adição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como agente oxidante teve por finalidade o aumento do potencial redox do meio, favorecendo sua extração do metal de interesse (Moraes, 2011; Silvas et al., 2015; Caldas, 2017). Em relação à temperatura, de acordo com Khaleghi et al. (2014), quando são utilizadas temperaturas abaixo de 60 °C não se observa uma recuperação efetiva da Ag ainda que na presença do H_2SO_4 , sua remoção se torna muito mais efetiva em temperaturas mais elevadas de 60 a 90 °C.

Assim, na primeira etapa, após 18 h de lixiviação ácida com H_2SO_4 2 mol.L⁻¹, não foi observada a presença de Ag no licor. Já na segunda etapa, após 6 h de lixiviação ácida em meio oxidante (H_2O_2), foram obtidos 0,23% em massa de Ag, o que equivale à um total de 98,4% de

extração total de Ag nessas condições. A extração da Ag na segunda etapa pode ser atribuída ao caráter oxidante do meio promovido pela adição de H_2O_2 , que aumenta o potencial redox do meio possibilitando a sua extração (Moraes, 2011; Caldas, 2017; Carvalho, 2019). A porcentagem de extração dos outros elementos metálicos envolvidos na lixiviação não foi realizada por não ser objeto de interesse desse trabalho.

Ao final da etapa 2 do processamento hidrometalúrgico, foram obtidos 9,98 g de material não lixiviado e um volume de 280 mL de licor o qual foi armazenado em frasco âmbar em temperatura ambiente. Os valores de pH e potencial redox foram medidos no início e no final do processamento hidrometalúrgico (Tabela 7).

Tabela 7 – Valores de pH e potencial redox medidos após a etapa 2 de lixiviação

Ensaio	T (°C)	pH	E (V)
Inicial	95	- 0,90	0,510
Final	95	- 0,55	0,746

A fim de avaliar a estabilidade dos íons de Ag^+ em meio de H_2SO_4 como agente lixiviante diferentes valores de pH foi desenhado o diagrama E/pH, também conhecido como diagrama de Pourbaix, para um sistema Ag- H_2O contendo SO_4^{2-} no meio, usando o software Hydra-Medusa, assumindo condições semelhantes às desse trabalho. A Figura 6 apresenta o diagrama obtido.

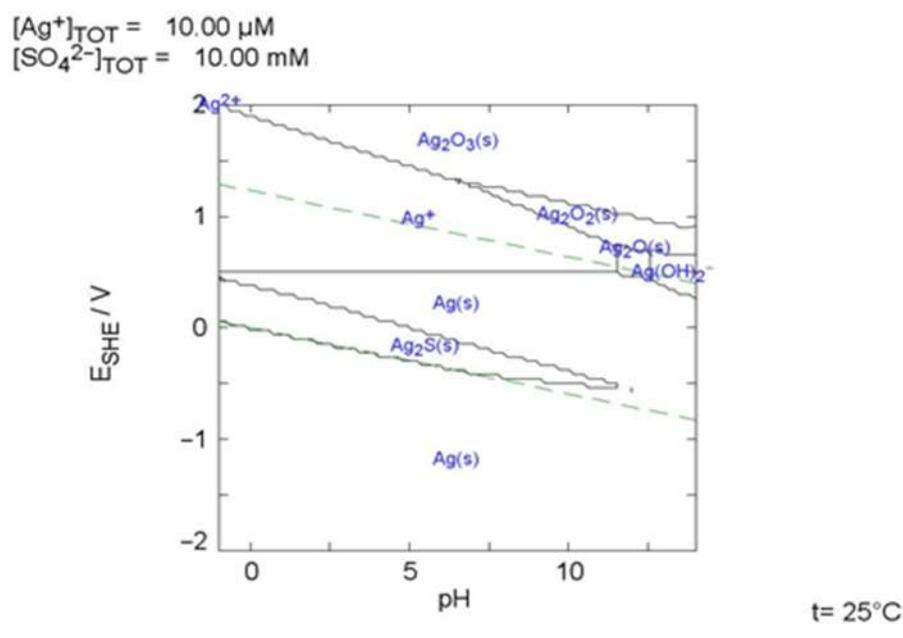


Figura 6 – Diagrama de E/pH para um sistema Ag-H₂O (T= 25 °C)

Comparando os valores apresentados na Tabela 7 com o diagrama de Pourbaix (E/pH) para o sistema Ag-H₂O, sendo a temperatura de referência 25 °C, nota-se que para os valores de pH inferiores a 6 e valores de potencial (E) acima de 0,5 V, a Ag está presente na forma de Ag⁺. Assim sua extração era esperada, uma vez que com o aumento do potencial do meio, promovido pela adição de H₂O₂, a Ag seria solubilizada, reforçando a importância de manter o caráter oxidante do meio. Ainda, para avaliar a solubilidade da espécie Ag⁺ formada, foi realizado um diagrama de especiação, nas condições de pH e potencial (E) semelhantes às desse trabalho. O diagrama de especiação é apresentado na Figura 7.

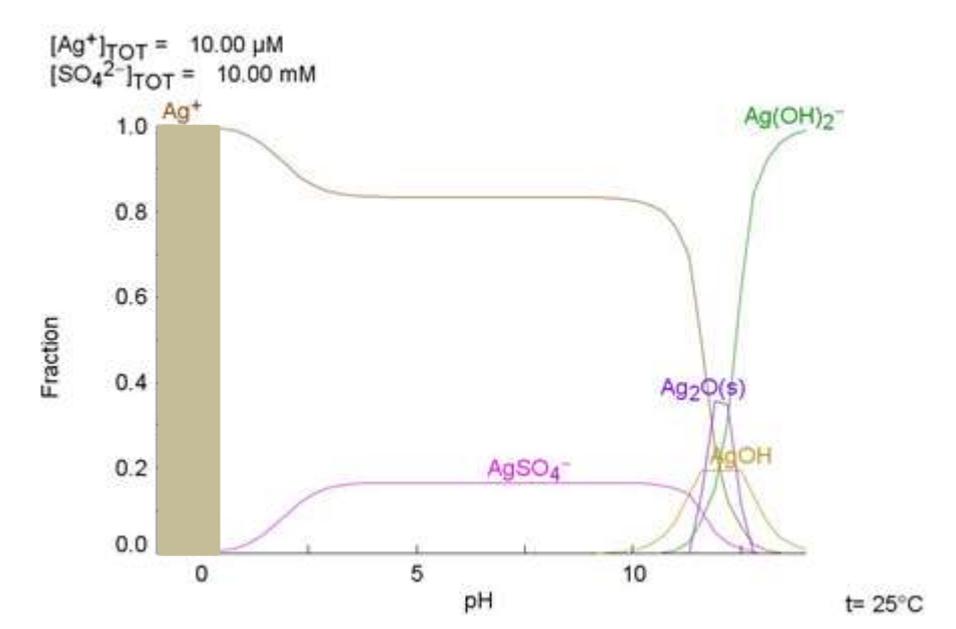


Figura 7 – Diagrama de especiação de Ag com valor de potencial fixo em 0,746 V. A região destacada refere-se à faixa final de pH

De acordo o diagrama de especiação apresentado na Figura 7, a Ag^+ está presente na forma solúvel na faixa de pH entre -2 e 0, os valores corroboram com os valores obtidos ao final da segunda etapa do processamento hidrometalúrgico. No entanto, a caracterização química da FM das PCIs, Tabela 6, indica a presença de outros elementos metálicos (Fe, Al, Cu, Zn, Ni e Ag) os quais poderiam influenciar no posterior processo de purificação da Ag via precipitação seletiva. Os diagramas de especiação dos elementos comumente encontrados em PCIs (Fe, Al, Cu, Zn, Ni e Ag) quando em meio sulfúrico, apresentados por Caldas (2017), mostram que as espécies formadas também se encontram em sua forma solúvel nas condições de pH e potencial (E) semelhantes às desse estudo.

5.2.1 Etapa de purificação

Após o processo hidrometalúrgico (etapa 2) 98,4% da Ag inicial foi recuperada da FM das PCIs provenientes de celulares obsoletos. A etapa de purificação da Ag, a fim de recuperá-la na forma de $AgCl$, envolveu o método de precipitação seletiva.

a) Seleção do agente precipitante

Para verificar o comportamento de precipitação da Ag, cada um dos agentes precipitantes, HCl e NaCl, foi adicionado nas soluções sintéticas separadamente. Após a adição dos íons cloreto na solução pode-se observar que em ambos os métodos a solução fica imediatamente turva, levando a formação de um precipitado. As Figuras 8-A, 8-B e 8-C apresentam as imagens comparativas do antes e após a adição dos íons cloreto provenientes do HCl e NaCl na solução sintética, respectivamente.

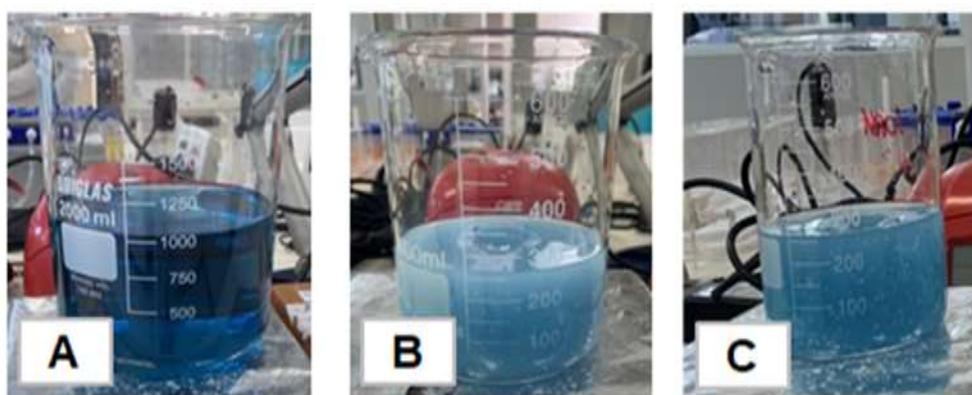


Figura 8 – Formação de precipitado pela adição de íons cloreto à solução sintética. Solução transparente sem adição dos íons cloreto (A), solução turva após a adição do HCl (B) e solução turva após a adição do NaCl (C)

O precipitado foi então filtrado à vácuo e os sólidos resultantes podem ser observados na Figura 9.

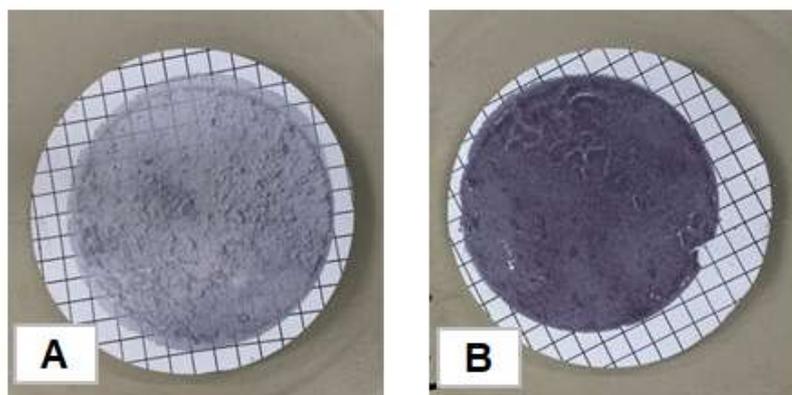


Figura 9 – Membranas contendo material precipitado após a filtração. Material precipitado pelas adições de HCl (A) e de NaCl (B)

De acordo com as Figuras 9–A e 9–B, a purificação da Ag da solução sintética foi possível tanto pela adição de HCl quanto de NaCl, obtendo um precipitado cinza levemente escuro, sugerindo ser a formação de AgCl. Pelo método de massa seca foi possível quantificar cada um dos precipitados obtidos. Foi observado que houve a recuperação de 95% de Ag com a adição do HCl e 97% de Ag com a adição do NaCl (sólido), sob as mesmas condições experimentais. Os materiais precipitados foram caracterizados por MEV/EDS e DRX, para confirmação da composição.

As Figuras 10 e 11 apresentam as morfologias e as composições dos elementos presentes nos materiais precipitados pela adição de NaCl e HCl, respectivamente, obtidos por MEV/EDS.

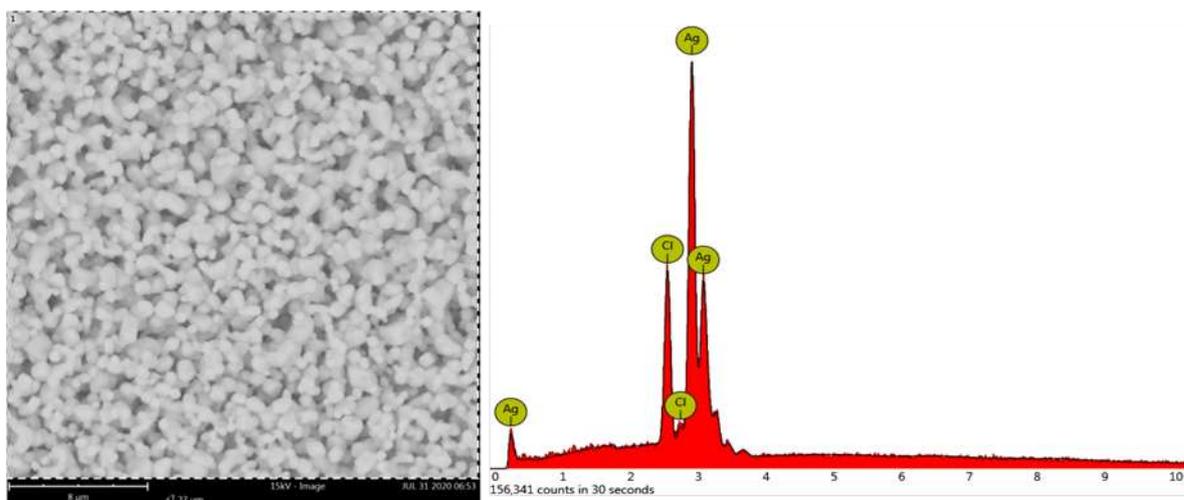


Figura 10 – Imagem de elétrons retroespalhados do material precipitado pela adição de NaCl na solução sintética, obtida por MEV/EDS

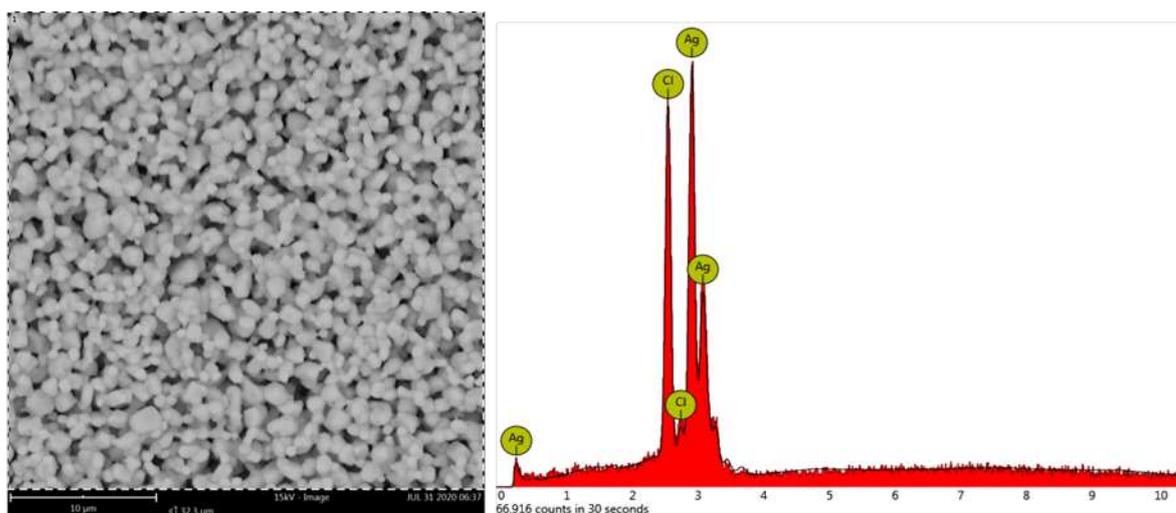


Figura 11 – Imagem de elétrons retroespalhados do material precipitado pela adição de HCl na solução sintética, obtida por MEV/EDS

Pela análise de EDS foi observado que, para ambos os agentes precipitantes, os precipitados obtidos apresentaram somente picos correspondentes aos elementos Ag e Cl confirmando a composição do precipitado como sendo o sal AgCl. A Figura 12 apresenta os difratogramas dos precipitados analisados através da técnica de DRX para confirmação dos

elementos encontrados na análise do MEV/EDS bem como caracterização das suas fases cristalinas.

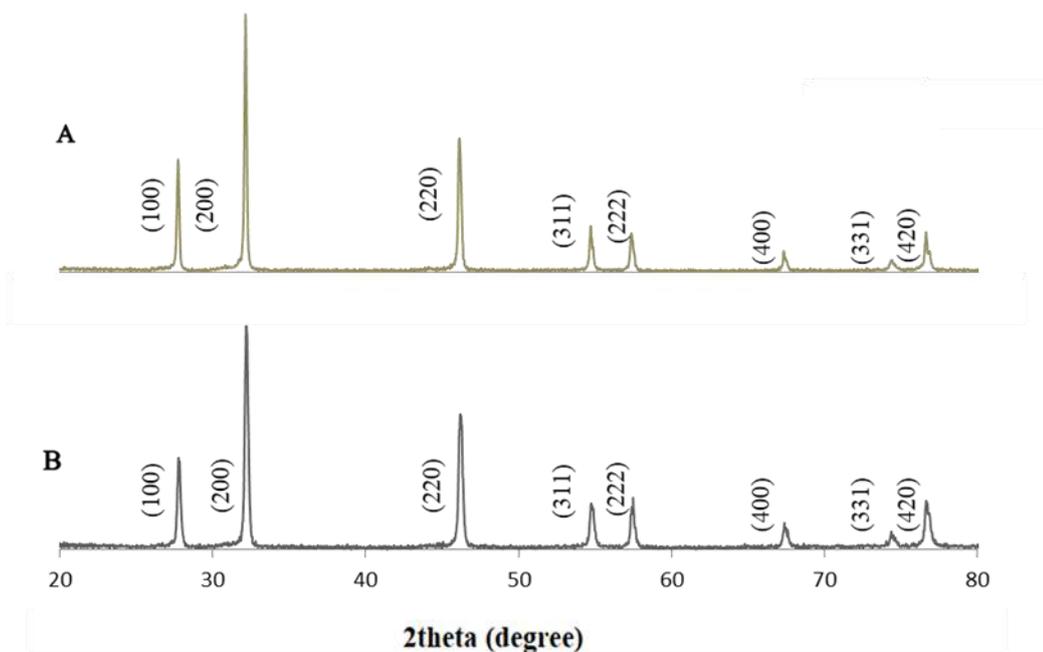


Figura 12 – Difratomogramas de raios-X dos precipitados obtidos pelas adições de HCl (A) e de NaCl (B)

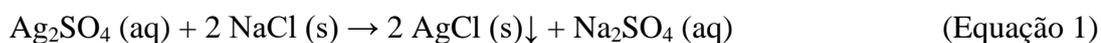
Os difratogramas de raios-X dos materiais precipitados obtidos pelas adições de HCl e NaCl são apresentados nas Figuras 12–A e 12–B, respectivamente. Podem ser observados os picos de difração com valores de 2θ iguais a $27,7^\circ$, $32,1^\circ$, $46,1^\circ$, $54,7^\circ$, $57,3^\circ$, $67,3^\circ$, $74,4^\circ$ e $76,7^\circ$ os quais correspondem respectivamente aos planos cristalográficos (100), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e (420), e corroboram com os picos de difração encontrados no difratograma correspondente ao AgCl (N° 01- 085-1355) referente a biblioteca do software de tratamento de dados PDXL2. Ainda é possível observar que os materiais precipitados obtidos pela adição de HCl e NaCl apresentaram picos de difração semelhantes. Planos cristalinos semelhantes foram encontrados no trabalho de Siddiqui et al. (2013).

Assim, de acordo com as análises realizadas em ambos os agentes precipitantes, foram observadas somente as presenças da Ag e do Cl, o que evidencia que a adição do íon cloreto, seja por HCl ou NaCl, leva à formação do AgCl. Este fato pode ser atribuído devido à forte ligação íon-dipolo entre os íons Ag^+ e Cl^- , restringindo a interação do cloreto com outros íons, e favorecendo a recuperação seletiva da Ag (Khaleghi et al., 2014; Panda et al., 2020). O agente

precipitante mais eficiente no meio reacional foi o NaCl (sólido) quando comparado à adição de HCl 1 mol.L⁻¹. Assim, tendo em vista redução de custos, preocupações ambientais e o melhor rendimento obtido para o AgCl, o NaCl foi então selecionado como precipitante mais viável.

b) Precipitação da Ag no licor de lixiviação

Para precipitação da Ag do licor obtido após o processo hidrometalúrgico, foi então utilizado o sal NaCl em excesso no meio com a finalidade de assegurar que toda Ag solúvel irá formar AgCl. A reação química de precipitação da Ag é apresentada na Equação 1:



Foram adicionados íons de cloreto proveniente do sal NaCl (0,063 g) no licor cuja concentração é de 229 mg.L⁻¹ de Ag. Observou-se que após adição dos íons de cloreto a solução apresentou aspecto turvo e foi verificada a presença de material insolúvel em suspensão, conforme mostrado na Figura 13.



Figura 13 – Licor de lixiviação com aspecto turvo após a adição dos íons de NaCl

O material precipitado foi coletado, lavado para remoção de ácidos residuais e seco, para posteriormente ser caracterizado por MEV/EDS e DRX para verificação de sua

composição. A Figura 14 apresenta a morfologia e os elementos presentes no material precipitado pela adição de NaCl, obtidos por MEV/EDS.

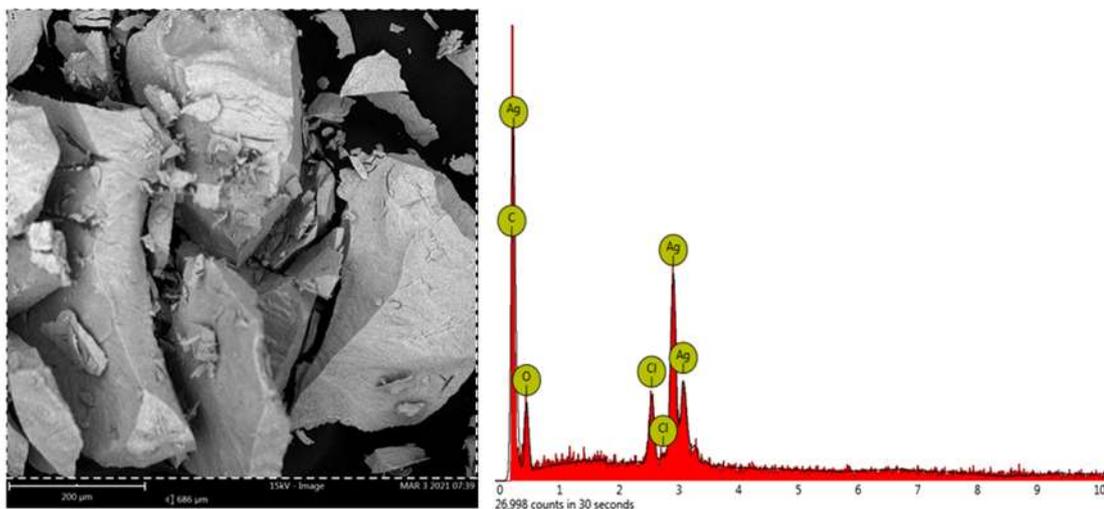


Figura 14 – Imagem de elétrons retroespalhados do precipitado do licor de lixiviação obtida por MEV/EDS indicando a presença de Ag e Cl na composição

De acordo com a imagem e composição obtidas pela análise de MEV/EDS, verifica-se que o material precipitado é o AgCl. A presença do elemento carbono se dá pela fita dupla face de carbono utilizada no preparo da amostra. A Figura 15–B apresenta o difratograma do material precipitado pela adição de NaCl, analisado através da técnica de DRX para confirmação dos elementos encontrados na análise do MEV/EDS, bem como a comparação com o AgCl comercial (Figura 15–A).

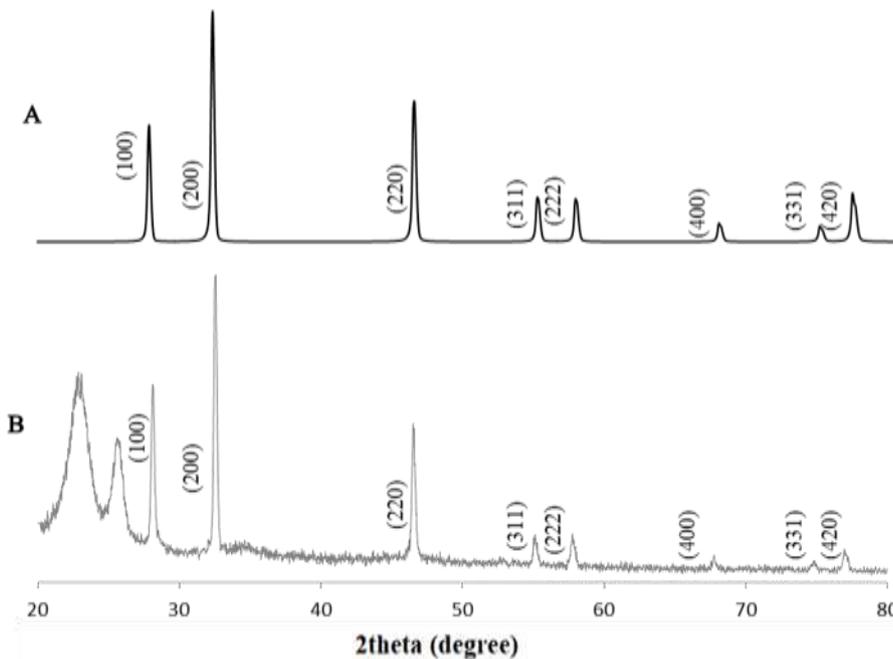


Figura 15 – Difratomogramas de raios-X do precipitado obtido pela adição de NaCl (B) e do AgCl comercial (A)

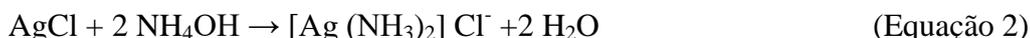
Os picos de difração em $27,7^\circ$, $32,1^\circ$, $46,1^\circ$, $54,7^\circ$, $57,3^\circ$, $67,3^\circ$, $74,4^\circ$ e $76,7^\circ$ foram perfeitamente indexados aos planos cristalográficos (100), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e (420), sendo correspondentes à fase cristalina do AgCl precipitado do licor (Figura 15–B). Planos cristalinos semelhantes foram encontrados no difratograma de AgCl comercial, como pode ser visto na Figura 15–A, sendo a única diferença observada em relação à intensidade dos picos, que pode estar relacionada à diferença entre a massa do material obtido, com a massa do AgCl comercial utilizado para análise. Além disso, no difratograma do precipitado obtido através do licor de lixiviação, foi observada a presença de picos anteriores a 27° referentes à sílica da composição do amostrador. Vale ressaltar que os picos observados no difratograma do precipitado do licor de lixiviação são semelhantes aos obtidos quando utilizada a solução sintética. Quando comparado com AgCl comercial, também apresentaram picos de difração semelhantes. É importante notar que a ausência de impurezas no difratograma do precipitado do licor confirma a pureza do AgCl.

Dessa forma, conforme as caracterizações realizadas foram observadas a presença somente da Ag e do Cl na composição do material precipitado do licor de lixiviação. Sendo assim, a adição de NaCl em um meio ácido contendo Ag^+ leva à formação do AgCl.

5.3 Síntese de nanopartículas de prata

As AgNPs são produtos da redução dos íons de Ag^+ à forma metálica (Ag^0) numa escala nanométrica. Considerando que controle de alguns parâmetros influenciam no tamanho e na morfologia das AgNPs, foram realizados experimentos utilizando como precursor de prata o sal de AgCl comercial, devido à massa (0,0796 g) do material precipitado – AgCl do licor de lixiviação ser insuficiente para realizar os experimentos de estudo dos parâmetros influentes na formação de AgNPs.

Para a síntese de AgNPs são necessários precursor e agentes redutor e estabilizante. A fim de atender a metodologia de síntese verde, foram escolhidos reagentes que não possuem toxicidade, e, para isso, foram então escolhidos a glicose como agente redutor e como agentes estabilizadores o citrato de sódio e o PVP. No entanto, o AgCl possui baixa solubilidade em água, e, para que possa ser empregado como agente precursor na síntese de AgNPs, deve ser solubilizado em NH_4OH concentrado, resultando numa solução translúcida sem qualquer precipitado e formando um complexo de diamin prata, conforme representado pela Equação 2.



A síntese de AgNPs a partir de AgCl foi avaliada variando alguns parâmetros experimentais como temperatura, agitação e concentração do agente precursor, e mantendo a glicose e citrato de sódio como agentes redutor e estabilizantes, respectivamente. Foi observado que a concentração dos íons de Ag^+ está associada à presença do NH_3 no meio, uma vez que o reagente usado para solubilizar o AgCl é o NH_4OH . Assim quando usada soluções de diamin de prata de $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$, conforme reportado nos trabalhos de Khaleghi et al. (2014) e Yoo et al. (2019), não é possível a formação de AgNPs tendo como agente redutor glicose e estabilizante o citrato de sódio. A Figura 16 indica a não formação de AgNPs quando usada uma solução concentrada de diamin de prata, sendo possível observar uma solução com coloração cinza.

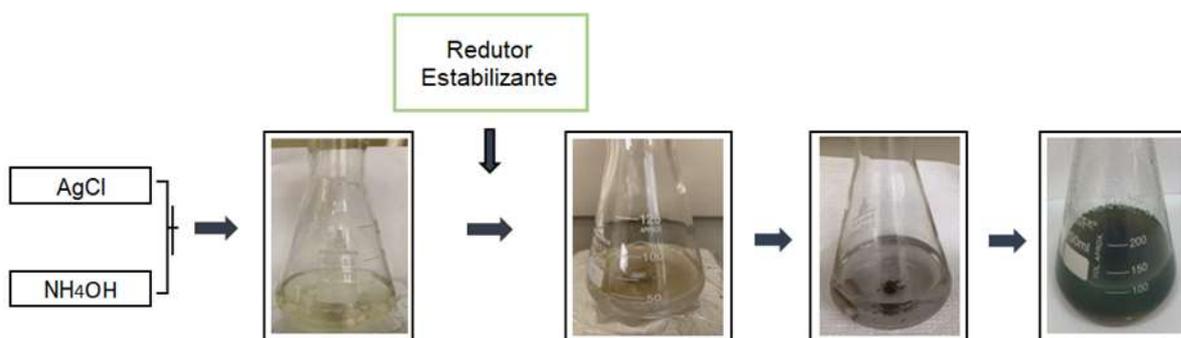


Figura 16 – Representação esquemática da não formação de AgNPs utilizando uma solução concentrada de diamin de prata com a glicose como agente redutor e o citrato de sódio como agente estabilizante

A solução inicialmente incolor começa apresentar uma coloração cinza, em alguns ensaios cinza bem turvo, sendo possível observar a presença de precipitados, efeito indesejado para o objetivo deste estudo (Solomon et al., 2007; Melo et al., 2012). Este fato pode ser atribuído ao mecanismo de redução de íons Ag^+ no meio (solução de diamin) por agentes de características verdes, visto que na presença de agentes redutores químicos fortes, como hidrazina e borohidreto de sódio, é possível a obtenção de AgNPs. Ou seja, para reagentes verdes a concentração da solução de diamin, a qual contém os íons de Ag^+ , deve ser menor quando comparada às sínteses que usam reagentes químicos considerados mais reativos.

A partir de tal informação, foi utilizada a concentração de $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag^+ de acordo com trabalho de Carvalho (2019). Inicialmente, foi observado que a temperatura de ebulição adotada pela autora, utilizando a glicose como agente redutor e o citrato de sódio como estabilizante, leva à formação de AgNPs, entretanto, foi observada a presença de material precipitado. O mesmo procedimento foi realizado à temperatura ambiente ($\pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$) num período de 2 h, não sendo possível a formação de AgNPs para os reagentes utilizados. Quando utilizada a temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, após o período de 40 min, foi observada a presença de material precipitado. A presença de material precipitado em soluções coloidais AgNPs é um efeito indesejado, uma vez que pode alterar a concentração de NPs formadas (Deng et al., 2009).

Dessa forma, foi aplicada a temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando a concentração de $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag^+ . Assim, foi observado que após a adição dos reagentes, em torno de 10 min, a coloração da solução passou de transparente para amarelada, indicando a formação inicial de

AgNPs, de acordo com Haque et al. (2017) e Wang et al. (2020). Posteriormente quando a solução foi retirada do aquecimento e transferida para uma chapa fria mantendo a agitação em torno de 20 min até atingir a temperatura ambiente, foi observado que a solução passou de coloração amarelo pálido para amarelo dourado e não apresentou a formação de precipitados após a síntese. A Figura 17 apresenta a representação fotográfica a qual evidencia a formação de AgNPs a partir de uma solução diluída de diamin de prata.



Figura 17 – Representação esquemática da formação das AgNPs utilizando como agente redutor a glicose e como agente estabilizante o citrato de sódio

É possível observar visualmente que a coloração da solução inicial passou de transparente para amarelada nos primeiros minutos após a adição dos reagentes. Essa coloração se intensificou e sofreu alterações lentamente quando foi transferida para uma chapa fria mantendo a agitação constante. A mudança de coloração, indicando a formação inicial de AgNPs, pode ser atribuída à excitação de elétrons devido à mudança nos níveis de energia eletrônica que ocorre quando Ag^+ se reduz para Ag^0 , podendo ser observada pela mudança de coloração (Emeka et al., 2014; Haque et al., 2017). O mesmo procedimento também foi realizado na ausência da glicose para fins de comparação, entretanto, nas condições avaliadas, não foi possível a formação de AgNPs.

O mecanismo de formação de AgNPs proveniente do precursor AgCl se dá por diversas etapas. Primeiramente o AgCl dissolvido no NH_4OH leva à formação do complexo de diamin de prata (Equação 2). Posteriormente, com a adição do agente redutor, como a glicose, elétrons são produzidos por reações de oxidação (Oluwafemi et al., 2013; Ajaypraveenkumar et al., 2015) conforme Equação 3. Em seguida, esses elétrons reduzem a Ag^+ presente na solução para prata metálica, Ag^0 (Equação 4).



É importante notar que o tempo de reação é relativamente baixo (cerca de 10 min), quando comparado com outros agentes redutores como borohidreto de sódio (mais de 20 min), glicerol e ácido ascórbico (90 min) e a hidrazina (1 h), o que pode ser atribuído à influência do agente redutor glicose e principalmente a concentração da solução precursora de Ag, visto que esses outros reagentes são usados em soluções com concentrações maiores de diamin de prata (Raji et al., 2012; Alagumuthu e Kirubha, 2014; Yoo et al., 2019). Este resultado pode ser utilizado na identificação do potencial do agente redutor na formação de AgNPs e também pode ser importante do ponto de vista comercial, pois um processo mais rápido resultaria em maior produtividade. Resultados semelhantes foram obtidos por Prantha et al. (2011) e Kanmani e Lim (2013) que relataram rápidas mudanças de coloração atribuídas à presença de agentes redutores de características verdes, como ácido ascórbico, citrato de sódio e *pullulan*.

Ainda para avaliar o efeito da concentração da Ag^+ na formação das AgNPs usando a glicose como agente redutor, uma nova concentração de $0,003 \text{ mol.L}^{-1}$ foi utilizada na síntese, e foi observado o mesmo comportamento de ensaios anteriores, coloração cinza e formação de material precipitado. Dessa forma, o uso de uma concentração mais elevada de íons de Ag ($0,003 \text{ mol.L}^{-1}$) leva à formação de material precipitado e à não formação de AgNPs. Esse mecanismo pode estar associado à taxa de redução e estabilização dos íons de Ag, uma vez que em taxas muito lentas pode ocorrer a formação de material precipitado, da mesma forma que elas forem muito rápida, pode interferir significativamente na formação de AgNPs. Assim, resultados preliminares revelam que a concentração de $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ é a ideal para a síntese de AgNPs nas condições estudadas, uma vez o aumento de Ag^+ leva a um aumento de NH_3 , e de íons de Cl^- , resultando em uma diminuição na taxa de redução e formação de AgNPs (Sharma et al., 2009; Blosi et al., 2011; Yoo et al., 2019).

Dispondo de tais informações, foram realizados ensaios visando avaliar seus efeitos na formação de AgNPs, conforme apresentado na Tabela 8. O primeiro parâmetro estudado foi a variação da concentração do agente estabilizante, o citrato de sódio (ensaios 1 ao 4), em seguida a variação da concentração do agente redutor glicose (ensaios 5 e 6), sendo que em

ambos estudos foi fixada à temperatura de 60 °C. Após essa etapa foi variada a temperatura (ensaio 7). Posteriormente foi realizada a troca do agente estabilizante citrato de sódio para o PVP (ensaios 8 ao 10), uma vez que existem relatos na literatura que os polímeros são bons candidatos para estabilizar as NPs (Dang et al., 2012).

O parâmetro de variação de pH, não foi necessário, uma vez que a faixa de valores medidos (10 e 12) na solução encontrava-se dentro de uma condição favorável para produção de nanopartículas de prata, o qual pode ser atribuída à presença de NH_4OH na solução (Velgosová et al., 2016; Ewais, 2014; Singh et al., 2009).

Tabela 8 – Especificação das condições utilizadas nos ensaios de síntese de AgNPs e as respectivas colorações das soluções obtidas

Ensaio	Concentração de Ag	Agente Redutor	Agente Estabilizante	Temperatura	Cor da Solução
	(mol.L ⁻¹)	(mol.L ⁻¹)	(mol.L ⁻¹)	(°C)	
1	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 1,367*	60	
2	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 3,5*	60	
3	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 5*	60	
4	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 7*	60	
5	0,001	Glicose 1x10 ⁻⁴	Cit de Sódio 5*	60	
6	0,001	Glicose 3x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 5*	60	
7	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 5*	80	
8	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	PVP 3**	60	
9	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	PVP 4,45**	60	
10	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	PVP 8,95**	60	

* Razão molar entre a Ag⁺ e citrato de sódio

** Razão mássica entre a Ag⁺ e o PVP

De maneira geral é possível observar que conforme ocorre a mudança dos parâmetros de síntese de AgNPs estudados, também foram observadas mudanças de colorações nas soluções coloidais, passando de amarelo claro para castanho em alguns casos, o que se deve à redução do precursor pelo agente redutor (glicose). Nos ensaios 1 ao 4 (variação da concentração do agente estabilizante citrato de sódio) foi verificada uma pequena mudança de coloração entre eles, sendo amarelo mais forte (acobreado) nos ensaios 1, 2 e 4, enquanto o ensaio 3 mostrou uma coloração amarelada mais clara e límpida, o que pode ser atribuído à distribuição de tamanho das partículas. Nos ensaios 5 e 6 (variação do agente redutor glicose) foi observada uma coloração amarelada bem clara devido à baixa concentração do agente redutor.

No ensaio 7, quando ocorre o aumento da temperatura, foi observada uma solução de coloração amarronzada. Nos ensaios 8 ao 10 (variação da concentração do agente estabilizante PVP) foi observada uma coloração amarela bem clara devido ao uso do estabilizante PVP, o que pode estar associada a formação das AgNPs obtidas com o uso do PVP.

Os ensaios que obtiveram coloração entre amarelo claro e amarronzada, indicando a formação de AgNPs, serão discutidos abaixo conforme as variações dos parâmetros que foram estudados.

5.3.1 Efeito da concentração do agente estabilizante: Citrato de sódio

A análise da formação das AgNPs foi realizada por espectrofotometria de absorção do UV-vis. Os espectros de UV-vis são utilizados para confirmar a formação das AgNPs e suas bandas características de LSPR relacionadas com o tamanho e a forma das NPs. A Figura 18 apresenta os espectros de UV-vis referente às variações da concentração do agente estabilizante citrato de sódio, ensaios 1 a 4, sendo que o ensaio 1 foi baseado na relação estequiométrica do agente redutor e do agente estabilizante e fixada a temperatura de 60 °C.

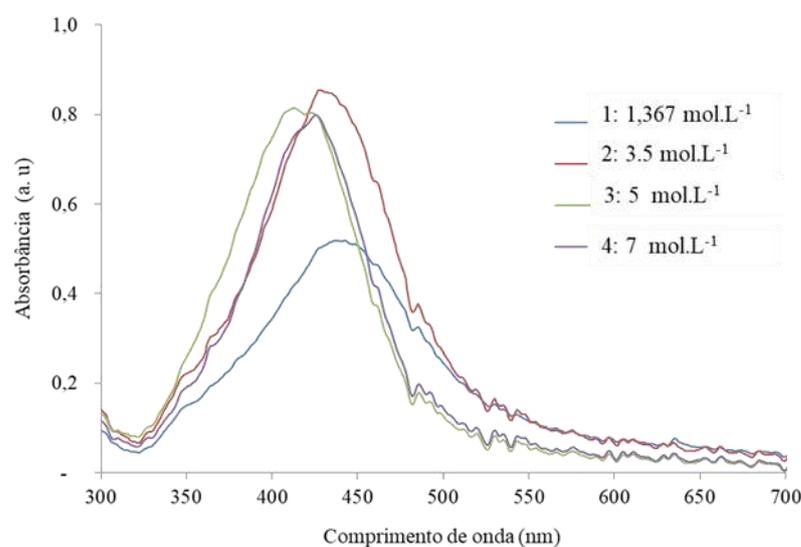


Figura 18 – Espectros de absorção das soluções variando a concentração do agente estabilizante citrato de sódio

Na Figura 18 podemos observar a presença da banda LSPR na região de 400 a 450 nm em todos os ensaios (1–4), indicativo da formação de AgNPs no meio. Os espectros nesta faixa evidenciam a formação de NPs menores que 100 nm (Mendes, 2015; Zang et al., 2013; Dehnavi et al., 2013).

A baixa intensidade observada no ensaio 1, associada à uma coloração amarela pouca intensa, conforme apresentando na Tabela 8, pode ser atribuída ao índice de polidispersividade da amostra explicada pela baixa relação molar entre o agente estabilizante e o agente precursor. Assim, ainda que seja a relação estequiométrica, é necessária uma concentração maior de agente estabilizante para que a síntese ocorra e seja estável.

O aumento da concentração do agente estabilizante proporcionou um aumento da intensidade do pico de absorbância, que resultou uma banda mais estreita, o qual pode ser atribuído ao aumento da concentração de NPs no meio. O desvio da banda LSPR observado no ensaio 2, cuja relação é de 1:3,5 mol.L⁻¹, pode estar associado ao aumento na distribuição do tamanho das partículas (Oliveira et al., 2017). Ao aumentar a concentração do estabilizante, pode-se observar um deslocamento dos picos de absorção para um comprimento de onda menor, o que pode ser atribuído ao tamanho das AgNPs formadas.

As amostras também foram caracterizadas através da técnica de DRX. A Figura 19 apresenta o difratograma da solução de AgNPs obtido no ensaio 3.

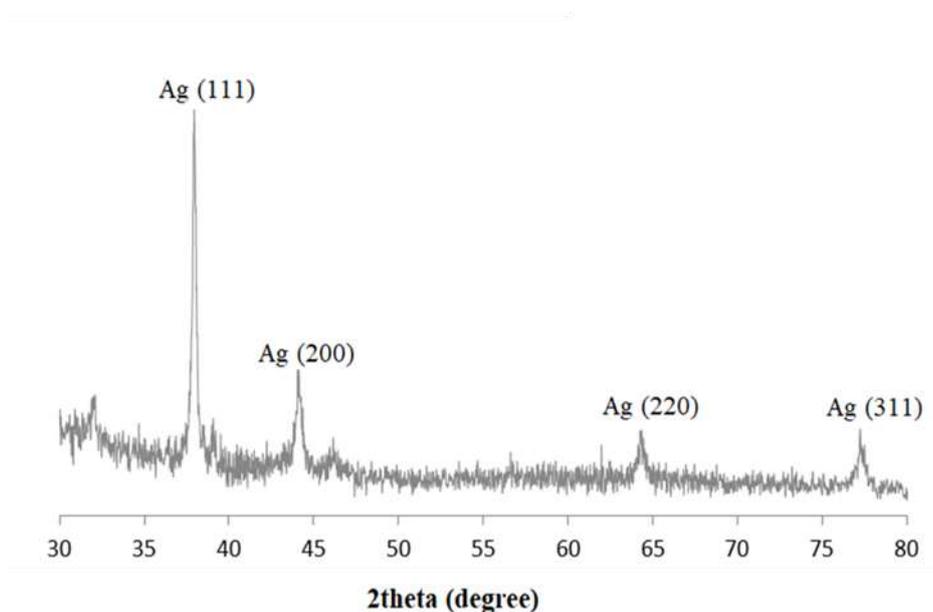


Figura 19 – Difratograma de raios-X da AgNPs reduzidas por glicose – ensaio 3

No difratograma apresentado na Figura 19 podem ser observados os picos de difração em valores de 2θ igual a $37,9^\circ$, $44,1^\circ$, $64,34^\circ$ e $77,1^\circ$ atribuídos aos planos cristalinos da Ag metálica (111), (200), (220) e (311), respectivamente, indicando que ocorreu a redução de Ag^+ em Ag^0 , atribuída à natureza cristalina das AgNPs, corroborando com resultados dos espectros de UV-vis (Shameli et al. 2012; Agasti e Kavshik, 2014; Panda et al. 2020).

O pico mais intenso observado, referente ao plano cristalográfico (111), indica que foram formadas em sua maioria partículas NPs esféricas, pois nos planos (111) predominam nanoestruturas de Ag que apresentam essa morfologia (Christopher e Linic, 2010). Outro fato observado é a ausência de outros materiais cristalinos, confirmando a síntese de AgNPs puras. Os ensaios 1, 2 e 4 apresentaram difratogramas semelhantes à Figura 19, e por isso não foram apresentados.

O diâmetro médio das partículas presentes nas soluções de AgNPs, obtidas no estudo da variação das concentrações do agente estabilizante citrato de sódio, foram calculados através da técnica de DLS. Os diâmetros das partículas apresentam duas faixas distintas, e em alguns casos uma terceira faixa. Ao usar a relação molar da estequiometria da reação as AgNPs

(ensaio 1), 79,7% das partículas apresentaram diâmetro médio de 73,9 nm e 20,3% apresentaram 5,83 nm, enquanto no ensaio 2 ao usar a concentração de 3,5 mol.L⁻¹, as AgNPs formadas apresentaram 75,5% com diâmetro médio de 62,81 nm e 24,5 % das partículas com diâmetro equivalente a 4,59 nm. No ensaio 3, ao usar a concentração de 5 mol.L⁻¹ ocorre uma diferença notável, pois as AgNPs apresentaram diâmetro médio de 47,45 nm equivalente 73,7% das partículas formadas enquanto partículas menores 2,35 nm eram equivalentes à 26,3%. No ensaio 4, ao aumentar ainda mais concentração do citrato de sódio para 7 mol.L⁻¹, foram observadas três faixas distintas de diâmetro médio, uma equivalente a 77,1% das partículas com 51,28 nm, outra faixa com partículas menores 4,5 nm equivalente 11,6% e a terceira faixa 11,3% das partículas tinham diâmetro médio equivalente 1,77 nm.

De acordo com os resultados apresentados, a concentração do agente estabilizante exerce um efeito significativo na formação e estabilização das AgNPs reduzidas por glicose. Ao utilizar concentrações muito baixas de citrato, ainda que ocorra a redução, foi possível observar que houve a formação de partículas maiores. Ao usar a concentração de citrato correspondente a 5 mol.L⁻¹ (ensaio 3), foi observado que houve a formação de um menor diâmetro de NPs, quando comparada com as demais concentrações estudadas. Assim a concentração de 5 mol.L⁻¹ é a concentração ideal para a síntese de AgNPs nas condições estudadas utilizando o citrato de sódio como estabilizante, sendo suficiente para garantir uma formação efetiva de AgNPs.

5.3.2 Efeito da concentração do agente redutor

Os ensaios de variação da concentração do agente estabilizante citrato de sódio permitiram estabelecer que 5 mol.L⁻¹ forneceu os melhores resultados. Assim, e para o estudo do efeito da variação de concentração do agente redutor glicose foi fixada a concentração de 5 mol.L⁻¹ de citrato de sódio e variando a concentração do agente redutor glicose a partir da relação estequiométrica (ensaios 5 e 6). Os espectros de absorção UV-vis são apresentados na Figura 20.

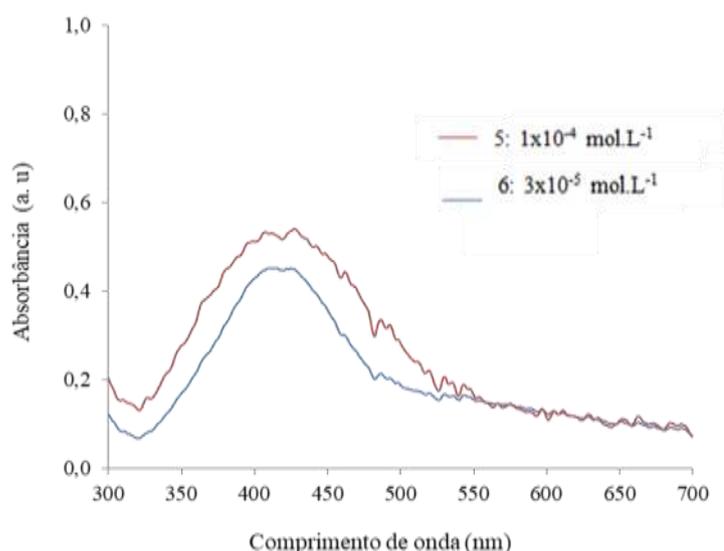


Figura 20 – Espectros de absorção das soluções variando a concentração do agente redutor glicose

As concentrações utilizadas nos ensaios 5 e 6 proporcionaram uma diminuição da intensidade da absorbância e um aumento da largura da banda do plasmon, quando comparado ao ensaio 3 (Figura 18), possivelmente devido à maior distribuição de tamanho e ao índice de polidispersividade das NPs formadas.

Com relação à distribuição de tamanho das partículas, os ensaios também apresentaram duas faixas de tamanho médio de partículas para as variações da concentração do agente redutor. Ao aumentar a concentração da glicose, ensaio 5, 79,7% das partículas apresentaram diâmetro médio de 54,7 nm enquanto 20,3% equivalem à um diâmetro de 3,7 nm. No ensaio 6, ao diminuir a concentração da glicose, foram observados diâmetros médios de 111,7 e 23,5 nm, referentes à 78,9 e 21,1%, respectivamente. Nota-se que a concentração de agente redutor abaixo e acima da relação estequiométrica levou à formação de AgNPs com distribuição de tamanho de partículas maiores.

O resultado mostra que a eficiência da síntese AgNPs utilizando a glicose como agente redutor não está diretamente relacionada com o aumento da sua concentração no meio, uma vez que ao adotar a relação estequiométrica já garante a formação de AgNPs, não sendo necessário o uso de concentrações mais elevadas. Resultados semelhantes foram obtidos por Batistela (2016) que utilizou a glicose como agente redutor e o citrato de sódio como agente estabilizante, e por Ajaypraveenkumar et al. (2015) que sintetizam AgNPs a partir de AgCl como precursor e ácido ascórbico como agente redutor e estabilizante.

De acordo com estudos reportados na literatura, AgNPs sintetizadas por meio da redução com a glicose e citrato de sódio como estabilizante apresentam tamanhos superiores às aquelas formadas por meio da redução com borohidreto de sódio (Melo et al., 2012; Doty et al., 2015). Embora os estudos relatados na literatura apresentem que a utilização de agentes redutores fortes, como por exemplo o borohidreto de sódio, favorecem a formação de partículas menores e monodispersas, a utilização de agentes redutores de características verdes, como é o caso da glicose, pode resultar AgNPs em uma faixa de tamanho intermediário. Entretanto, diferentemente do borohidreto de sódio, a glicose é um agente redutor ambientalmente benigno, renovável, barato e não tóxico e apresenta eficiência para formação de AgNPs, o que permitiu a sua utilização nesse estudo (Raveendran et al., 2003; Jeong e Park, 2014).

5.3.3 Efeito da temperatura

Para avaliar o efeito da temperatura, foi adotada a temperatura de 80 °C, visto que temperaturas abaixo de 60 °C não apresentaram eficiência na formação de AgNPs. Foi possível observar que o tempo de reação diminuiu quando comparado à temperatura de 60 °C. A mudança de coloração ocorreu em um período menor, em torno de 5 min. No entanto, quando transferido para chapa com agitação à frio, a solução apresentou uma coloração mais escura, que pode ser um indicativo de uma leve agregação de partículas. A Figura 21 apresenta o espectro de absorvância da amostra de AgNPs (ensaio 7).

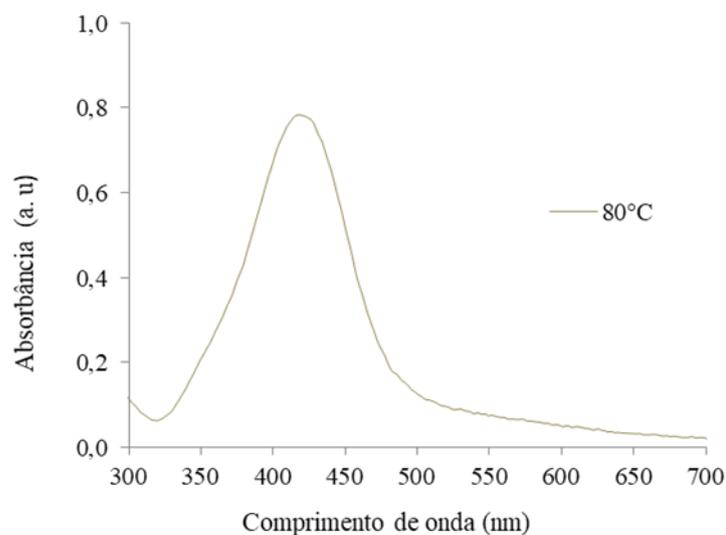


Figura 21 – Espectro de absorção da solução de AgNPs a temperatura de 80 °C – ensaio 7

Conforme apresentando na Figura 21, ao aumentar a temperatura de reação de 60 para 80 °C, foi possível observar uma intensidade de absorbância semelhante à obtida no ensaio à temperatura de 60 °C, ensaio 7. Entretanto, o pico de absorção de maior intensidade foi deslocado para regiões de maiores comprimentos de onda possivelmente devido ao aumento da distribuição das AgNPs formadas com o aumento da temperatura, levando à formação de partículas maiores.

A distribuição de tamanho das partículas obtidas no ensaio 7 através da técnica de DLS, também apresentou faixas de diâmetros de tamanhos distintos. Foi observada a presença de um grupo com 79% das partículas referente a um diâmetro médio de 36 nm e apresentou outro grupo de 21% das partículas com diâmetro equivalente acima da escala nanométrica, 124 nm, um efeito indesejado para a proposta do trabalho. Podemos observar que a formação das AgNPs são sensíveis à temperatura reacional. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da temperatura, levando à formação de partículas maiores. Resultados semelhantes foram observados em outros estudos, como nos de Lee et al. (2004) e Dehnavi et al. (2013) que relataram que à medida que a temperatura da reação aumenta, ocorre aumento significativo do tamanho das AgNPs.

Assim, para os reagentes utilizados, a temperatura de 60 °C, consideradas nos ensaios anteriores, já garante a síntese de AgNPs com diâmetros médios menores, não sendo necessário o aumento da temperatura reacional. Resultados semelhantes foram obtidos por Wang et al.

(2005), o qual usou uma solução de AgNO_3 com glicose como agente redutor sob temperatura a $60\text{ }^\circ\text{C}$ em seus ensaios e obteve AgNPs.

5.3.4 Efeito da concentração do agente estabilizante: Polivinilpirrolidona

O método descrito para obtenção de AgNPs por meio do agente redutor glicose foi modificado, uma vez que os resultados nos orientam para o uso de outro agente estabilizante, já que o tipo de estabilizante pode apresentar um efeito significativo nas propriedades das NPs. Foi feita uma tentativa de sintetizar AgNPs com tamanho uniformes, utilizando o PVP em diferentes concentrações, sendo empregada a razão mássica entre Ag^+ e PVP.

Conforme ocorreu no uso do estabilizante citrato de sódio, ao usar o PVP a coloração da reação foi observada na solução após 10 minutos (Wang et al., 2005), e conseqüentemente o espectro UV-vis foi alterado. Na Figura 22 são apresentados os espectros de absorbância das soluções contendo as AgNPs sintetizadas com PVP.

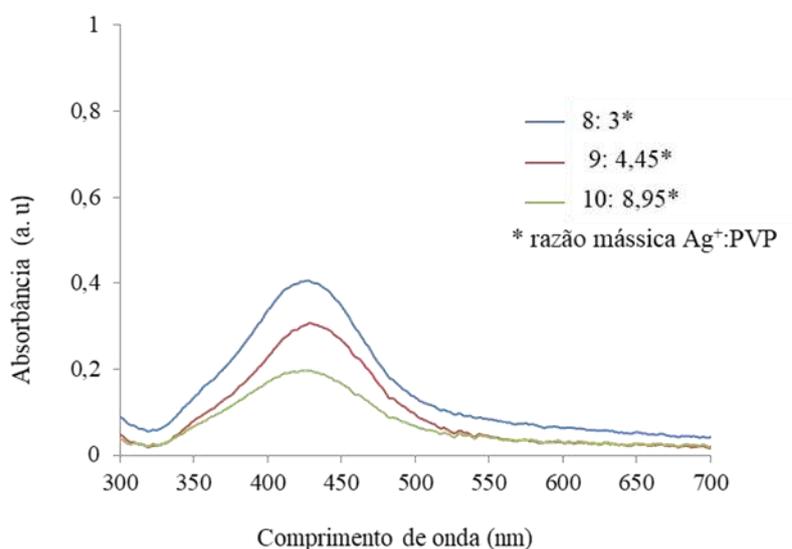


Figura 22 – Espectros de absorção das soluções de AgNPs variando a concentração do agente estabilizante PVP

Os espectros de absorção para diferentes concentrações de PVP apresentaram comportamento diferente quando utilizado o citrato de sódio como estabilizante. É possível observar uma menor intensidade de absorbância e um comprimento de onda maior, os quais

podem estar associados à constituição das partículas formadas. Ainda que ocorram mudanças dos picos, é possível visualizar a formação da banda LSPR característica da formação de AgNPs. Também foi possível observar que as concentrações de PVP influenciam na formação das bandas características de formação das AgNPs, uma vez que o PVP tem efeito mínimo no perfil de absorção de luz, característica essa que influencia na visualização da formação de AgNPs através da banda LSPR. Perfil de espectros semelhantes foram obtidos por Wang et al. (2005).

As AgNPs sintetizadas com o uso do PVP apresentaram tamanhos semelhantes às aquelas preparadas com citrato de sódio. O ensaio 10, com a maior concentração de PVP avaliada, as AgNPs apresentaram diâmetro em torno de 72,49 nm referente à 86,7% das partículas e outro grupo de 4,94 nm equivalente a 13,3% das partículas, enquanto no ensaio 9 ao usar uma concentração mássica de 4,45 de PVP, as AgNPs apresentaram um grupo de diâmetro de 65 nm equivalente a 78,2% das partículas e um outro grupo de partículas menores (4,86 nm) referente à 21,8% das partículas. Já no sistema de menor concentração de PVP (ensaio 8), apresentou partículas maiores com tamanho de 83,2 nm de diâmetro equivalente a 82,3% das partículas, e outro grupo de 9,1 nm equivalente a 17,7% das partículas. Tal diferença entre os tamanhos das partículas foi atribuída à concentração do PVP, já que em baixa concentração do referido estabilizante, as AgNPs estão mais livres para interagirem umas com as outras, podendo haver formação de aglomerados (Wang et al., 2005; Grijalva et al., 2008). Dessa forma, o resultado obtido numa relação mássica Ag:PVP de 1:4,45, utilizada no ensaio 9, é a relação ideal para a síntese de AgNPs utilizando o PVP como estabilizante, uma vez que foram obtidas AgNPs com menor diâmetro médio em relação às demais condições estudadas, sem a necessidade de se utilizar concentrações mais elevadas desse agente estabilizante.

As AgNPs formadas pela adição de PVP influenciam na formação das bandas características de formação das AgNPs e conseqüentemente na distribuição de tamanho, mesmo que tenham apresentado tamanhos semelhantes às aquelas preparadas com citrato de sódio. Essa diferença pode ser atribuída às características do estabilizante uma vez que a molécula do polímero é maior, e seu tamanho pode atrapalhar na obtenção de resultados nestas técnicas, sendo o ideal o uso de outras técnicas como o MET, comumente usado em caracterizações de AgNPs estabilizadas por PVP, para confirmar precisamente o diâmetro de NPs.

AgNPs com diâmetros parecidos foram obtidas por Huynh e Chen (2011) a partir de uma solução de AgNO_3 , glicose como agente redutor e PVP como estabilizante, e obtiveram NPs

com diâmetros de 66,9 nm. Em outro estudo, Yoo et al. (2019) utilizaram o AgCl como precursor, a hidrazina como agente redutor e PVP como estabilizante visando o controle do tamanho das partículas, e obtiveram AgNPs com formato esférico e diâmetros variando entre 68 e 119 nm.

Para efeito comparativo, a Tabela 9 apresenta as faixas de diâmetros médios das partículas obtidos nos ensaios com os dois agentes estabilizantes analisados nas condições estudadas.

Tabela 9 – Faixas de tamanho médio das partículas obtidas por DLS

Ensaio	Concentração de Ag (mol.L ⁻¹)	Agente Redutor (mol.L ⁻¹)	Agente Estabilizante (mol.L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Faixa de diâmetro médio AgNPs				Índice de polidispersividade (PDI)
					> 90	50_90	10_50	1_10	
1	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 1,367*	60	-	73,9	-	5,83	0,69
2	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 3,5*	60	-	62,8	-	4,59	0,71
3	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 5*	60	-	-	47,45	2,35	0,73
4	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 7*	60	-	51,28	-	4,5	0,77
5	0,001	Glicose 1x10 ⁻⁴	Cit de Sódio 5*	60	-	54,7	-	3,7	0,79
6	0,001	Glicose 3x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 5*	60	117	-	23,5	-	0,71
7	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	Cit de Sódio 5*	80	124	-	36	-	0,68
8	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	PVP 3**	60	-	83	-	9,1	0,62
9	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	PVP 4,45**	60	-	68	-	5,6	0,65
10	0,001	Glicose 6x10 ⁻⁵	PVP 8,95**	60	-	72,49	-	4,94	0,54

* Razão molar entre a Ag⁺ e citrato de sódio

** Razão mássica entre a Ag⁺ e o PVP

Através das análises de DLS também foi possível obter o índice de polidispersividade (PDI). As amostras de AgNPs obtidas na presença do agente estabilizante citrato de sódio e PVP apresentaram PDI entre 0,6 e 0,8 o que indica uma amostra heterogênea, uma vez que valores em torno 0 indicam uma distribuição monodispersa, enquanto valores próximos de 1 apontam para uma distribuição polidispersa (Tomaszewska et al., 2013), o que pode ser comprovado pela presença de faixas distintas de diâmetros das AgNPs formadas.

Além disso, foi possível observar que as amostras apresentaram duas faixas distintas de diâmetros. Em métodos de síntese verde, é comumente reportado na literatura que o uso de agentes redutores como citrato de sódio, glicose, ácido ascórbico contribui para a formação de AgNPs relativamente maiores, tendo uma distribuição de tamanho mais ampla. Essa variação

de tamanho pode estar relacionada à taxa de redução dos íons de prata no estágio inicial da reação, causando uma diminuição na formação dos clusters de Ag, levando à faixas de tamanho bem como formatos diferentes das partículas (Raveendran et al., 2003; Muhammad et al., 2017).

Dessa forma, considerando os resultados obtidos na avaliação dos efeitos das variáveis estudadas na formação de AgNPs, os melhores resultados em relação aos diâmetros de partículas obtidos foram os ensaios 3 e 9, cuja única diferença é o agente estabilizador, citrato de sódio e PVP, respectivamente. Assim, para seguintes caracterizações visando avaliar a estabilidade e o efeito antibacteriano das AgNPs sintetizadas, foram utilizados somente os ensaios 3 e 9.

5.3.5 Estabilidade

As Figuras 23–A e 23–B apresentam a análise visual das soluções de AgNPs mantidas à temperatura ambiente e na ausência da luz em função do tempo dos ensaios 3 e ensaio 9, respectivamente.



Figura 23 – Análise visual das soluções contendo AgNPs mantidas à temperatura ambiente e na ausência de luz dos ensaios 3 (A) e 9 (B) monitoradas em função do tempo.

De acordo com a Figura 23–A, é possível observar que a solução obtida no ensaio 3 começou a apresentar coloração mais intensa após o período de 3 dias (frasco 2). Este comportamento também foi observado na solução do ensaio 9 após o período de 6 dias (frasco 3) (Figura 23–B), o que pode estar relacionado à um possível aumento do diâmetro das AgNPs no meio. Para efeito comparativo, as soluções foram analisadas com relação à absorbância e

estabilidade ao longo do tempo. Os espectros de UV-vis dos ensaios 3 e 9 em função do tempo são apresentados nas Figuras 24–A e 24–B, respectivamente.

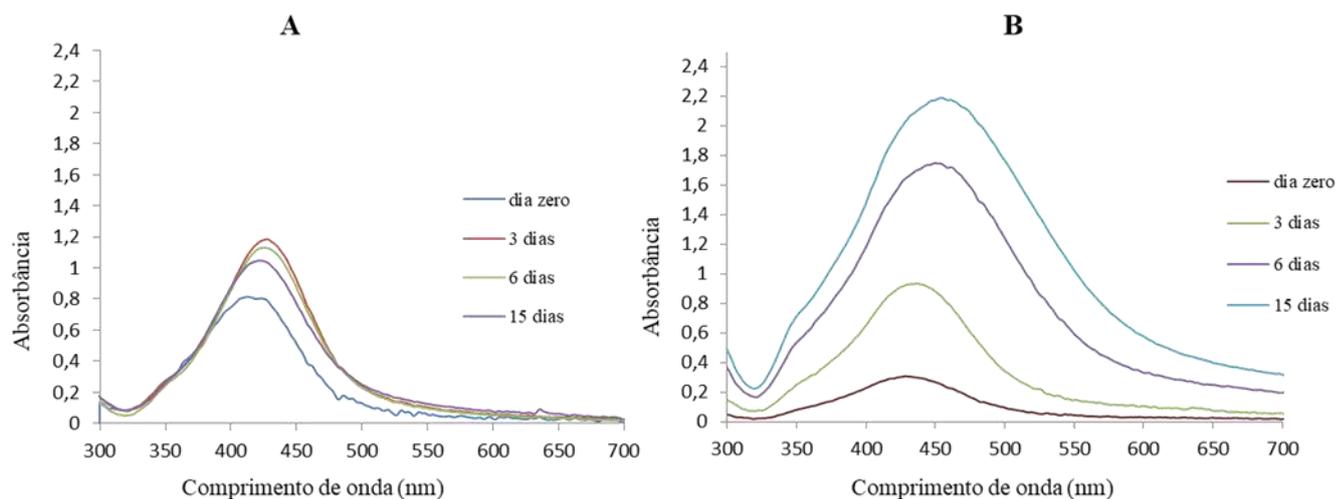


Figura 24 – Espectros de absorção das soluções de AgNPs mantidas à temperatura ambiente e na ausência de luz em função do tempo obtidas nos ensaios 3 (A) e 9 (B)

Embora seja reportado na literatura que AgNPs revestidas com PVP são significativamente mais estáveis do que as revestidas com citrato, provavelmente devido à repulsão estérica transmitida pelas moléculas de PVP adsorvidas, nesse estudo os reagentes apresentam mecanismos diferentes (Huynh e Chen 2011). De acordo com os resultados apresentados na Figura 24, é possível observar um deslocamento para maiores comprimentos de onda ao longo do tempo para ambos os ensaios apresentados, ocorrendo mais intensamente no ensaio 9, conforme apresentado na Figura 24–B, efeito que pode estar associado à natureza (tamanho e reatividade) do PVP utilizado como estabilizante. Este fato pode estar associado à reação de síntese que, mesmo após interrupção do fornecimento de energia térmica (pelo aquecimento) e cinética (pela agitação), a reação de redução da Ag^+ pela glicose continuou ocorrendo, de forma a aumentar a concentração de AgNPs no meio, verificada pelo aumento da intensidade dos picos.

Também foi verificado que mesmo as AgNPs estando em uma solução coloidal, que possui tendência a oxidar o metal, não foram observadas a presença de material precipitado no decorrer do prazo de 15 dias, corroborando com a variação na cor das soluções apresentadas

(Figuras 24–A e 24–B). Assim os resultados mostram que as AgNPs formadas se mantêm relativamente estáveis, podendo assim ser aplicadas em solução, ou mesmo diretamente (separar da solução).

5.3.6 Propriedades ópticas

Para caracterizar as propriedades ópticas das AgNPs dos ensaios 3 e 9, foram medidos os espectros de espalhamento de Rayleigh de NPs individuais usando um microscópio óptico de campo escuro. As Figuras 25–A e 26–A apresentam as imagens de campo escuro, as Figuras 25–B e 26–B apresentam as imagens hiperespectrais e os respectivos espectros de espalhamento são apresentados nas Figuras 25–C e 26–C para amostras obtidas nos ensaios 3 e 9, respectivamente.

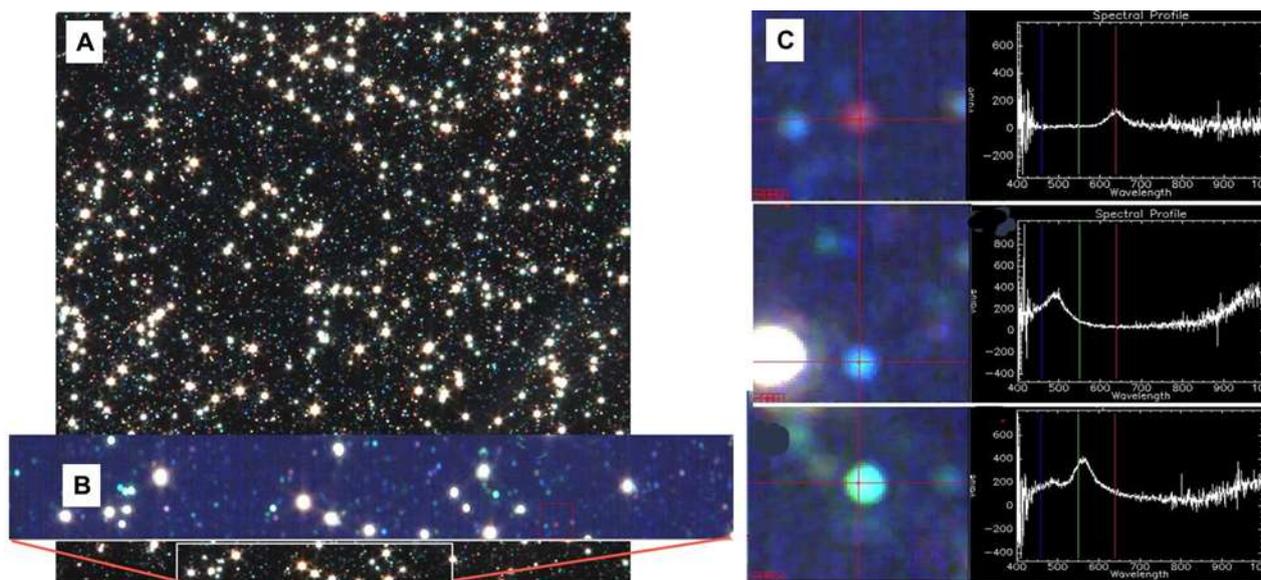


Figura 25 – Imagem óptica de campo escuro (A), imagem de campo escuro hiperespectral AgNPs (B), espectros de espalhamento (C) – ensaio 3

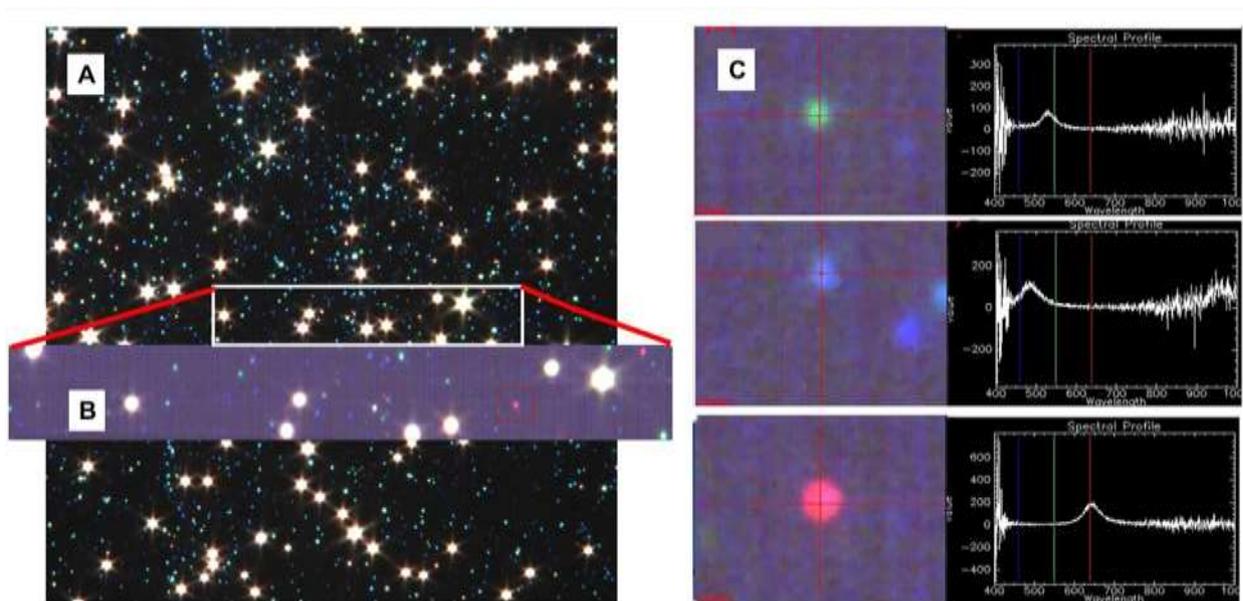


Figura 26 – Imagem óptica de campo escuro (A), imagem de campo escuro hiperespectral AgNPs (B), espectros de espalhamento (C) – ensaio 9

Conforme os resultados obtidos através das análises de DLS, mostrando uma variação de tamanho das AgNPs, a caracterização das propriedades ópticas através de imagens campo escuro também apresentaram essa variação de tamanho. De acordo com as Figuras 25–A e 26–A apresentadas, a variação dos sinais resultantes em tons azuis, vermelhos, verdes e amarelos brilhantes, pode ser atribuída à natureza polidispersa das AgNPs formadas. Esta variação se dá em função da natureza (tamanho das moléculas e reatividade) dos reagentes, como já reportado nesse estudo. Métodos de síntese verde apresentam eficiência para a formação de AgNPs, entretanto, interferem significativamente na morfologia e diâmetro das NPs (Raveendran et al., 2003; Jeong e Park, 2014; Muhammad et al., 2017).

As imagens de campo escuro são associadas às imagens hiperespectrais, conforme apresentado nas Figuras 25–B e 26–B, que por sua vez apresentam os espectros de espalhamento das AgNPs individualmente, mostrados nas Figuras 25–C e 26–C. As mudanças observadas nos espectros de espalhamento refletem efeitos de tamanhos e forma distintos, sendo notada uma intensidade do pico de espalhamento relativamente baixa na faixa de 400 - 700 nm. Os pontos amarelos brilhantes são referentes às AgNPs maiores, uma vez que esses pontos se tornam mais atenuados devido aos efeitos de espalhamento plasmônico aumentados, conforme pode ser visualizado Figuras 25–A e 26–A (Grasseschi et al., 2015). Os pontos azuis, verdes e vermelhos, são referentes à AgNPs individuais com diâmetros menores, os quais as

bandas de LSPR estão na região entre 400 a 500, 500 a 600 e 600 a 700 nm, respectivamente, no entanto é possível observar mudanças nos espectros apresentados, o que pode ser atribuído à variação de formato das AgNPs formadas, uma vez que elas apresentam formatos esféricos exibidos em uma única banda LSPR (Li et al., 2012; Grasseschi et al. 2015). Os pontos amarelos brilhantes foram mais perceptíveis nas amostras estabilizadas com PVP, o que pode ter relação com a dimensão das AgNPs formadas. Resultados semelhantes foram obtidos no trabalho de Badireddy et al. (2012), o qual relatou que AgNPs com cores azul, verde e vermelho apresentam tamanhos de aproximadamente 10, 20 e 40 nm, respectivamente.

5.3.7 Morfologia

Visando avaliar o efeito dos estabilizantes citrato de sódio (ensaio 3) e PVP (ensaio 9) na formação de AgNPs, foram realizadas análises de MEV/FEG, conforme visto nas Figuras 27 e 28, respectivamente.

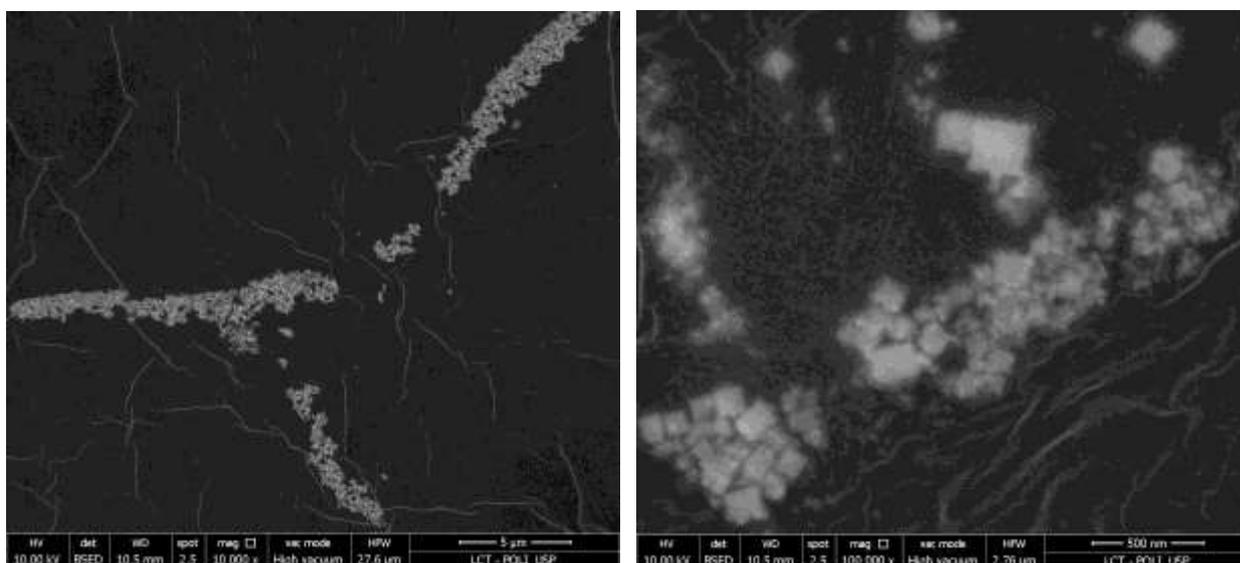


Figura 27 – Imagens de MEV/FEG de AgNPs sintetizadas utilizando como estabilizante o citrato de sódio – ensaio 3

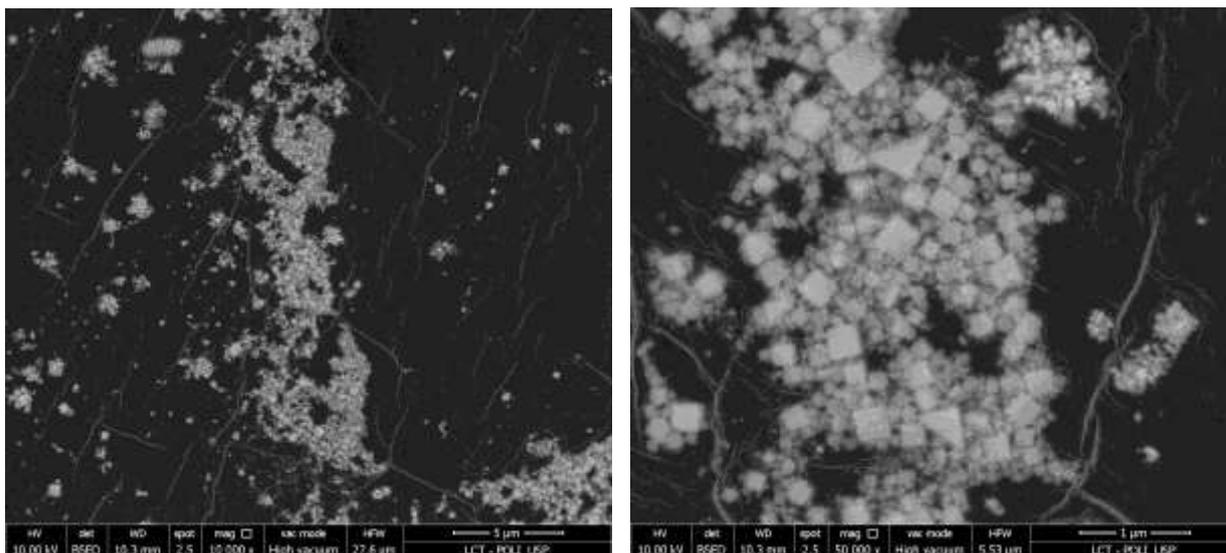


Figura 28 – Imagens de MEV/FEG de AgNPs sintetizadas utilizando como estabilizante o PVP – ensaio

9

É possível observar nas imagens de MEV/FEG uma leve aglomeração das AgNPs, que pode ser atribuída ao processo de preparo da amostra para técnica, uma vez que o fato das AgNPs estarem em solução coloidal, associadas ao método de preparo do *stubs* (precipitado sem o solvente) podem resultar em interações atrativas, favorecendo a aglomeração (Ilyas et al., 2017).

As Figuras 27 e 28 mostram morfologias bastante semelhantes entre as AgNPs sintetizadas usando os estabilizantes citrato de sódio e PVP, respectivamente. É possível visualizar que foram formadas AgNPs com distribuição de tamanhos e formatos distintos. Conforme visto nas imagens de campo escuro (Figuras 25 e 26), as imagens de MEV/FEG também confirmam a natureza polidispersas das AgNPs, sendo predominante a forma esférica, mas também com formatos cúbicos e triangulares, os quais podem ser vistos em menor quantidade. Assim como a variação de diâmetro, a variação de formato também é atribuída à taxa de redução dos íons de prata, uma vez que na presença de agentes redutores de características verdes, possuem uma menor taxa de redução. De acordo com Sharma et al. (2009), isso acontece em função da natureza (tamanho e reatividade) dos reagentes, levando à formação de AgNPs com uma distribuição de tamanho mais ampla, resultando em uma variação de formato, podendo ser esféricas, cúbicas ou triangulares ou ainda formar hastes (Wiley et al., 2005; Sharma et al., 2009; Khodashenas et al., 2014).

Outro mecanismo que pode ser associado à variação de morfologia das AgNPs obtidas está nas reações químicas da síntese, uma vez que é utilizado o AgCl como precursor. Os íons de cloreto podem acelerar a reação, levando uma rápida redução de Ag^+ para Ag^0 , retardando o crescimento das partículas e interferindo significativamente na formação de NPs (Huang et al., 2009; Sharma et al., 2009; Yoo et al., 2019).

5.3.8 Efeito da concentração das AgNPs no crescimento antibacteriano

O efeito antibacteriano das AgNPs foi testado na bactéria *E. coli*. As AgNPs foram aplicadas diretamente após sua síntese (dia zero). A CIM foi realizada através da avaliação do crescimento bacteriano em diferentes concentrações de AgNPs. As Figuras 29 e 30 apresentam os perfis de crescimento bacteriano da *E. coli* em relação à variação das concentrações das AgNPs obtidas nos ensaios 3 e 9, respectivamente.

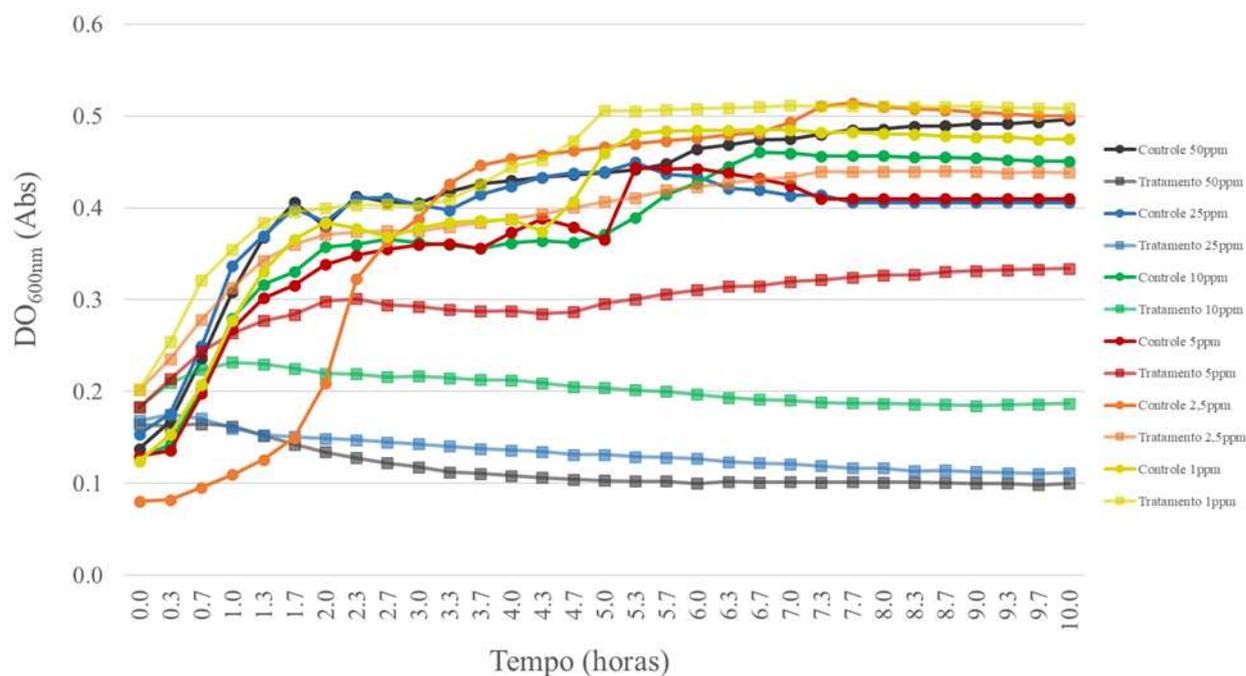


Figura 29 – Curva de crescimento bacteriano *E. coli* em diferentes concentrações de AgNPs obtidas no ensaio 3 utilizando o citrato de sódio como estabilizante

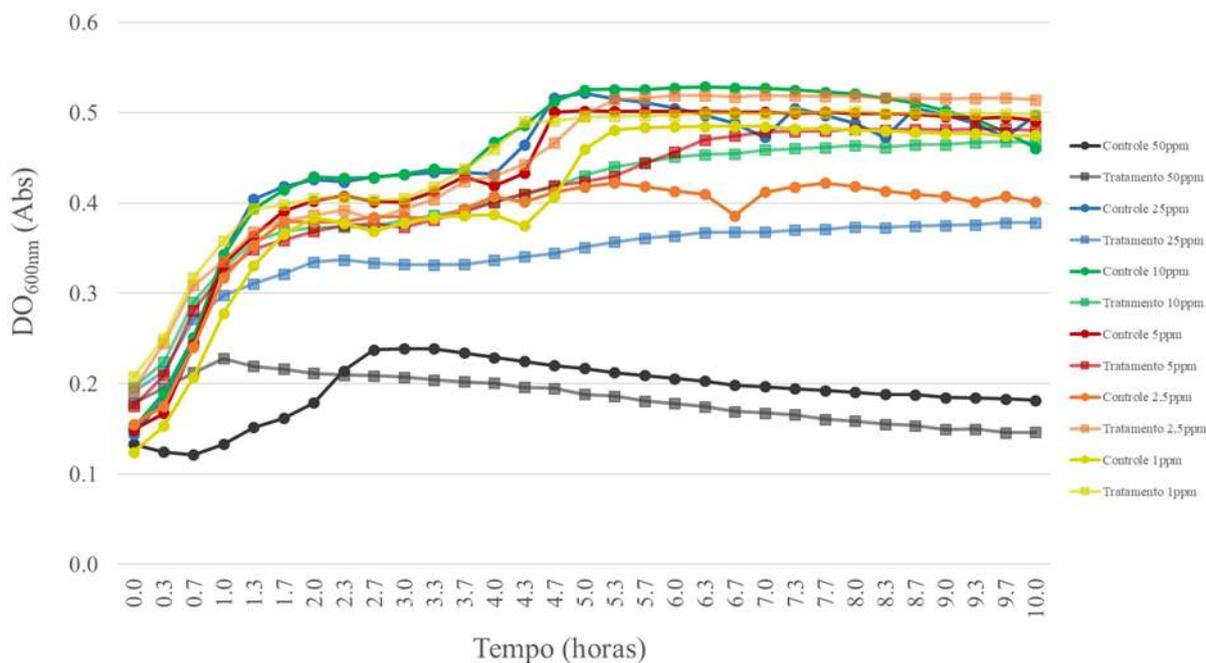


Figura 30 – Curva de crescimento bacteriano *E. coli* em diferentes concentrações de AgNPs obtidas no ensaio 9 utilizando o PVP como estabilizante

Dentre alguns microrganismos isolados, a *E. coli* é o mais encontrado frequentemente, sendo um dos principais microrganismos causadores de infecções intestinais, podendo ser veiculado à alimentos contaminados. De acordo com os resultados, a presença de AgNPs sintetizadas no presente trabalho (variando apenas o agente estabilizante) diminuiu o crescimento bacteriano quando comparado ao controle.

A Figura 29 apresenta os resultados da curva de crescimento bacteriano das AgNPs formadas quando o estabilizante utilizado é o citrato de sódio, e pode-se observar que o aumento da concentração de AgNPs inibiu progressivamente o crescimento da *E. coli*. As concentrações de 25 e 50 ppm de AgNPs foram consideradas inibidoras, sendo observado um crescimento bacteriano menor em comparação aos respectivos controles. Os resultados apresentados são semelhantes aos trabalhos de Dehanavi et al. (2013) e Agnihotri et al. (2014) que relataram uma inibição no crescimento da *E. coli* (Gram negativa) a partir de 25 ppm de AgNPs.

Quando o estabilizante utilizado é o PVP, (Figura 30), o efeito das concentrações de AgNPs no crescimento da *E. coli*. foi menor quando comparado ao uso do citrato de sódio

(Figura 29) solução 3, provavelmente devido às interações entre a bactéria e as AgNPs, uma vez que essa interação pode ser afetada pela estabilidade das soluções de AgNPs (Morones et al., 2005). Entretanto, os resultados mostraram que a concentração de 25 ppm de AgNPs apresentaram um efeito antibacteriano promissor quando comparado ao controle.

De acordo com Ajaypraveenkumar et al. (2015), o efeito das AgNPs no crescimento antibacteriano pode estar associado à diversos fatores, tais como: espécie de bactéria, metodologia experimental e estabilidade da solução coloidal. No entanto, estudos reportados na literatura relataram que uma inibição do crescimento bacteriano pode ser devido à ação das AgNPs na membrana celular, interferindo negativamente na função das enzimas da membrana celular, eventualmente levando à morte celular (Li et al., 2010; Patil et al., 2012). Os resultados obtidos nesse estudo sugerem que as AgNPs reduzidas por glicose e estabilizadas tanto por citrato de sódio ou PVP podem ser usadas como fortes inibidores de crescimento *E. coli*.

6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho, as PCIs provenientes de celulares obsoletos são *lead free*, o que comprovado pela presença de Ag e ausência de Pb, segundo a análise por ICP-OES, e ainda a Ag corresponde à 0,23% da massa total da FM das PCIs.

A FM foi submetida ao processamento hidrometalúrgico realizado em duas etapas de lixiviação, sendo possível recuperar 98,4% da Ag inicial.

A Ag recuperada pelo processamento hidrometalúrgico da FM das PCIs foi purificada na forma de AgCl através da precipitação seletiva para posterior aplicação na síntese de AgNPs.

A síntese de AgNPs utilizando AgCl como precursor, foi evidenciada em decorrência da redução de Ag^+ em Ag^0 . Na síntese de AgNPs utilizando o citrato de sódio como agente estabilizante, os melhores resultados foram obtidos utilizando uma relação molar Ag:Glicose de 1:2 e uma relação molar Ag:Citrato de sódio de 1:5, adotando uma temperatura de 60 °C, resultando em AgNPs com duas faixas de diâmetros de 47 e 2 nm, correspondendo à um percentual de 74 % e 26 %, respectivamente.

A síntese de AgNPs utilizando o PVP como agente estabilizante, os melhores resultados foram obtidos utilizando uma relação molar Ag:Glicose de 1:2, sob temperatura de 60 °C e uma relação mássica Ag:PVP de 1:4,45, sendo formadas AgNPs com duas faixas de diâmetros de 65 e 5 nm, correspondendo à um percentual de 78 % e 22 %, respectivamente.

Os testes de estabilidades, realizados ao longo de 15 dias a partir dos melhores resultados obtidos para ambos estabilizantes, citrato de sódio e PVP (ensaios 3 e 9, respectivamente), comprovaram que as AgNPs se mantêm relativamente estáveis sendo observada uma pequena variação na coloração e uma pequena diferença na intensidade dos picos de absorção. Não foram observadas a presença de material precipitado no decorrer desse período.

As propriedades ópticas das AgNPs obtidas nos ensaios 3 e 9 indicaram natureza polidispersa, sendo observadas AgNPs maiores atribuídas aos pontos brilhantes, sendo mais perceptível nas AgNPs obtidas no ensaio 9 (uso de PVP), e AgNPs menores atribuídas aos pontos verdes, vermelhos e azuis. Através da análise morfológica foi possível comprovar a polidispersividade das AgNPs obtidas em ambos os ensaios, predominantemente com formato esférico.

O efeito antibacteriano das AgNPs foi avaliado na bactéria *E. coli*. (Gram-negativa), sendo a maior atividade observada a partir da concentração de 25 ppm de AgNPs, tanto na presença do citrato quanto na presença do PVP. Os resultados sugerem que AgNPs podem ser usadas como agentes antibacterianos promissores para bactérias Gram-negativas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agasti, N.; Singh, K.V.; Kaushik, N.K. Synthesis of water soluble glycine capped silver nanoparticles and their surface selective interaction. *Materials Research Bulletin*, v. 64, p. 17–21, 2015

Agnihotri, S.; Mukherjiabc, S.; Mukherji, S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *RSC Advances*. v. 8, 3974 – 3983, 2014

Ajaypraveenkumar, A.; Henry, J.; Mohanraj, K. Characterisation, luminescence and antibacterial properties of stable AgNPs synthesised from AgCl by precipitation method. *Journal of Materials Science & Technology*. v. 31, p. 1125 – 1135, 2015

Alagumuthu, G.A.; Kirubha, R. Synthesis and characterisation of silver nanoparticles in different medium. *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*. v. 1, p. 13 – 17, 2012

Andrade, L.M.; Botelho, A. B.; Rosário, C.G.A.; Hashimoto, H.; Espinosa, D.C.R.; Tenório, J.A.S. Caracterização de placas de circuito impresso (PCIs) de smartphones obsoletos. In: 73° Congresso Anual da ABM – Internacional, Week, Outubro de 2018, São Paulo, SP, Brasil

Badireddy, A. R.; Wiesner, M.R.; Liu. J. Detection, characterization, and abundance of engineered nanoparticles in complex waters by hyperspectral imagery with enhanced darkfield microscopy. *Environmental Science Technology*. v. 46, p. 1001–1008, 2012

Burda, C; Xiaobo C; Radha N; Mostafa A. E. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chemical Reviews*. v. 105, 1025 – 1102, 2005

Boyd, B. J.; Dong Y. Applications of X-ray scattering in pharmaceutical science. *International Journal of Pharmaceutics*. v. 417, p. 101–111, 2011

Borthakur, A.; Singh, P. Recycling of E- Waste. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*. v. 2, p. 527 – 534, 2020

Bhaduri, G. A.; Little, R.; Khomane, R.; Lokhane, U.S.; Kulkarni, B.; Mendis, G. B. Green synthesis of silver nanoparticles using sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v. 258, p. 19, 2013

Blosi, M.; Ortelli, S.; Costa, A. L.; Dondi, M.; Lolli, A.; Andreoli, S.; Benito, P.; Albonetti, S. Bimetallic Nanoparticles as Efficient Catalysts: Facile and Green Microwave Synthesis. *Materials* (Basel). p. 1 – 25, 2016

Blosi, M., Albonetti, S, Dondi, M, Martelli, C, Baldi, G. Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*. v. 13(1) p. 127 – 138; 2010.

Bhattacharjee, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? A – Review. *Journal of Controlled Release*. v. 235, p. 337–351, 2016

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*. 2010

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, 2008

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, 2011

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*

Caldas, M. K. P. Síntese de nanopartículas de prata a partir da reciclagem de placas de circuito impresso. 2017. 154p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo, 2017

Caldas, M. P. K.; Espinosa, D.C.R.; Loureiro, M.B.; Silvas, C.P.F., Moraes, T.V.; Tenório, J.A.S. Placas De Circuito Impresso: Caracterização e Valor Agregado. v.203. 16, n. 2, p. 203–211 2019

Carvalho, A. M. Estudo da síntese de nanopartículas de prata para aplicação na reciclagem de placas de circuito impresso. 2019. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo, 2019

Calzolari, L.; Gilliland, D.; Rossi, F. Measuring nanoparticles size distribution in food and consumer products: a review. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 29:8, p.1183-1193, 2012

- Correa, J. M. M.; Aliprandini, P.; Tenório, J.A.S.; Espinosa, D. C. R. Precipitation of Metals from Liquor Obtained in Nickel Mining. TMS -The Minerals, Metals & Materials Society, 2016
- Cucchiella, F.; D'adamo, I.; Koh L. S. C.; Rosa, P. Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 51, p. 263 – 272, 2015
- Cui, J.; Forssberg, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 99, p. 243 – 263, 2003
- Cui J.; Zhang, L. Mechanical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 228 – 256, 2008
- Chau, C-F.; Wu, S-H.; Yen, G-C. The development of regulations for food nanotechnology. *Trends in Food Science & Technology*, Amsterdam. v. 18, p. 269 – 280, 2007
- Chen, H.; Liu, Y.; Zhao, G. Synthesis and characterization of hollow silver spheres at room temperature. *Electronic Materials Letters*, v. 7, p. 151–154, 2011
- Christian, P.; Von Der Kammer, F.; Baalousha, M.; Hofmann, TH. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Ecotoxicology*. v. 17, p. 326 – 343, 2008
- Christopher, Phillip; Linic, Suljo. Shape- and Size-Specific Chemistry of Ag Nanostructures in Catalytic Ethylene Epoxidation. *ChemCatChem*. v. 2, p. 78 – 83, 2010
- Dias, P.; Machado, A.; Huda, N.; Bernardes, A. M. Waste electric and electronic equipment (WEEE) management: A study on the Brazilian recycling routes. *Journal of Cleaner Production*. v. 174, p. 7 – 16, 2018
- 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, p. 543 – 551, 2013
- Darroudi, M.; Ahmad, M. B.; Abdullah, A.H.; Ibrahim, N. A. Green synthesis and characterization of gelatin-based and sugar-reduced silver nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*. v. 6, p. 569 – 574, 2011

- Dong, X.; Gao, W.; Yang, F.; Zhang, Q.; Xu, W. 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
- 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*. v. 113, p. 867 – 873, 2009
- Dang, T. M.; Le T. T.; E. Fribourg-Blanc; Mau Chien Dang. Influence of surfactant on the preparation of silver nanoparticles by polyol method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. v. 3, 2012
- Durán, N.; Rolim, W. R.; Durán, M.; Fávares, W. J.; Seabrab. B. A. Nanotoxicologia de nanopartículas de prata: toxicidade em animais e humanos. *Quimica Nova*. p. 1 – 8, 2018
- Emeka, E.E.; Oseghale, C. O.; Chuku, A.; Labulo, A. H.; Owoseni, M. C.; Mfon, R.; Enock, O. D.; Adesuji, E. T. Evaluation of antibacterial activities of silver nanoparticles green-synthesized using pineapple leaf (*Ananas comosus*). *Micron*. v. 57, p. 1 – 5, 2014
- Elzey, S.; Grassian, H. V. Agglomeration, isolation and dissolution of commercially manufactured silver nanoparticles in aqueous environments. *Journal of Nanoparticle Research* v. 12, p. 1945 –1958, 2010
- 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
- Fogarasi, S.; Imre-Lucaci, F.; Imre-Lucaci, A. & Ilea, P. Copper recovery and gold enrichment from waste printed circuit boards by mediated electrochemical oxidation. *Journal of Hazardous materials*.v. 273, p. 215 – 221, 2014
- Filippo, E.; Manno, D.; Buccolieri, A.; Serra. A. Green synthesis of sucralose-capped silver nanoparticles for fast colorimetric triethylamine detection. *Sensors and Actuators B Chemical*. v.178, p. 1– 9, 2013
- Garcia, M. V. D. Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de

Campinas, Departamento de Engenharia Química, Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais, Campinas - São Paulo, 2011

Gurung, M.; Adhikari, B. B.; Ohto, K. Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. *Hydrometallurgy*. v. 133, p. 84 – 93, 2013

Grijalva, A.; Herrera-Urbina, R.; Rivas-Silva, J.F.; A´valos-Borja, M.; Castillo´n-Barraza, F. F.; Posada-Amarillas, A. Synthesis of silver nanoparticles in a polyvinylpyrrolidone (PVP) paste, and their optical properties in a film and in ethylene glycol. *Materials Research Bulletin*. v. 43 p. 90 – 96, 2008

Gebauer, J. S.; Treuel, L. Influence of individual ionic components on the agglomeration kinetics of silver nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 354 p. 546–554, 2011

Haider, A.; Kuang, KI. Preparation of Silver Nanoparticles and Their Industrial and Biomedical Applications: A Comprehensive Review. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2015

Huang, K.; Guo, J.; Zhenming, X. Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. *Journal of Hazardous Materials*. v. 164, p. 399 – 408, 2009

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

Huynh, Chen. Aggregation Kinetics of Citrate and Polyvinylpyrrolidone Coated Silver Nanoparticles in Monovalent and Divalent Electrolyte Solutions. *Environmental Science e Technology*, 2011

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

Havlik, T.; Orac, D.; Petranikova, M.; Miskufova, A. Hydrometallurgical treatment of used printed circuit boards after thermal treatment. *Waste Management*. v. 31, p. 1542–1546, 2011

- 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, p. 1 – 32, 2017
- Iravani, S.; Korbekandi, H.; Mirmohammadi, S.V.; Zolfaghari, B. Synthesis of silver nanoparticles: Chemical, Physical and Biological methods. Research in Pharmaceutical Sciences. v. 9, p. 385 – 406, 2014
- Joda, N. N.; Rashchi, F. Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps. Separation and Purification Technology. v. 92, p. 36 – 42, 2012
- Jasuja, D. N.; Gupta, K.M.; Mohtashim Reza, M.; Joshi, C.S. Green Synthesis of AgNPs Stabilized with biowaste and their antimicrobial activities. Brazilian Journal of Microbiology. v. 45, p. 1325 – 1332, 2014
- Jiang, X. C.; Chen, C. Y.; Chen, W. M.; Yu, A. B. Role of Citric Acid in the Formation of Silver Nanoplates through a Synergistic Reduction Approach. Langmuir. v. 26, p. 4400 – 4408, 2010
- Kanmani, P.; Lim, T. S. Synthesis and characterization of pullulan-mediated silver nanoparticles and its antimicrobial activities. Carbohydrate Polymers, v. 97, p. 421– 428, 2013
- Kasper, A. C.; Berselli, G. B. T.; Freitas, B. D.; Tenório, J. A. S.; Bernardes, A. M.; Veit, H. M. Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper. Waste Management. v. 31, p. 2536 – 2545, 2011
- Kakkar, R.; Sherly, D. E.; Madgula, K.; D. Keerthi Devi, D. B.; Sreedhar S. Effect of Sodium Citrate and Starch in the Synthesis of Silver Nanoparticles. Journal of Applied Polymer Science, v. 126, p. 154 – 161, 2012
- Kim, J. S.; Kuk, E.; Yu, K. N.; Kim, J.-H.; Park, S. J.; Lee, H. J.; Kim, S. H.; Park, Y. K.; Park, Y. H.; Hwang, C.-Y.; et al. Corrigendum to Antimicrobial Effects of Silver Nanoparticles Nanomedicine: Nanotechnology Biology and Medicine. p. 95 – 101, 2007
- Kumar, V.; Lee, J.; Jeong, J.; 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

Kraeling, M.; Topping, D.V.; Keltner, M.Z.; Belgrave, R. K.; Bailey, D. K.; Gao, X.; Yourick, J. In vitro percutaneous penetration of silver nanoparticles in pig and human Skin. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 95, p. 314 – 322, 2018

Kvítek, L., Panáček, A., Soukupová, J., Kolář, M., Večeřová, R., Pucek, R., Holecová, M., Zbořil, R. Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs). *The Journal Physical Chemistry*, v.112, p. 5825 – 5834, 2008

Khaleghi, A.; Ghader, S.; Afzali, D. Ag recovery from copper anode slime by acid leaching at atmospheric pressure to synthesize silver nanoparticles. *International Journal of Mining Science and Technology*, v. 24, p. 251 – 257, 2014

Lewis, E. A. Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy* v. 104 p. 222–234, 2010

Li, H.; Eksteen, J.; Oraby, E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review. *Resources, Conservation & Recycling*, v. 139, p. 122 – 139, 2018

Li, W. R.; Xie, X.B.; Shi, Q. S.; Zeng, H.Y.; OUYang, Y.-S.; Chen, Y.B. Antibacterial Activity and Mechanism of Silver Nanoparticles on *Escherichia Coli*. *Applied. Microbiology and Biotechnology*, v. 85, p. 1115 – 1122, 2010

Li, J.; Jiang, Y.; Xu, Z. Eddy current separation technology for recycling printed circuit boards from crushed cell phones. *Journal of Cleaner Production*, v. 141, p. 1316-1323, 2017

Li, K., Xiaotong J., Aiwei T., Xibin Z., Huan Meng, H.; Wang, Y. Wang Preparation of Spherical and Triangular Silver Nanoparticles by a Convenient Method, *Integrated Ferroelectrics*, v.136:1, p. 9 – 14, 2012

Liu, Q.; Yasunami, T.; Kuruda, K.; Okido, M. Preparation of Cu nanoparticles with ascorbic acid by aqueous solution reduction method. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, p. 2198 – 2203, 2012

Lee, K. J.; Nallathamby, P. D.; Browning, L. M.; Osgood, C. J.; Xu, X. H-N. In Vivo Imaging of Transport and Biocompatibility of Single Silver Nanoparticles in Early Development of Zebrafish Embryos. ACS Nano, v. 1, p. 133 – 143, 2007

Manfrona, S.; Thomé, A.; Cecchima, I.; Reddy, K. R. Aplicação de nanopartículas de ferro zero-valente (nFeZ) na remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas: Revisão. Quim. Nova, p. 1-9, 2020

Meng, X. K.; Tang, S. C.; Vongehr, S. A Review on Diverse Silver Nanostructures. *Journal of Materials Science and Technology- Shenyang*, v. 26, p. 487 – 522, 2010

Moraes, V. T. de. Reciclagem de placas de circuito impresso de aparelhos celulares obsoletos. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo, p. 119, 2011

Mdlovu, N. V.; Chiang, C. L.; Lin, K. S.; Jeng, R. C. Recycling copper nanoparticles from printed circuit board waste etchants via a microemulsion process. *Journal of Cleaner Production*, v. 185, p. 781 – 796, 2018

Mendes, M. S. S. Métodos “verdes” de produção de nanomateriais que promovem nanotecnologias sustentáveis. Dissertação (Mestrado) - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL), Departamento de Engenharia Química, Lisboa, p. 178, 2015

Melo, J. R.; Santos, S.S. L.; Gonçalves, C. M.; Nogueira, F. A. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para introdução da nanociência em laboratório de ensino. *Química Nova*, v. 35, p. 1872 – 1878, 2012

Morones, R. J.; Elechiguerra, L. J.; Camacho, A.; Katherine Holt, K.; Kouri, B. J.; Ramírez, T. J.; Yacaman, J. M. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, v. 16, 2346, 2005

Munoz, V. R.; Jimenez, M. J. A.; Fernando, D. Lopez; Jose L. Lopez-Ribot. Protocol optimization for a fast, simple and economical chemical reduction synthesis of antimicrobial silver nanoparticles in non-specialized facilities. *BMC Res Notes*, v.:773, 2019

Muhammad R., Sadaf, I., Rafique, S. M., Tahir. B. M. A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, v. 45, p. 1272 – 1291, 2017

Ning, C.; Hadi, P.; Aghdam, E.; Zhu, S.; Hui, D.C.-W.; Lin, C. S. K.; McKay, G. Environmental emission analysis of a waste printed circuit board-derived adsorbent production process. *Chemical Engineering Journal*, v. 326, p. 594 – 602, 2017

Norouzi, N.; Adeli, M.; Zakeri, A. An innovative hydrometallurgical process for the production of silver nanoparticles from spent silver oxide button cells *Separation and Purification Technology*, v. 248, 2020

Nguyen, T. MT.; Huynh, T.TT.; Dang, CH. et al. Novel biogenic silver nanoparticles used for antibacterial effect and catalytic degradation of contaminants. *Research on Chemical Intermediates*, v. 46, p. 1975 – 1990, 2020

Oluwafemi O. S, Lucwaba Y, Gura A, Masabeya M, Ncapayi V, Olujimi O, et al. A facile completely “green” size tunable synthesis of maltose-reduced silver nanoparticles without the use of any accelerator. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 102, p. 718 – 723, 2013

Oliveira, J. P.; Prado, A. R.; Keijok, W. J.; Ribeiro, M. R. N.; Pontes, M. J.; Nogueira, B. V.; Guimarães, M. C. C. A helpful method for controlled synthesis of monodisperse gold nanoparticles through response surface modelling. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017

Panacek, A.; Kvittek, L.; Pruček, R.; Kolar, M.; Vecerova, R.; Pizurova, N.; Sharma, K. V.; Nevecna, T.; Zboril, R. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. *J. Phys. Chem. B*, v.110, p. 16248 – 6253, 2006

Panda, R.; Jha, K. M.; Devendra, P. D.; Gupta, R. Recovery of Ag, Cu, Ni and Fe from the nitrate leach liquor of waste ICs. *Minerals Engineering.*, v.158, 2020

Prathna, T.C.; Chandrasekaran, N.; Mukherjee, A. Studies on aggregation behaviour of silver nanoparticles in aqueous matrices: Effect of surface functionalization and matrix composition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 390, p. 216 – 224 2015

Paschoalino, M. P.; Marcone, G. P. S.; Jardim, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. *Química Nova*, v. 33, p. 421–430, 2010

Patil, S.V.; Borase, H.P.; Patil, C.D.; Salunke, B.K. Biosynthesis of silver nanoparticles using latex from few Euphorbian plants and their antimicrobial potential. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.167, p.776 – 790, 2012

Pavoski et al. Silver nanoparticles encapsulated in silica: Synthesis, characterization and application as antibacterial fillers in the ethylene polymerization. *European Polymer Journal*, v. 117 p. 38 – 54, 2019

Priya, A.; Hait, S. Comparative assessment of metallurgical recovery of metals from electronic waste with special emphasis on bioleaching. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, p. 6989–7008, 2017

Provazi, K.; Campos, A. B.; Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid–liquid extraction techniques. *Waste Management*, v. 31 p. 59 – 64, 2011

Petter, H. M. P.; Veit, H.; Bernardes, A. M. Leaching of gold and silver from printed circuit board of mobile phones. *Rem: Rev. Esc. Minas*, v. 68, Ouro Preto, 2015

Poole, J. R.; C. P.; Owens, F. J. *Introduction to Nanotechnology*. New Jersey: Wiley, 2003

Robinson, B. H. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. *The Science of the total environment*, v. 408, p. 183 – 191, 2009

Rocchetti, L.; Amato, A.; Beolchini, F. Printed circuit board recycling: A patent review. *Journal of Cleaner Production journal*, v. 178, p. 814 – 832, 2018

Raveendran, P.; Fu, J.; Wallen. L. S. Completely “Green” Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles. *Jornoul of the American Chemical Society*, v.125, p. 13940 –13941, 2003

Reolon, M. M. C. Síntese de nanopartículas de prata estabilizadas por Carboximetilcelulose e Avaliação da Atividade Catalítica. Dissertação – Universidade Estadual do Paraná - Departamento de Engenharias e Ciências Exatas, 2019

Raji, V.; Chakraborty, M.; Parikh, P. A. Synthesis of Starch-Stabilized Silver Nanoparticles and Their Antimicrobial Activity. *Particulate Science and Technology*, v. 30, p. 565 –577, 2012

Sharma, G.; Nam, J. S.; Sharma, A. R.; Lee, S. S. Antimicrobial Potential of Silver Nanoparticles Synthesized Using Medicinal Herb *Coptidis rhizome*. *Molecules*, v. 23, 2018

Sharma, V.K.; Yngard, R. A.; Lin, Y. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. *Advancesin Colloid and Interface Science*, v. 145, p. 83 – 96, 2009

Silvas, F. P. C.; Correa, M. M. J.; Moraes, V. T.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A.S. Printed circuit board recycling: Physical processing and cooper extraction by selective leaching. *Waste Management*, v. 46, p. 503 – 510, 2015

Silva, R. O.; Freitas Filho, J. R.; Freitas, J. C. R. D-Glicose, uma Biomolécula Fascinante: História, Propriedades, Produção e Aplicação. *Rev. Virtual Quim.*, v. 10, p.875 – 891, 2018

Siddiqui, KS, Rahaman, A.; Tajuddin. Formation of Ag/AgCl Nanoparticles. *Journal of Nanomedicine Research*, v. 5, 2017

- Sondi, I.; Goia, D. V.; Matijević, E. Preparation of Highly Concentrated Stable Dispersions of Uniform Silver Nanoparticles. *Journal Colloid Interface Science*, v. 260, p. 75 – 81, 2003
- Souza, R. R. L.; Bernardes, E. L.; Barbeta, S. F. M.; Veiga, S. M. A. M. Iron oxide nanoparticle phytotoxicity to the aquatic plant *Lemna minor*: effect on reactive oxygen species (ROS) production and chlorophyll a/chlorophyll b ratio. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019
- Solomon, S. D.; Bahadory, M.; Jeyarajasingam, A. V.; Rutkowsky, S. A.; Boritz, C.; J. Synthesis and study of silver nanoparticles, *Jornournal of Chemical Education*, v. 84, p. 322 – 325, 2007
- 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, 2013
- Tomaszewska, E.; Soliwoda, K.; Kadziola, K.; Tkacz-Szczesna, B.; Celichowski, G.; Cichomski, M.; Szmaja, W.; Grobelny, J. Detection limits of DLS and UV-Vis spectroscopy in characterization of polydisperse nanoparticles colloids. *Journal of Nanomaterials*, v. 2013, p. 1 – 10, 2013
- Tunsu, C.; Petranikova, M.; Gergori, M.; Ekberg, C.; Retegan, T. Hydrometallurgy Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. *Hydrometallurgy*, v. 156, p. 239 – 258, 2015
- Uskokovic, V. Nanotechnologies: What we do not know. *Technology in Society*, v. 29, p. 43 – 61, 2007
- Vasileva, P.; Donkova, B.; Karadjova, I.; Dushkin, C. Synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles and their application as a surface plasmon resonance-based sensor of hydrogen peroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 382, p. 203 – 210, 2011
- Vainrub, A.; Pustovyy, O.; e Vodyanoy, V. *Optics Letters*, v. 31(19), 2855, 2006
- Veit, H. M.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z.; Tenório, J. A. S.; Malfatti, C. D. F. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 1704 – 1709, 2006

Velgosová, O.; Mražíková, A.; Marcinčáková, R. Influence of pH on green synthesis of Ag nanoparticles. *Materials Letters*, v. 180, p. 336 –339, 2016

Yamane, L. H.; Moraes, V. T.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste management (New York, N.Y.)*, v. 31, p. 2553 – 2558, 2011

Yousef, S.; Tatariants, M.; Makarevicius, V.; Lukošiušė, S.; Bendikiene, R.; Denafas, G. A strategy for synthesis of copper nanoparticles from recovered metal of waste printed circuit boards. *Journal of Cleaner Production*, v. 185, p. 653 – 664, 2018

Yoo, J.; So, H.; Yang, M.; Lee, K. Effect of chloride ion on synthesis of silver nanoparticle using retrieved silver chloride as a precursor from the electronic scrap. *Applied Surface Science* v. 475, p. 781–784, 2019

Zamora-Perez, P.; Tsoutsis, D.; Xu, R.; Rivera_Gil, P. Hyperspectral-Enhanced Dark Field Microscopy for Single and Collective Nanoparticle Characterization in Biological Environments. *Materials*, v. 11, p. 1996 – 1944, 2018

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, p. 109 – 116, 2016

Zhou, Y.; Qiu, K. A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 823 – 828, 2010

Wang, H.; Qiao, X.; Chen, J.; Wang, X. Ding, S. Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, v. 94, p. 449 – 453, 2005

Wang, H.; Qiao, X.; Chen, J.; Ding, S. Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 256, p. 111 –115, 2005

Wang, X.; Yuan, L.; Deng, H.; Zhang, Z. Structural characterization and stability study of green synthesized starch stabilized silver nanoparticles loaded with isoorientin. *Food Chemistry* 338 127807. *In process*

Wang, M.; Tan, Q.; Chiang, J. F.; Li, J. Recovery of rare and precious metals from urban mines, A review. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, v. 11, p. 1 – 17, 2017

Wei, L.; Lu, J.; Xu, H.; Patel, A.; Chen, Z-S.; Chen, G. Silver nanoparticles: Synthesis, properties, and therapeutic applications. *Drug Discovery Today*, v. 20, p. 595 – 601, 2015

Wu, C.; Mosher, Brian P.; Lyons, K.; Zeng, T. Reducing Ability and Mechanism for Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Silver Nanoparticles Synthesis *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 10, p. 2342 – 2347, 2010