

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
THAMIRIS AUXILIADORA GONÇALVES MARTINS**

**Síntese de nanopartículas de cobre a partir da reciclagem de resíduos de
equipamentos eletroeletrônicos**

**São Paulo
2023**

THAMIRIS AUXILIADORA GONÇALVES MARTINS

**Síntese de nanopartículas de cobre a partir da reciclagem de resíduos de
equipamentos eletroeletrônicos**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutora em Ciências

**São Paulo
2023**

THAMIRIS AUXILIADORA GONÇALVES MARTINS

**Síntese de nanopartículas de cobre a partir da reciclagem de resíduos de
equipamentos eletroeletrônicos**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutora em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise Croce
Romano Espinosa

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Viviane Tavares
de Moraes


**São Paulo
2023**

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, 26 de janeiro de 2024

Assinatura do autor: 

Assinatura do orientador: 

Catlogação-na-publicação

Martins, Thamiris Auxiliadora Gonçalves

Síntese de nanopartículas de cobre a partir da reciclagem de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos / T. A. G. Martins -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

170 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Departamento de Engenharia Química.

1.Reciclagem 2.REEE 3.Hidrometalurgia 4.Placas de Circuito Impresso 5.Nanopartículas de Cobre I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedico este trabalho e todas as experiências vividas nesta etapa à minha família e amigos, em especial, à minha mãe Denise Gonçalves Ferreira.

AGRADECIMENTOS

A Deus e à Nossa Senhora, agradeço por me sustentarem até aqui, protegendo-me, dando forças e colocando pessoas e oportunidades em meu caminho.

À minha mãe, Denise Gonçalves Ferreira, agradeço por todos os seus esforços e exemplos, por me ensinar e apoiar através do seu amor e cuidado. À toda a minha família, meu maior bem, agradeço por toda a confiança, cuidado e carinho, por me fazerem entender o quanto "as minhas raízes" são importantes e que nunca estarei sozinha, pois terei sempre com quem contar e um lugar para onde retornar. Em especial, às nossas amadas "Vovó Bastiana" e "Zizia", agradeço por orarem por mim todos os dias, pelo amor incondicional e por inspirarem a não desistir. Às minhas madrinhas Lorena e Renata, aos primos Pedro, Laurinha e Mirian, ao "Marquinho" e à "Belinha", agradeço por acreditarem nos meus sonhos e torcerem por mim. Ao meu sogro João, à "Popo", ao Samarone, ao João Paulo, "Gabrielzinho", Kelly, José, Ricardo e Carla, agradeço por compartilharem comigo tantos momentos únicos e por me acolherem com muito amor.

Ao meu companheiro Jivago, agradeço por me aguentar durante o doutorado, por viver os meus sonhos comigo e por me mostrar que, nos momentos difíceis, é necessário fé para enxergar os problemas com leveza. À minha "companheirinha" Amorinha, agradeço pela alegria que me traz através do seu amor.

À Maria, Márcia e a todos de Uberaba, agradeço por todo o apoio desde a faculdade e por terem "plantado em mim a vontade de voar".

In Memoriam ao meu "Vovô Laor" (Lauro Gonçalves), que tanto me amou e ensinou sobre honestidade, responsabilidade e o valor "das coisas mais simples". Ao meu pai Adilson José Martins, agradeço pelo amor e exemplo de luta e superação. À "Misinha", à "Tia Anita", "Vó Dinha", Tios Lázaro e Ary, obrigada por compartilharem comigo esta jornada e por me ensinarem tanto sobre o amor e o poder da fé. À minha Tia Aracy, agradeço por todo cuidado, exemplo e amor. Tenho certeza de que todos têm me acompanhado e cuidado lá do céu.

Aos meus amigos Leandro e Thaís, Lincon e Sophia, agradeço por estarem ao meu lado, mesmo de longe, apoiando e torcendo. Aos amigos que vivenciaram momentos únicos de muita luta e realizações, Andréia, Daniel e Brunela, agradeço por todo o carinho e presença de vocês nessa jornada. O caminho não teria sido o

mesmo sem vocês. Aos amigos e alunos do Instituto Federal de São Paulo (IF), agradeço pela compreensão e apoio.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Denise Espinosa e minha coorientadora Prof^a. Dr^a. Viviane Tavares de Moraes, agradeço por toda a ajuda e por compartilharem comigo sua experiência e conhecimentos. Ao Prof. Dr. Jorge Tenório, agradeço por todas as experiências, ensinamentos e desafios vivenciados durante este período de doutorado. Obrigada por acreditar no meu trabalho e por me abrir as portas para tantas oportunidades. À técnica Ana Fadel, agradeço pelos momentos de conversas, pela amizade e por compartilhar comigo o seu conhecimento e trabalho.

Aos amigos que conquistei na USP, em especial ao Thiago do FORC e aos meus eternos companheiros e amigos do LAREX, em especial, Amzy, Anastássia, Ana Eluiza, Bia, Carlos, Coleti, Daniela, Danielly, David, Franco, Fernanda F., Gabriel, Giovani, Gustavo, Jeneson, Jonathan, José, Juliana, Kayo, Karen, Lara, Isabela, Hugo, Lidiane, Luciana, Marcela, Mariana, Maria Eduarda, Nayara, Paula, Rafael, Raquel, Roberta, Suzimara, Tatiana, Thamyres e Vilson, agradeço por me acolherem com paciência e por me inspirarem. Obrigada a vocês que tornaram os meus dias mais leves e os desafios possíveis de serem alcançados.

À Amzy, Kyle, Carlos e Sandra (e a toda a Família), Thaís, Daniel, a Prof^a. Dr^a. Wenying Liu e a todos que me ajudaram tanto durante o período no Canadá. Ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) e à Prof^a. Dr^a. Idalina Vieira Aoki, ao Instituto de Química (IQ) e ao Alceu Totti Silveira Junior e Dr. Jonnatan Julival dos Santos, agradeço pela ajuda e disponibilização dos equipamentos para realização de caracterizações. Ao Edgar Ricce M. e à Empresa Rhodia Brasil S.A, agradeço por me disponibilizarem o extratante aplicado nos estudos de extração por solvente.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), agradeço pela estrutura disponibilizada, à Fundação de Amparo à Universidade de São Paulo (FUSP); à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela minha bolsa de doutorado (processo: 88887.364034/2019-00), e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento do projeto auxílio à pesquisa regular (processo: 2019/09669-7 e 2018/07461-7) e projeto temático (processo: 2019/11866-5 e 2012/51871-9).

Enfim, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho de alguma forma e torceram por mim, o meu sincero agradecimento.

“Nunca estamos atrasados para aquilo que é nosso.” A.D.

RESUMO

Devido ao crescente número de usuários de equipamentos eletroeletrônicos, a quantidade de resíduos e equipamentos obsoletos que são descartados aumenta a cada ano, causando perdas econômicas, poluição ambiental e problemas sociais. As placas de circuito impresso, que compõem parte destes resíduos, possuem em sua composição elementos que podem ser reaproveitados economicamente, como cobre, prata, ouro e níquel, além de metais que são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde, como chumbo, mercúrio e cádmio. A fim de agregar valor ao processo de reciclagem de metais dessa sucata, a síntese de nanopartículas mostra-se promissora por permitir a reinserção desses materiais na fabricação de novos produtos. Nesse contexto, este trabalho utilizou placas mãe de computadores obsoletos como material secundário para a obtenção de cobre para a produção de nanopartículas desse metal. Inicialmente, estudos exploratórios e de síntese foram conduzidos com o uso de uma solução de sulfato de cobre como precursora, em que foram definidos o tempo, temperatura, pH e concentração de reagentes para a produção de nanopartículas. No processo hidrometalúrgico que foi realizado para extração do cobre da sucata, foram executadas etapas de processamento físico, quantificação do cobre, lixiviação e estudos de purificação do licor resultante. Os testes de purificação foram realizados por meio do uso de resinas de troca iônica e extração por solvente, utilizando uma solução de sulfatos, contendo os principais metais que foram lixiviados. Uma rota de purificação com o uso de extração por solventes foi definida e aplicada no licor de lixiviação. Os parâmetros de síntese que haviam sido definidos foram aplicados ao licor antes e após o processo de purificação, resultando na produção de nanopartículas de cobre. A partir da metodologia aplicada, verificou-se que o resíduo apresentou 40,43% em massa de metais, com 26% de Cu. Após a etapa de lixiviação, 98% do cobre foi extraído em uma solução multielementar (Cu, Ni, Zn, Sn, Fe e Ag). A extração por solvente foi aplicada no licor e 95% do cobre do extraído da sucata foi obtido em um licor purificado com menos de 1% de contaminantes presentes. A partir desse licor purificado, nanopartículas contendo óxidos e hidróxidos de cobre e cobre metálico foram produzidas, com um tamanho médio de 84nm.

Palavras-chave: Reciclagem; REEE; Hidrometalurgia; Placas de Circuito Impresso; Nanopartículas de Cobre.

ABSTRACT

Due to the growing number of users of electronic equipment, the amount of waste and obsolete equipment that is discarded increases every year. This can cause economic losses, environmental pollution, and social problems. Printed circuit boards, which make up part of this waste, contain elements that can be economically reused, such as copper, silver, gold, and nickel, as well as metals that are harmful to the environment and health, such as lead, mercury, and cadmium. To add economic value to the process of recycling metals from this scrap, the synthesis of nanoparticles shows promise because it can allow the reinsertion of these materials in the manufacture of new products. In this context, this work used obsolete computer motherboards as a secondary material to obtain copper for the production of nanoparticles of this metal. Initially, exploratory studies were conducted using a copper sulfate solution as a precursor to define the time, temperature, pH, and concentration of reagents for the production of nanoparticles. In the hydrometallurgical process, physical processing steps, copper quantification, leaching, and purification studies of the resulting liquor were carried out. Purification tests were carried out using ion exchange resins and solvent extraction, using a sulfate solution, containing the main metals that were leached. A purification route using solvent extraction was defined and applied to the leach liquor. The synthesis parameters, which had been defined, were applied to the liquor before and after the purification process, producing copper nanoparticles. Based on the methodology applied, it was found that the residue contained 40.43% of metals by mass, with 26% of Cu. After the leaching step, 98% of the copper was extracted in a multi-element solution (Cu, Ni, Zn, Sn, Fe, and Ag). Solvent extraction was applied to the liquor and 95% of the copper extracted from the scrap was obtained in a purified liquor with less than 1% contaminants. From this purified liquor, nanoparticles containing copper and metallic copper oxides and hydroxides were produced, with an average size of 84nm.

Keywords: Recycling; WEEE; Hydrometallurgy; Printed Circuit Boards; Copper Nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais etapas da Economia Circular relacionadas ao REEE.....	26
Figura 2: Rota geral para a recuperação de metais de RPCI.....	33
Figura 3: Escala nanométrica em comparação a dimensões de objetos e organismos presentes no cotidiano	38
Figura 4: Apresentação dos principais acontecimentos, aplicações e estudos marcaram o contexto histórico da nanotecnologia até o ano de 2000	40
Figura 5: Taça do Rei Lycurgus que é composta por vidro com aspecto dicróico causado pela presença de nanopartículas de Au (a) com a cor verde, se vista na iluminação frontal (reflexão); e de Ag (b) e (c) cor vermelha ao ser iluminada verticalmente (transmissão).	41
Figura 6: Exemplo do efeito da composição, dimensão e forma nanopartículas nas cores de vidros, Museu do Vitral, Grã-Bretanha.....	42
Figura 7: Exemplo que ilustra o efeito do aumento da área de superficial por massa nos materiais nanoestruturados (a) material sólido com arestas de 1cm; (b) material sólido com arestas de 1mm; e (c) material sólido com arestas de 1nm	43
Figura 8: Representação do efeito da incidência da luz em nanopartículas metálicas mostrando a interação entre o campo elétrico e os elétrons livres.....	44
Figura 9: LSPR com picos estreitos (amostra monodispersa) e mais ampliados (polidispersos).....	46
Figura 10: Processo geral de síntese de CuNPs.....	48
Figura 11: Curva de LaMer - Diagrama demonstrando a formação de NPs, incluindo as etapas de redução, nucleação e crescimento	49
Figura 12: Ilustração da modificação da energia global livre em função da nucleação e crescimento das partículas.....	50
Figura 13: (a) Oxidação do ácido ascórbico devido à perda de um átomo de hidrogênio e formação do radical “semideidroascórbico” ou “ascorbato”; (b) O radical “semideidroascórbico” perde um elétron, formando o “ácido deidroascórbico”; (c) Redução do Cu^{2+} para Cu^0	57
Figura 14: Hidratação do “ácido deidroascórbico” no processo de estabilização de CuNPs.....	58
Figura 15: Etapas que foram realizadas para a síntese de CuNPs a partir da recuperação de Cu de RPCIs incluindo (1) processamento físico e (2) caracterização	

do resíduo; (3) processamento hidrometalúrgico (a) lixiviação e (b) purificação da solução lixiviada; e (5) síntese de CuNPs.	63
Figura 16: (a) Placa mãe lead free utilizada para recuperação de Cu no presente estudo; (b) Placas desmanteladas e cortadas em guilhotina.	64
Figura 17: Rota adaptada de Yamane et al. (2011) e Moraes (2011) para o processamento físico e caracterização dos RPCIs.	66
Figura 18: Rota de lixiviação dos metais baseada na metodologia de Caldas (2017).	68
Figura 19: Estudos realizados para a purificação do licor de lixiviação dos RPCIs...	70
Figura 20: Representação estrutural dos grupos funcionais das resinas utilizadas nos estudos de troca iônica (a) M4195, bis-picolilamina (BP), e (b) S950, ácido aminofosfônico (AAM)	71
Figura 21: O sistema que foi utilizado nos ensaios de uma coluna de leito fixo nas etapas de (1) adsorção e (2) eluição.....	76
Figura 22: Estrutura química do reagente ativo do Acorga® M5640, o 5-nonil-2-hidroxi-benzaldoxima, com massa molar de 263,38 g.mol ⁻¹	78
Figura 23: Etapas dos ensaios de extração por solventes.	78
Figura 24: Etapas dos estudos de síntese de CuNPs realizadas.....	82
Figura 25: Nomenclatura das amostras dos estudos exploratórios de síntese de CuNPs.....	83
Figura 26: Imagem de elétrons retro-espalhados da seção da placa estudada indicando as regiões do espectro EDS (a) e (b) das fibras de vidro do substrato e (c) das camadas de Cu.	90
Figura 27: Curva da fração passante acumulada em função do log do tamanho de partícula do resíduo de placa mãe após a cominuição.	91
Figura 28: Resíduo obtido após o ensaio de perda ao fogo (a) Imagem de elétrons retro-espalhados e composição da região analisada por MEV_EDS; e (b) Difratoograma obtido por DRX do material.	93
Figura 29: Balanço de massa apresentando a caracterização e extração dos principais metais (Ag, Al, Au, Ca, Cu, Fe, Ni, Sn e Zn) para 1000kg de RPCIs.	95
Figura 30: (a) Imagem de elétrons retro-espalhados; e (b) Difratoograma obtido por DRX do sólido branco formado após o resfriamento do licor de lixiviação da primeira lixiviação em meio ácido sulfúrico, evidenciando a fase de sulfato de cálcio dihidratado.....	97

Figura 31: Efeito da variação do pH em testes em batelada, durante 2h, 200rpm, 50mL de volume de solução e 1g de resina seca na porcentagem (%) de adsorção de íons metálicos pelas resinas com grupo funcional (a) BP e (b) AAM; e na massa de íons metálicos adsorvida pelas resinas (c) BP e (d) AAM.....	98
Figura 32: Representação do grupo funcional (bis-picolilamina) e proposta de interação entre os íons Cu^{2+} e esses grupos funcionais durante a adsorção.....	99
Figura 33: Isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Temkin para as resinas dos grupos (a) BP (Cu) e (b) AAM (Fe) obtidas a partir dos testes em batelada com a variação da relação entre a massa das resinas e o volume de solução. pH 0,5; 25°C; 2h; 50mL solução e 200rpm.....	100
Figura 34: Efeito da temperatura na adsorção de íons metálicos (Cu, Fe, Ni e Zn) as resinas dos grupos (a) BP e (b) AAM, mostrando a massa de íons metálicos adsorvidos por grama de resina seca (q_e) em função da temperatura (25, 35, 45 e 65°C); 2h; pH 0,5; 200rpm; 0,5g de resina seca; 200rpm e 50mL de solução.	102
Figura 35: Curvas de ruptura para adsorção dos elementos Cu, Fe, Ni e Zn na resina do grupo funcional BP com vazão de $1,5\text{VL}\cdot\text{h}^{-1}$; 53mL; pH 0,5 e 25°C.	104
Figura 36: Perfis de eluição dos elementos Cu, Fe, Ni e Zn da resina do grupo BP utilizando NH_4OH (4M); $1,5\text{VL}\cdot\text{h}^{-1}$; 53mL e 25°C.....	105
Figura 37: Curvas de ruptura da (a) da coluna 2 e (b) coluna 3; e perfis de eluição (c) da coluna 2 e (d) da coluna 3 dos elementos Cu, Fe, Ni e Zn da resina de grupo funcional BP utilizando NH_4OH (4M); $1,5\text{VL}\cdot\text{h}^{-1}$; 53mL e 25°C.....	106
Figura 38: Processo esquemático e balanço de massa para um sistema de colunas de troca iônica com resina do grupo funcional BP dispostas em série para purificação de Cu a partir de 1000L de solução de lixiviação de RPCIs, desconsiderando as perdas de material durante o processamento físico.....	107
Figura 39: Porcentagem de extração do Cu, Zn, Fe e Ni de acordo com a variação do pH (de 0 a 2,0), com tempo de contato de 15min; agitação constante; A/O igual a 1/1; 5% de Acorga® M5640 diluído em querosene (v/v); e a 25°C.....	108
Figura 40: Reações que ocorrem na extração do Cu(II) com Acorga® M5640.....	110
Figura 41: Porcentagem de extração do Cu, Zn, Fe e Ni; a partir da variação da temperatura (25, 35, 45 e 55°C); pH 2,0; tempo de contato de 15min; agitação constante; A/O igual a 1/1 e 5% de Acorga® M5640 diluído em querosene (v/v). ...	111
Figura 42: Estudo da porcentagem de extração do Cu, Zn, Fe e Ni em função do aumento da porcentagem de diluição de Acorga® M5640 em querosene utilizado na	

fase orgânica (5, 10, 15, 20 e 25%v/v); com pH 2,0; tempo de contato de 15min; agitação constante; e a 25°C.	111
Figura 43: Influência da variação da relação A/O (2/1; 1/1; 1/2; 1/3 e 1/4) na porcentagem de extração do Cu, Zn, Fe e Ni; pH 2,0; tempo de contato de 15 minutos; agitação constante; 20%(v/v) de Acorga® M5640 em querosene; e a 25°C.....	112
Figura 44: Diagrama de McCabe-Thiele elaborado para a estimativa do número de estágios em contracorrente necessários para a extração total do Cu da solução de lixiviação (20%v/v de Acorga® M5640 diluído em querosene); 25°C; 15min de contato e agitação constante; e variação da relação A/O de 1/1, 1/2, 1/3 e 1/4.	113
Figura 45: Porcentagem de reextração do Cu, Zn, Fe e Ni de acordo com a variação da concentração de H ₂ SO ₄ (0,5; 1; 2; 3 e 4M); a 25°C; 15min de contato e agitação constante; e relação A/O de 1/1.	114
Figura 46: Influência da relação A/O na porcentagem de reextração do Cu, Zn, Fe e Ni; H ₂ SO ₄ (2M); a 25°C; e 15min de contato e agitação constante.	115
Figura 47: Diagrama de McCabe-Thiele elaborado para a estimativa do número de estágios em contracorrente necessários para a reextração total do Cu da fase orgânica (20%v/v de Acorga® M5640 diluído em querosene) para os testes de reextração utilizando H ₂ SO ₄ (2M) na fase aquosa; 25°C; 15min de contato e agitação constante; relação A/O de 1/2, 1/1, 2/1, 3/1 e 4/1.	116
Figura 48: Fluxograma geral de purificação de Cu a partir de 1000L de solução de lixiviação de RPCIs por extração por solventes, com Acorga® M5640, contendo a etapa de extração (pH 2,0; 25°C; A/O 1/1; 15min de agitação e contato; e um estágio de contato) e reextração (utilizando H ₂ SO ₄ 2M; 25°C; 15min de contato e agitação constante; relação A/O de 3/1; e dois estágios), desconsiderando as perdas de material durante o processamento físico.....	117
Figura 49: Influência da relação A/O na porcentagem de reextração do Cu, Zn, Fe, Ni, Ag e Sn do licor de lixiviação dos RPCIs; H ₂ SO ₄ (2M); a 25°C; e 15min de contato e agitação constante.	119
Figura 50: Diagrama de McCabe-Thiele obtido a partir da solução real de lixiviação de RPCIs e elaborado para a estimativa do número de estágios em contracorrente necessários para a reextração total do Cu da fase orgânica (20%v/v de Acorga® M5640 diluído em querosene) para os testes de reextração utilizando H ₂ SO ₄ (2M) na fase aquosa; 25°C; 15min de contato e agitação constante; relação A/O de 1/1, 2/1, 3/1 e 4/1.	120

Figura 51: Fluxograma das concentrações teóricas da etapa de reextração de lixiviação dos RPCIs com uso de H ₂ SO ₄ (2M) na fase aquosa; 25°C; 15min de contato e agitação constante; relação A/O de 3/1 e dois contatos em contracorrente.	120
Figura 52: Etapas propostas para a purificação do licor com Cu obtido a partir de RPCIs com (1) caracterização dos principais metais constituintes, (2) recuperação do Cu por lixiviação, (3) purificação com uso de extração por solventes, (4) síntese de CuNPs, e (5) estudos de aplicação das CuNPs.	121
Figura 53: Espectroscopia de UV-Vis para CuNPs para diferentes tempos de aquecimento e agitação, no terceiro estágio (STAG3), temperatura de 80°C; pH de 11; 0,03M de Cu e 0,50M de AA.	124
Figura 54: Imagens de MET das CuNPs sintetizadas em 3h a 80°C (STAG3-4). ...	125
Figura 55: Modificação da coloração das suspensões durante o período de síntese durante 3h para as três amostras estudadas (a) sulfato de cobre (solução precursora); (b) sulfato e AA; (c) modificação do pH para 11; (d) mistura durante o aquecimento e agitação constantes; (e) e (f) coloração final da síntese.	126
Figura 56: Espectroscopia de UV-Vis para CuNPs para diferentes períodos de aquecimento e agitação, de 10, 30 e 50min e 1,2, e 3h e respectivos valores de pH finais, nas temperaturas de (a) 70°C (CuNPs_SULF_70); (b) 80°C (CuNPs_SULF_80); e (c) 90°C (CuNPs_SULF_90).	128
Figura 57: Difrátogramas obtidos na análise por DRX e distribuição de tamanhos através da análise por DLS das amostras sintetizadas em 3h, a (a) 70°C (CuNPs_SULF_70); (b) 80°C (CuNPs_SULF_80); e (c) 90°C (CuNPs_SULF_90).	129
Figura 58: Espectros de UV-Vis das amostras das CuNPs obtidas em diferentes temperaturas e observação dos períodos de síntese após 7, 30 e 40 dias e o PZ das amostras de 3h (a) 70°C (CuNPs_SULF_70); (b) 80°C (CuNPs_SULF_80); e (c) 90°C (CuNPs_SULF_90).	131
Figura 59: (a) Difrátograma obtido na análise por DRX e coloração da suspensão durante a síntese das CuNPs obtidas a partir do (b1) licor de lixiviação RPCIs diluído (solução precursora); (b2) mistura do AA e licor de lixiviação dos RPCIs; (b3) mistura após a modificação do valor do pH para 11; (b4) mistura durante o aquecimento e agitação constantes; e (b5) coloração final da síntese (CuNPs_LIXIV).	134
Figura 60: (a) Distribuição de tamanhos, PZ e (b) Imagens de FEG das CuNPs sintetizadas (CuNPs_LIXIV) a partir do licor de lixiviação.	134

Figura 61: Difractogramas obtidos na análise por DRX, coloração da solução ao fim de 3h de síntese das e FEG das CuNPs obtidas a partir do licor de reextração dos RPCIs com a utilização de NaOH (a) CuNPs_PURIF_0,25M; (b) CuNPs_PURIF_0,50M e (c) CuNPs_PURIF_1M.	136
Figura 62: Fluxograma geral do processo com balanço de massa teórico das etapas de extração de Cu e síntese de CuNPs sem a etapa de purificação	139
Figura 63: Fluxograma geral do processo com balanço de massa teórico das etapas de extração de Cu e síntese de CuNPs com a etapa de purificação	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais metais contidos em diferentes tipos de RPCIs e estimativa do seu valor agregado por tonelada de resíduo.....	31
Tabela 2: Exemplos de precursores, redutores e estabilizantes empregados em diferentes estudos de sínteses de CuNPs.	55
Tabela 3: Principais técnicas de caracterização de NPs relacionadas com os parâmetros que podem ser verificados/aplicações	59
Tabela 4: Parâmetros avaliados nos ensaios de troca iônica em batelada, com 50mL de solução a ser purificada, 200rpm e 2h de reação (a) grupo funcional; (b) pH; (c) massa; e (d) temperatura.	72
Tabela 5: Parâmetros avaliados nos ensaios de extração, com 20mL de solução a ser purificada e 15min de reação (a) pH; (b) diluição do extratante; (c) temperatura; e (d) A/O.....	81
Tabela 6: Concentração, volume, período de observação, e temperatura estudados no primeiro estágio (STAG1), com três corridas (C1, C2 E C3), dos estudos exploratórios.....	84
Tabela 7: Concentração, volume, período de observação, e temperatura estudados no segundo estágio (STAG2), com três (C1, C2 E C3), dos estudos exploratórios. .	85
Tabela 8: Concentração, volume, período de observação, e temperatura estudados no terceiro estágio (STAG3) dos estudos exploratórios.	86
Tabela 9: Porcentagem mássica média dos metais presentes na placa mãe estudada, digeridos sequencialmente em água régia e ácido nítrico.....	92
Tabela 10: Porcentagem em massa de lixiviação de metal, do resíduo de placas mãe, para cada etapa do processo hidrometalúrgico.....	94
Tabela 11: Parâmetros dos modelos das isotermas de adsorção calculados a partir da linearização dos modelos de <i>Langmuir</i> , <i>Freundlich</i> e <i>Temkin</i> para Cu (BP) e Fe (AAM) que foram obtidos nos testes de batelada, a 25°C, pH 0,5; 2h; 50mL de solução de purificação e 200rpm.	101
Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos para a adsorção pelas resinas dos grupos (a) BP (Cu) e (b) AAM (Fe) obtidos nos testes em bateladas (2h; pH 0,5; 200rpm; 0,5g de resina seca; 200rpm e 50mL de solução) com variação da temperatura (25, 35, 45 e 65°C).	103

Tabela 13: Porcentagem de adsorção e eluição (com NH ₄ OH) dos metais em cada coluna configurada em série, utilizando 1,5VL.h ⁻¹	106
Tabela 14: Porcentagens de extração (pH 2,0; 25°C; A/O 1/1; 15min de agitação e contato; e um estágio de contato) e reextração (utilizando H ₂ SO ₄ 2M; 25°C; 15min de contato e agitação constante; relação A/O de 1/1; e um estágio) dos metais.	118
Tabela 15: Observação da coloração da suspensão e precipitado nos estudos do primeiro estágio (STAG1).....	122
Tabela 16: Coloração da suspensão e precipitado nos estudos do segundo estágio (STAG2).....	123
Tabela 17: Coloração da suspensão e precipitado nos estudos do terceiro estágio (STAG3).....	124
Tabela 18: Coloração e pH das suspensões em diferentes tempos de agitação a quente a 70°C (CuNPs_SULF_70), 80°C (CuNPs_SULF_80) e 90°C (CuNPs_SULF_90), utilizando uma solução de sulfato como precursora.....	126
Tabela 19: Resultados caracterização química, realizada por EDX, referente a concentração de Cu ²⁺ remanescente no sobrenadante das amostras e conversão em CuNPs.....	132
Tabela 20: Comparativo entre as observações referentes às CuNPs_SULF_70, 80 e 90 que foram obtidas nas técnicas de caracterização (UV-Vis; DRX; DLS e PZ). ..	133
Tabela 21: Caracterização das nanopartículas sintetizadas a partir do licor real sem purificação (CuNPs_LIXIV) e após purificação (CuNPs_PURIF) empregando as técnicas de caracterização DRX, DLS e FEG.	137

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 Contribuições aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) ...	20
1.2 Contribuições Científicas	22
1.3 Contribuições Técnicas	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE)	24
2.2 Estruturação da Mineração Urbana: arcabouço legal e normativo	28
2.3 Resíduos de placas de circuito impresso	30
2.4 Reciclagem de metais de resíduos de placas de circuito impresso	32
2.4.1 Processamento Físico	34
2.4.2 Extração e purificação	34
2.5 Nanopartículas	37
2.2.1 Conceito e histórico	37
2.2.2 Propriedades das nanopartículas	43
2.2.3 Síntese de nanopartículas metálicas	46
2.2.4 Nanopartículas de cobre	53
2.2.5 Principais técnicas de caracterização de nanopartículas	59
2.2.6 Estudos das sínteses de nanopartículas a partir de resíduos de placas de circuito impresso	60
3 OBJETIVOS	62
4 MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1 Processamento físico e caracterização do RPCIs	65
4.2 Processamento hidrometalúrgico	68
4.2.1 Lixiviação dos metais	68
4.2.2 Purificação do licor de lixiviação dos RPCIs.....	70
4.3 Síntese de nanopartículas de cobre	82
4.3.1 Estudos exploratórios	83
4.3.2 Síntese e caracterização de nanopartículas de cobre a partir da solução de sulfato	86
4.3.3 Síntese a partir do licor de lixiviação dos RPCIs	89
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
5.1 Processamento físico e caracterização dos RPCIs	90

5.2 Processo hidrometalúrgico	94
5.2.1 Lixiviação dos metais	94
5.2.2 Purificação do licor de lixiviação dos RPCIs.....	98
5.3 Síntese de nanopartículas de cobre.....	121
5.3.1 Estudos exploratórios	122
5.3.2 Síntese e caracterização das nanopartículas de cobre obtidas a partir da solução de sulfato	125
5.3.3 Síntese a partir do licor de lixiviação dos RPCIs	133
5.4 Fluxograma final do processo.....	138
6 CONCLUSÕES.....	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143
APÊNDICE A - IMAGENS OBTIDAS POR ELÉTRONS RETRO-ESPALHADOS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PRECIPITADOS FORMADOS NOS ESTUDOS EXPLORATÓRIOS DE SÍNTESE DE CuNPs	165

1. INTRODUÇÃO

As placas de circuito impresso (PCIs) estão presentes nos equipamentos eletroeletrônicos (EEE), como nos telefones móveis, televisores, brinquedos e computadores. Essas placas podem representar cerca de 4 a 7% em massa dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) que são gerados quando estes dispositivos ou parte deles apresentam defeitos ou não possuem mais serventia para seus usuários (ATTAH-KYEI *et al.*, 2020; MIR; DHAWAN, 2022).

O volume mundial destes REEE descartados cresce cerca de 2Mt por ano. Este descarte pode representar riscos à saúde humana e ao ecossistema, quando dispostos ou reciclados de formas incorretas, como no caso dos lixões e da reciclagem informal (DE OLIVEIRA *et al.* 2021; MARRA *et al.*, 2018; FORTI *et al.*, 2020).

Além disso, existe o desperdício de materiais que poderiam ser reinseridos como matérias-primas secundárias para a produção de novos bens de consumo através da mineração urbana (MIR; DHAWAN, 2021). As PCIs possuem uma composição heterogênea que pode depender do tipo de equipamento, fabricante e ano de fabricação. Dentre seus principais constituintes, a fração metálica pode ser destacada, correspondendo até 40% em massa dessa sucata. Os principais metais que podem estar presentes nessa fração são o cobre (Cu), estanho (Sn), níquel (Ni), zinco (Zn), ferro (Fe), alumínio (Al), ouro (Au) e prata (Ag) cádmio (Cd) (AWASTHI; LI, 2017; HUYNH *et al.*, 2020).

Esses metais, assim como suas quantidades, principalmente do Cu (que pode variar até 30% em massa do resíduo), junto à necessidade pela busca de fontes para recuperação de metais a partir de materiais secundários, demonstra a relevância da reciclagem deste resíduo, permitindo a obtenção de benefícios econômicos, ambientais e sociais (MDLOVU *et al.*, 2018; SWAIN; MISHRA, 2019).

Os métodos existentes de reciclagem deste resíduo envolvem a metalurgia extrativa de minérios que pode incluir etapas de extração, purificação e recuperação de metais e podem ser realizadas através de processos, principalmente, pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. Dependendo dos metais e da pureza de interesse, esses processos são aplicados separadamente ou simultaneamente (EL-NASR *et al.*, 2020; PETTER *et al.* 2014; SETHURAJAN *et al.*, 2019).

Rotas hidrometalúrgicas permitem a extração e purificação de metais em soluções multielementares que podem ser recuperados seletivamente com menor emissão de gases, quando comparada à pirometalurgia (GUPTA, 2003; LEE; MISHRA, 2018; PRIYA; HAIT, 2017; SWAIN; MISHRA, 2019; TUNSU *et al.*, 2015).

Neste contexto, uma oportunidade para agregar valor a esse processo de reciclagem, é a síntese nanopartículas (NPs) metálicas. As nanopartículas de cobre (CuNPs), por exemplo, possuem demanda no mercado por serem utilizadas em diversas áreas, como na fotoquímica, na catálise, na eletrônica, na óptica, nos biossensores, nos sensores de gás, nos sensores eletroquímicos e em nano-fluidos (MDLOVU *et al.*, 2018; TAN; CHEONG, 2013; WEI *et al.*, 2015; YOUSEF *et al.*, 2018).

Alguns dos desafios que são observados nas rotas de produção de CuNPs com uso de licores de extração dos metais de RPCI é a presença de materiais que podem ser contaminantes, limitando a aplicação dessas NPs. Dentre eles podem ser citados metais potencialmente tóxicos, borohidreto de sódio, hidrazina e polímeros. Assim, o emprego de reagentes considerados “verdes” na síntese e a purificação deste licor de extração dos RPCI podem representar uma alternativa para a obtenção de soluções de dispersão com menores concentrações de impurezas e nanopartículas de maior qualidade ao fim do processo.

Diante disto, o presente trabalho propõe a síntese de nanopartículas de cobre a partir da reciclagem de resíduos placas mãe de computadores. Para isso, estudos exploratórios e de síntese foram realizados com a utilização de uma solução de sulfato de cobre como precursora. As melhores condições de tempo, temperatura, pH e concentração de reagentes para a produção dessas nanopartículas foram avaliadas. A sucata foi lixiviada e estudos de purificação do licor obtido, com uso de resinas de troca iônica e extração por solventes foram realizados, e o parâmetros de síntese foram aplicados no licor antes e após o processo de purificação para a produção de nanopartículas de cobre.

1.1 Contribuições aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)

Durante a 70ª Assembleia Geral das Nações Unidas (2015), objetivos para o desenvolvimento sustentável (ODS) foram estabelecidos com metas globais para serem alcançadas até 2030. O intuito dessas metas é auxiliar os países a progredirem em direção ao desenvolvimento igualitário e sustentável através da economia, meio

ambiente e inclusão social (GIGLIOTTI *et al.*, 2019; UNITED NATIONS, 2016; XAVIER; OTTONI 2021).

Os estudos apresentados ao longo deste trabalho podem contribuir para que os seguintes objetivos sejam alcançados:

- ODS nº 3 – promoção de vidas saudáveis e bem-estar para todos, em todas as idades;
- ODS nº 6 - disponibilidade de água potável e do saneamento a todos.
- ODS nº 8 - crescimento econômico inclusivo e sustentável e o trabalho digno.
- ODS nº 9 - Industrialização, inovação e infraestrutura inclusivas e sustentáveis.
- ODS nº 11 - Cidades e comunidades sustentáveis.
- ODS nº 12 - Consumo e produção responsáveis.

O objetivos citados se relacionam a recuperação de metais a partir da reciclagem de resíduos e a aplicação destes para a fabricação de novos produtos pode mitigar a liberação de materiais potencialmente perigosos e produtos químicos (como o chumbo-Pb), para o meio ambiente, contribuindo para a redução do consumo de recursos naturais primários e de resíduos destinados aos aterros sanitários e disponibilizando água potável e saneamento para a população, conforme ODS nº 3, 6 e 12 (DE OLIVEIRA, 2022).

Além disso, relacionando os ODS nº 8, 9, 11 e 12, o investimento e apoio às pesquisas e tecnologias podem gerar inovações relacionadas a economia circular, a coleta, reciclagem e reutilização de materiais secundários obtidos na mineração urbana, contribuindo para diminuição da reciclagem informal, ambientes de trabalho inseguros e impactos ambientais relacionados às cidades. Essas políticas e ações podem colaborar para a geração de empregos com condições dignas de trabalho, incentivar a inovação tecnológica e o empreendedorismo, e, ao mesmo tempo, estimular a formalização e a expansão das empresas do setor de reciclagem (UNITED NATIONS, 2016).

1.2 Contribuições Científicas

Como contribuições científicas abordadas neste trabalho, podem ser destacadas:

- O uso de uma abordagem sustentável com a utilização de um número reduzido de reagentes na síntese de nanopartículas de cobre a partir de um resíduo, empregando o ácido ascórbico que é considerado um “reagente verde” como agente redutor e estabilizante.
- O estudo da purificação do licor de cobre obtido da reciclagem de placas de circuito impresso, compreendendo a importância da solução precursora na modificação das características das nanopartículas produzidas.
- A apresentação de uma rota de reciclagem para a transformação de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos em produtos que podem agregar valor ao processo.

1.3 Contribuições Técnicas

Os resultados alcançados ilustram o potencial e a oportunidade que são oferecidos para agregar valor ao processo de reciclagem a partir do desenvolvimento de tecnologias para a produção e aplicação das nanopartículas produzidas. Assim, as principais contribuições técnicas deste estudo foram:

- O estudo dos parâmetros para purificação de um licor de lixiviação de placas de circuito impresso e definição de uma rota para obtenção de uma solução com menor número e concentração de outros metais além do cobre.
- O desenvolvimento de uma rota de síntese para a produção de nanopartículas de cobre a partir de resíduos de placas de circuito impresso.
- Utilização de sulfato de cobre como solução precursora e ácido ascórbico como agente redutor e estabilizante, fornecendo uma abordagem para a síntese das nanopartículas.

- Aplicação da rota de síntese desenvolvida para a produção das nanopartículas, utilizando o licor de lixiviação do resíduo antes e após o processo de purificação como solução precursora.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE)

Equipamentos eletroeletrônicos (EEE) são dispositivos que dependem do uso de energia para o seu funcionamento. Essa energia pode ser obtida através de corrente elétrica ou de acumuladores como pilhas e baterias (ABDI, 2013; XAVIER *et al.*, 2020).

Quando esses dispositivos ou parte deles, como seus componentes elétricos ou eletrônicos, apresentam defeitos e deixam de funcionar ou se tornam obsoletos e são descartados, esses produtos passam a ser chamados de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) que também são conhecidos como sucata eletrônica ou *e-waste* (DIAS *et al.*, 2018).

Os avanços tecnológicos, o desenvolvimento da sociedade, o crescimento econômico e as mudanças no estilo de vida das pessoas tornaram esses dispositivos eletrônicos mais acessíveis à população (BRAIBANT *et al.*, 2018; KAYA, 2016; TESFAYE *et al.*, 2017; CENCI *et al.*, 2021). Esses fatores aliados à obsolescência programada desses produtos, em que os consumidores trocam regularmente seus equipamentos, mesmo sem defeitos, contribuem para a redução da vida útil desses dispositivos e o aumento da produção, diversificação e da heterogeneidade das sucatas geradas que precisam ser tratadas ou dispostas (LEE; MISHRA, 2018; FORTI, 2019).

De acordo a *United Nations University* (UNU), a estimativa das quantidades globais geradas, em 2014, 2016 e 2019 foram, respectivamente, de 44,4; 48,2 e 53,6Mt desses REEE. As previsões de crescimento na geração dessa sucata são 74,7Mt em 2030 e 243Mt em 2050, mostrando que essa quantidade aumenta em a cada ano. Desse total produzido, em 2019, cerca de 4% representou a quantidade gerada pelo Brasil, totalizando 2,1Mt, com uma média de 10,2kg/habitante neste mesmo ano (BALDÉ *et al.*, 2022; TABELIN *et al.*, 2021; FORTI *et al.*, 2020).

O mesmo estudo relatou que a quantidade coletada ou reciclada documentada globalmente aumentou de 7,5Mt em 2014 para 9,3Mt em 2019 que, neste ano, representou 17,4% da quantidade gerada, enquanto, no Brasil, essa quantidade foi inferior a 2% do total gerado. Em 2019, a partir desses dados, observou-se que 82,6% globalmente e 98% no Brasil do resíduo produzido não foram coletados e gerenciados

de forma ambientalmente correta, evidenciando que estas atividades não acompanharam o crescimento do resíduo produzido (FORTI *et al.*, 2020; BALDÉ *et al.*, 2022).

Tabelin *et al.* (2021) listaram os dez países que mais geraram REEE no mundo em 2019, em que a China foi a maior produtora dessa sucata com mais de 10Mt; seguida pelos Estados Unidos (EUA) com 6,9Mt; Índia 3,2Mt; Japão 2,6Mt e o Brasil 2,1Mt. Algumas razões que podem aumentar a quantidade dessa sucata que não é gerenciada de forma correta são (BALDÉ *et al.*, 2022):

- o crescente volume de resíduo gerado e a heterogeneidade na sua composição que dificulta a aplicação de tecnologias para sua reciclagem ou destinação correta;
- a ausência de fiscalização e uma legislação específica sobre o REEE em todos os países do mundo, englobando todos os tipos desse resíduo;
- as limitações da infraestrutura de gestão, por exemplo capacidades organizacionais, financeiras ou técnicas necessárias ainda não desenvolvidas ou não existentes;
- a concorrência entre setores formais e informais de reciclagem, pois esta sucata pode não ser totalmente reciclada ou registrada no setor informal;
- questões legais e ilegais de importação e exportação, pois esse tipo de sucata pode não ser declarada ou, ainda, declarada de forma incorreta, como outros produtos eletroeletrônicos, como novos, usados, bens domésticos ou pessoais, e não como REEE;
- e a mistura deste material com outros fluxos de resíduos.

Nessa sucata podem ser encontrados materiais plásticos, cerâmicos, compósitos e metálicos, como prata (Ag), ouro (Au), chumbo (Pb), cobre (Cu) e elementos terras raras (ETRs) (MIR; DHAWAN, 2021; CENCI *et al.*, 2021; XAVIER; OTTONI, 2019). Assim, a gestão, coleta, descarte ou tratamento inadequados desses materiais podem representar riscos ambientais, como a poluição do solo, da água e do ar; à saúde humana, causando doenças, como câncer, infertilidade e distúrbios neurológicos pela contaminação com metais; e problemas socioeconômicos

relacionados à reciclagem informal e ao trabalho infantil (AHIRWAR; TRIPATHI, 2021; FORTI *et al.*, 2020; FRIEDLANDER *et al.*, 2019; ZENG *et al.*, 2020).

Além disso, essa composição dos REEE, como a sua fração metálica, exibe uma importância econômica dentro da Mineração Urbana como um dos instrumentos da economia circular (Figura 1) (MARRA *et al.*, 2018; XAVIER, 2019).

Como exemplo do valor que pode ser agregado ao processo de recuperação destes resíduos, em 2016, mundialmente, o valor potencial estimado das matérias-primas contidas nesses REEE foi cerca de US\$50 bilhões (BALDÉ *et al.*, 2017) e US\$57 bilhões em 2019 (FORTI *et al.*, 2020). Isso demonstra a importância da utilização destes resíduos como matéria-prima secundária para a complementação da produção obtida com a mineração tradicional (GIESE *et al.*, 2021).



Figura 1: Principais etapas da Economia Circular relacionadas ao REEE (Adaptado de GIESE *et al.*, 2021; FORTI *et al.*, 2020).

A Figura 1 retrata o fluxo entre diferentes setores/etapas que fazem parte da cadeia da gestão dos REEE, dentre eles o de matérias-primas, transporte, produção, comercialização, consumo, descarte, coleta, triagem, desmontagem, processamento

e tratamento. Esse fluxo precisa ocorrer em um sistema contínuo de melhoria dos processos com a integração e estruturação das atividades para que eles sejam coordenadas buscando a otimização dessa cadeia (XAVIER *et al.*, 2023).

A Mineração Urbana compreende diferentes tecnologias, como atividades de extração e processamento de materiais residuais, produtos e demais fontes antropogênicas; para a recuperação de materiais secundários e a reinserção deles em cadeias produtivas. Enquanto a Economia Circular pode ser entendida como “um modelo de negócios não linear”, cujos objetivos são a reutilização e reparação de produtos, utilizando matérias-primas secundárias em ciclos de produção (XAVIER, 2021; XAVIER, 2019).

Diante disso, os REEE podem ser utilizados como fonte de recuperação de metais para a fabricação de novos itens, minimizando impactos relacionados à sua disposição final ou reciclagem informal e necessidade de materiais não renováveis (DE OLIVEIRA, 2022).

De acordo com Xavier *et al.* (2020) e Xavier *et al.* (2023), no Brasil, como os principais desafios e oportunidades do setor de reciclagem, podem ser citados:

- as dimensões do território brasileiro (com mais de 8.510.000km²) que é considerado extenso para a Logística Reversa dos produtos;
- a ausência ou inconsistência de dados para a rastreabilidade dos resíduos gerados, coletados e destinados em todo o país;
- o índice de retenção desses produtos nas residências sem destinação à Logística Reversa;
- as tecnologias de reciclagem, que ainda estão em desenvolvimento e pesquisa no país;
- a reciclagem informal destes resíduos;
- e ao Sistema de Logística Reversa (SLR) que está em fase de implementação no país.

Em que esse sistema compreende operações logísticas para coleta e retorno dos resíduos sólidos às empresas, para o seu reaproveitamento na Economia Circular, em ciclos produtivos, ou ter alguma destinação final ambientalmente adequada (XAVIER *et al.*, 2021).

2.2 Estruturação da Mineração Urbana: arcabouço legal e normativo

Para essa destinação ambientalmente adequada desses REEE, mitigação da reciclagem informal e de riscos ao meio ambiente e a saúde pela disposição incorreta desses resíduos, e, conseqüentemente, para o possível aumento da vida útil de aterros sanitários e o reaproveitamento de materiais e matérias-primas secundárias, além de outros benefícios, as políticas/diretrizes sobre REEE vêm sendo criadas ou implementadas tornando-se cada vez mais restritivas (XAVIER *et al.*, 2021; SILVAS, 2014).

Segundo Xavier e Ottoni (2021), o movimento inicial que apresentou requisitos para a gestão de REEE globalmente foi a Convenção da Basileia (de 1989). Esse tratado internacional estabeleceu diretrizes relacionadas ao gerenciamento da movimentação de resíduos entre países, para evitar ou minimizar efeitos da exportação de materiais potencialmente tóxicos de países desenvolvidos para países em desenvolvimento. O Brasil aderiu a esse tratado em 1992.

Apesar de diferenças, como a extensão territorial, desenvolvimento econômico e regulamentação entre os países, diretivas internacionais têm contribuído para a definição de conceitos e orientações sobre a gestão desse tipo de resíduo no Brasil. Diante disso, podem ser citadas as diretivas europeias WEEE 2002/96/CE (*Waste Electrical and Electronic Equipment*) e a RoHS 2002/95/CE (*Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances*) que estão em vigor desde 2006 (XAVIER *et al.*, 2023).

A Diretiva WEEE estabelece que produtores, distribuidores e importadores de produtos eletroeletrônicos são responsáveis pelo ciclo de vida de seus produtos, incluindo custos de coleta, transporte, tratamento e reciclagem. Essa Diretiva incentiva a reciclagem desses materiais através da proibição da sua disposição inadequada. Enquanto, a Diretiva RoHS limita as concentrações máximas utilizadas na fabricação de eletrônicos de 100ppm Cd, e 1000ppm para mercúrio (Hg), Pb, cromo hexavalente (Cr(VI)), bifenilas polibromadas (PBBs) e éteres difenil-polibromados (PBDEs) (CALDAS, 2017; MENDES *et al.*, 2018).

No Brasil, o instrumento regulamentador que originou a estruturação da gestão desses REEE foi a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). A PNRS é regida pela Lei nº 12.305 de 2010 e estabelece responsabilidades dentro da SLR de acordo com o conceito de responsabilidade compartilhada (XAVIER; OTTONI, 2021).

Nesse contexto, o Decreto nº10.240 de 2020 regulamenta o “Acordo Setorial de Eletroeletrônicos” (2019) e prevê a implementação do SLR com metas crescentes de coleta e destinação dos REEE, em que, até 2025, deve alcançar 17% do volume colocado no mercado (VCM) de EEE em 2018 (estimado em 1.788.760t de EEE) no país (XAVIER *et al.*, 2023; XAVIER; OTTONI, 2021).

Xavier *et al.* (2023) destaca também a norma técnica da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT/NBR) 10.004/2004, que classifica os resíduos sólidos com relação aos seus riscos que eles podem oferecer ao meio ambiente e à saúde da população. Essa norma ainda não possui uma classificação específica para os REEE, mas será revisada em 2023 para inserção dessas sucatas em seu texto.

O mesmo estudo também cita como referências a NBR 15.833/2018, que dispõe diretrizes para a gestão de refrigeradores pós-consumo; a NBR 16.156/2013 que trata sobre manufatura reversa de equipamentos eletroeletrônicos; e a NBR IEC 63.000/2019, que especifica a documentação técnica que deve ser compilada pelos fabricantes dos produtos elétricos e eletrônicos para declarar a conformidade com as restrições de substâncias, sob diversos regulamentos mundiais de restrições.

Ainda como legislações que colaboram para as ações da Mineração Urbana podem ser citadas a Resolução CONAMA nº 401/2008, a Lei Estadual (SP) 13.576/2009 e a Lei 6.938/81 (Política Nacional do Meio Ambiente) (CALDAS, 2017; MENDES *et al.*, 2018).

A Resolução CONAMA nº 401 tem como objetivo estabelecer limites máximos de metais como o Pb e o cádmio (Cd) em pilhas e baterias de pilhas elétricas zinco-manganês e alcalino-manganês, das baterias chumbo-ácido e das baterias níquel-cádmio e óxido de mercúrio (CONAMA, 2008). Enquanto a Lei Estadual (SP) estabelece que os equipamentos eletroeletrônicos ou seus componentes devem indicar na embalagem orientações para descarte adequado e institui procedimentos para reciclagem, gerenciamento e destinação final do resíduo gerado (SÃO PAULO, 2009). E a Política Nacional do Meio Ambiente busca o desenvolvimento da economia junto à proteção e preservação da saúde humana e do meio ambiente (BRASIL, 1981).

Apesar de não possuir uma regulamentação específica para as atividades da Mineração Urbana, essas diretrizes internacionais, decretos e normas têm sido instrumentos para o direcionamento e estruturação dessas atividades no Brasil (XAVIER *et al.*, 2023).

2.3 Resíduos de placas de circuito impresso

As PCIs são plataformas sobre as quais os componentes eletrônicos, incluindo capacitores, resistores, diodos, transistores e componentes magnéticos, são montados e os circuitos elétricos interligados (ATTAH-KYEI *et al.*, 2020; CUCCHIELLA *et al.*, 2015; KAYA, 2016; MIR; DHAWAN, 2021; RAELE *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018).

Sua estrutura é constituída por um substrato não condutor, que é um laminado composto de resina epóxi reforçada com fibra de vidro, os circuitos impressos condutores (de Cu) e os componentes elétricos e eletrônicos que são ligados ao substrato (GHOSH *et al.*, 2015; MORAES, 2011).

A reciclagem de metais a partir dos RPCIs é considerada um desafio devido a composição dessa sucata que é considerada complexa e heterogênea, por sofrer alteração de acordo com o tipo, modelo e ano de fabricação do dispositivo de origem (HAMERSKI *et al.*, 2019; GURUNG *et al.*, 2013; PRIYA; HAIT, 2017; CUI; ANDERSON, 2016).

Essas placas podem ser compostas por 30% em massa de materiais poliméricos (poliolefinas, poliésteres e policarbonatos, por exemplo); 30% de óxidos refratários (como sílica, alumina e óxidos de terras raras) e 40% de metais, tais como o cobre (Cu), alumínio (Al), ferro (Fe), zinco (Zn), níquel (Ni), estanho (Sn), prata (Ag) e ouro (Au) (AWASTHI; LI, 2017; CALDAS, 2017; HUBAU *et al.*, 2020; KRISHNA *et al.*, 2021; SETHURAJAN *et al.*, 2019).

Além dos materiais que apresentam potencial econômico, outros elementos que são considerados potencialmente tóxicos, incluindo Hg, Cd, Pb e retardadores de chama bromados (BFRs) também podem ser encontrados na sua composição, justificando também o potencial de reciclagem do resíduo dessas placas (AHIRWAR; TRIPATHI, 2021; HAMERSKI *et al.*, 2019).

A Tabela 1 que foi adaptada de Espinosa *et al.* (2022) apresenta os valores (em US\$.t⁻¹ de metal) dos principais metais constituintes dos RPCIs, correlacionando estes valores a diferentes estudos sobre a composição desta sucata, supondo que em 1t de sucata dos metais avaliados poderiam ser recuperados.

Tabela 1: Principais metais contidos em diferentes tipos de RPCIs e estimativa do seu valor agregado por tonelada de resíduo (Adaptado de ESPINOSA *et al.*, 2022).

Tipo de placa (RPCI)	Metais (t metal/t RPCI)							US\$/t RPCI	Referências
	Ag ^a	Au ^a	Al ^b	Cu ^b	Ni ^b	Sn ^b	Zn ^b		
US\$/t de metal	678.862,03	58.501.413,72	2.208,00	7.887,00	18.280,00	23.965,00	2.472,50		
Mãe	0,45	0,02	26,60	196,50	2,70	19,90	25,50	3.673.352,74	(DE ANDRADE <i>et al.</i> , 2021)
Memória	0,53	0,69	14,03	138,30	3,20	17,00	0,43	42.314.486,86	(DE ANDRADE <i>et al.</i> , 2021)
Celular	*	2,00	15,00	170,00	30,00	*	8,00	118.944.917,44	(JEON <i>et al.</i> , 2019)
DVD	*	*	101,00	178,00	3,60	25,70	19,90	2.357.805,25	(KUMAR <i>et al.</i> , 2015)
Aspirador de pó	*	*	32,60	70,80	2,60	27,50	55,40	1.473.922,40	(KUMAR <i>et al.</i> , 2015)
Impressora	3,10	0,04	37,30	325,00	3,40	9,60	6,40	7.398.202,24	(SILVAS <i>et al.</i> , 2015)
Computador	0,70	0,13	40,11	191,87	1,65	6,89	8,40	9.900.994,07	(BEHNAMFARD <i>et al.</i> , 2013)
Celular	2,10	*	2,60	344,90	26,30	33,90	59,20	5.591.126,86	(YAMANE <i>et al.</i> , 2011)
Notebook	0,03	0,50	57,00	201,90	4,30	88,30	44,80	33.292.080,07	(YAMANE <i>et al.</i> , 2011)
Memória	0,03	0,06	13,20	275,00	4,00	34,30	28,60	6.691.638,84	(GUO <i>et al.</i> , 2011)
Celular	0,50	0,90	6,10	378,10	25,40	25,50	18,20	57.106.665,86	(KASPER <i>et al.</i> , 2011)

* Não apresentado no estudo.

^aLondon Bullion Market Association (LBMA, 2023) 09/10/2023; ^bLondon Metal Exchange (LME, 2023) 09/10/2023.

Pode-se observar (Tabela 1) a heterogeneidade da fração metálica do resíduo e que dependendo do tipo e ano de fabricação da PCI, os valores recuperados podem chegar a pelo menos cerca de US\$1.470.000,00.t⁻¹ de RPCI. Esses resultados demonstram a relevância da realização de estudos sobre rotas de recuperação de materiais a partir de sucatas tecnológicas no que diz respeito às questões econômicas e ambientais.

Dentre os metais presentes no RPCI, o Cu é o metal com maior porcentagem em massa desse tipo de sucata, apresentando teores de até 30% (HAMERSKI *et al.*, 2019). Em 2023, o Cu foi considerado uma matéria-prima estratégica e crítica pela Comissão Europeia devido à sua importância para aplicações elétricas (EUROPEAN COMMISSION, 2023).

Diante disso, diversos trabalhos já destacam a relevância assim como rotas para a reciclagem deste material, devido à preocupação com o esgotamento das reservas minerais e a necessidade pela busca de fontes para recuperação secundária de materiais (AWASTHI; LI, 2017; HUYNH *et al.*, 2020; IPEA, 2022; MDLOVU *et al.*, 2018).

2.4 Reciclagem de metais de resíduos de placas de circuito impresso

Xavier *et al.* (2023) relatou as principais empresas no Brasil relacionadas ao sistema de reciclagem e recuperação de valor no setor de gestão de resíduos eletroeletrônicos, destacando a *Sintronics*, a *Tramppo* e a *Umicore*. Segundo Xavier *et al.* (2023), ambas empresas realizam etapas de desmantelamento, segregação ou separação de materiais, trituração e recuperação de materiais secundários.

A *Sintronics* é uma empresa localizada em Sorocaba, São Paulo, possui uma linha de desmontagem de REEE, realiza a separação do cobre dos cabos e reciclagem do material plástico do resíduo, como os de cartuchos e toners de impressora para a produção de cabos para caixas de impressoras novas, madeira plástica ecológica e outras resinas que são transformadas em novas peças (SOUZA, 2019).

A *Tramppo* localiza-se também em São Paulo, na região de Osasco, e realiza o processamento de lâmpadas e a separação de todos os componentes da lâmpada,

como vidro, terminais de alumínio e eletrônico e pó fosfórico que são encaminhados como matéria prima para outras cadeias industriais (TRAMPPO, 2023).

Nas instalações de Americana, Guarulhos, Joinville e Manaus, a *Umicore* fabrica catalisadores automotivos, desenvolve produtos e processos para galvanoplastia e se dedica à recuperação, reciclagem e refino de metais. A Empresa, no Brasil, tem como objetivo o recebimento, processamento, quantificação de metais e exportação dos REEE para refino na Bélgica que é uma referencia com relação à reciclagem deste tipo de sucata, dentre eles baterias de íons de lítio e RPCIs (XAVIER *et al.*, 2023).

A Figura 2 apresenta um fluxograma geral para a reciclagem de metais a partir de RPCI. Esses processos podem ser combinados ou alterados, dependendo dos os equipamentos, tecnologias e materiais disponíveis, os metais e a pureza de interesse e tipo de RPCI utilizado (ESPINOSA *et al.*, 2022; TABELIN *et al.*, 2021; XAVIER *et al.*, 2023).

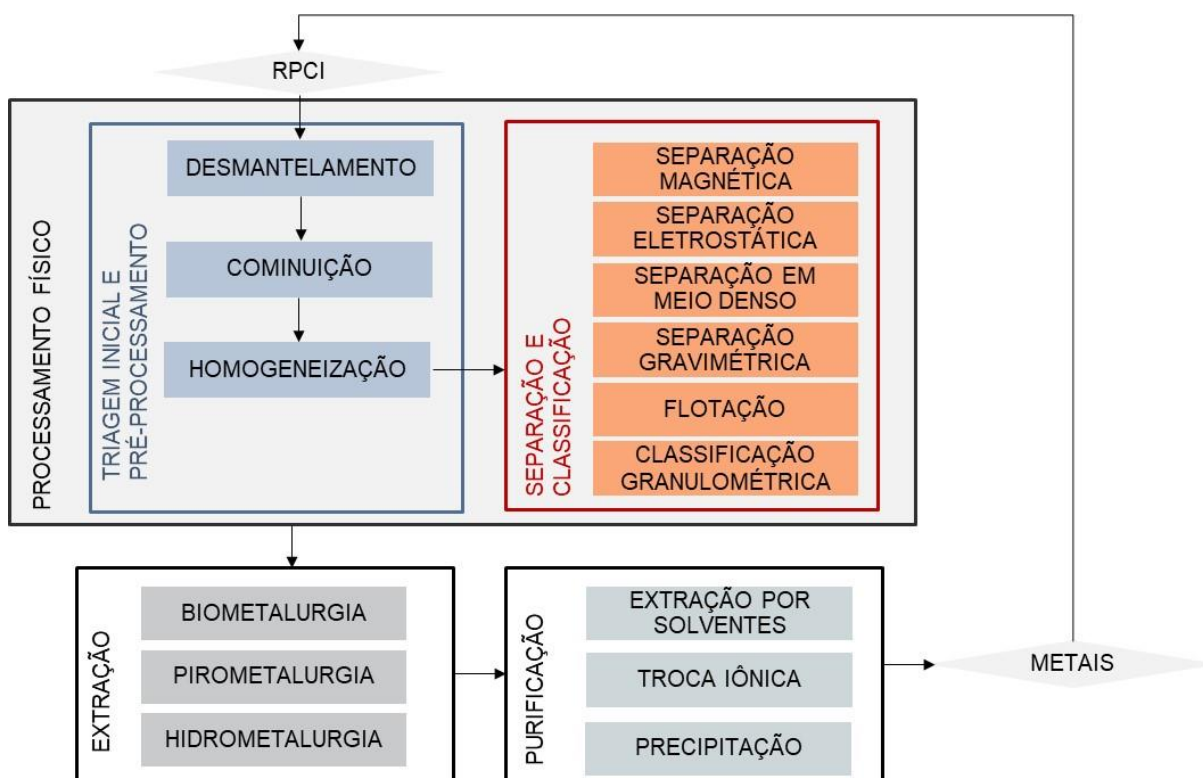


Figura 2: Rota geral para a recuperação de metais de RPCI (Adaptado de XAVIER *et al.*, 2023 e ROCCHETTI *et al.*, 2018).

2.4.1 Processamento Físico

O processamento físico ou mecânico é aplicado no estágio inicial da cadeia de reciclagem de metais no RPCI. Esse processo é utilizado quando é necessário liberar e separar os componentes metálicos, expondo o material para estágios subsequentes da reciclagem. Portanto, essa etapa envolve o processamento e a concentração dos materiais, por meio da redução de tamanho e da separação das partículas (ESPINOSA; *et al.* 2022).

Esse processamento pode compreender as atividades de triagem e pré-processamento com desmantelamento, cominuição e homogeneização da sucata; e separação e/ou classificação do material, incluindo a separação magnética, eletrostática, em meio denso, gravimétrica, flotação e separação granulométrica (KUMAR *et al.*, 2017; VEIT *et al.*, 2014; ZHANG; XU, 2016).

O desmantelamento é realizado para a remoção de partes que contém materiais potencialmente tóxicos e que podem interferir nas próximas etapas da reciclagem, como o Hg contido nos capacitores (XAVIER, *et al.* 2023; KUMAR *et al.*, 2021; CUI; ANDERSON, 2016).

De acordo com Kumar *et al.* (2021), a cominuição consiste na redução das dimensões e liberação dos metais que podem estar encapsulados por materiais plásticos e cerâmicos para que eles possam ser submetidos às próximas etapas do processo de reciclagem. O material pode ser cominuído com o uso de diferentes equipamentos e técnicas, como trituradores, moinhos de martelo, fragmentação de alta tensão (>90kV), moinhos de facas e/ou por crio triagem.

Após o processamento físico, a fração resultante é encaminhada para a extração e purificação dos metais que podem incluir processos biohidrometalúrgicos, pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos, ou híbridos (AWASTHI; LI, 2017; MARRA *et al.*, 2018; ROCCHETTI *et al.*, 2018).

2.4.2 Extração e purificação

Na biohidrometalurgia, os metais são transferidos para a fase líquida através da ajuda de microorganismos no processo de biolixiviação (LI *et al.*, 2015; MARRA *et al.*, 2018; PRIYA; HAIT, 2017).

Nos processos pirometalúrgicos, o aumento da temperatura (500 a 1600°C) é utilizado para obtenção de uma fase metálica e outra contendo escória, degradando termicamente os polímeros (XAVIER; OTTONI, 2021; WANG *et al.*, 2017; ZHOU; QIU, 2010).

Enquanto na hidrometalurgia, a extração dos metais é realizada através da lixiviação química em meio aquoso, em que podem ser empregadas soluções ácidas inorgânicas, incluindo soluções de H₂SO₄, HNO₃ e HCl; alcalinas, como a solução de NaOH, NH₃ e Na₂CO₃; salinas (de CuCl₂, por exemplo) ou ácidos orgânicos como o cítrico e ascórbico (GUPTA; MUKHERJEE, 1990; SWAIN; MISHRA, 2019).

O uso de H₂SO₄ associado ao H₂O₂ é reportado pela literatura com obtenções de porcentagens de lixiviação do cobre acima de 90% (AWASTHI; LI, 2017). Uma lixiviação anterior, sem o H₂O₂, pode ser empregada como uma alternativa à etapa de separação magnética para extração ou separação do Fe e posterior processamento hidrometalúrgico de outros metais, como o Cu (CALDAS *et al.*, 2021; MARTINS *et al.*, 2021). Visto que a separação física pode causar perdas metálicas de 10 a 35% que podem ser justificadas pela liberação insuficiente de metais dos plásticos mesmo nas frações abaixo de 75 µm (BIRLOAGA *et al.*, 2013; OGUNNIYI *et al.*, 2009; TUNCUK *et al.*, 2012).

Como vantagens que podem ser citadas do processamento hidrometalúrgico em relação ao pirometalúrgico, são a possibilidade da recuperação seletiva de diferentes metais, mesmo em concentrações consideradas baixas (ppm), presentes em uma solução multielementar, a possível redução da emissão de gases e menor energia do que a fusão de metais em fornos (GUPTA, 2003; LEE; MISHRA, 2018; TUNSU *et al.*, 2015).

Os métodos mais utilizados nas indústrias para extração dos metais desses resíduos, como na *Umicore*, *LS-Nikko* e *BlueOak Resources*, são os pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos associados, que são chamadas rotas híbridas. O processo pirometalúrgico é aplicado inicialmente. Apesar disso, um processo hidrometalúrgico é necessário em seguida para a purificação do licor resultante e recuperação dos metais (MESKERS *et al.*, 2009; TABELIN *et al.*, 2021).

Essas etapas de purificação e recuperação podem incluir técnicas de extração por solventes e resina de troca iônica (GUPTA, 2003; LEE; MISHRA, 2018; PRIYA; HAIT, 2017; SWAIN; MISHRA, 2019; TUNSU *et al.*, 2015).

A extração por solventes ou extração líquido-líquido pode ser usada para separar e/ou purificar seletivamente os metais contidos na solução após o processo de lixiviação (SOUZA *et al.*, 2019; SWAIN; MISHRA, 2019).

Neste procedimento, duas fases imiscíveis, que são o licor de lixiviação (fase aquosa) e a solução de extração (fase orgânica), são colocadas em contato e agitação. Durante o contato destas fases, de acordo com as condições de pH, temperatura, pressão e relação volumétrica entre fases, o metal pode ser transferido da fase aquosa para a fase orgânica. A fase orgânica, posteriormente, pode ser colocada em contato com uma solução e os metais reextraídos para ela, possibilitando a obtenção de uma solução purificada com o metal de interesse (JIMÉNEZ CORREA *et al.*, 2018; PEREZ *et al.*, 2019; RYDBERG, 1992).

Estudos relataram o uso de extratantes como LIX (LIX 84, LIX984N e LIX84IC) e Acorga (M5640 e P50) para extração de Cu de lixiviações ácidas de RPCIs com uma taxa alcançada maior que 90% (KENTISH; STEVENS, 2001; LI *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019).

Adsorventes sólidos podem ser utilizados na troca iônica, como exemplo, podem ser citadas resinas dos grupos hidroxipropilpicolilamina, bis-picolilamina e iminodiacetato (GONÇALVES *et al.*, 2023; KENTISH; STEVENS, 2001). Esses adsorventes podem ser encontrados em vários formatos e estruturas que determinam suas propriedades e são classificados de acordo com sua origem (natural ou mineral, como zeólitas; e sintético ou polimérico, como resinas); grupo funcional; morfologia (grânulos, fibras e membranas) e função/mecanismo de separação (resinas e membranas) (FREE, 2013; LUQMAN, 2012).

Essas resinas sintéticas podem ser classificadas de acordo com a natureza do seu grupo funcional, como resinas catiônicas (realizam troca iônica entre cátions), resinas aniônicas (realizam troca iônica entre ânions) e resinas quelantes (FREE, 2013; ZAGORODNI, 2007).

Nas resinas quelantes, complexos são formados a partir da interação eletrostática entre o íon metálico e o grupo funcional da resina. Esses grupos funcionais determinam a seletividade dessas resinas e os mais comuns são compostos por átomos como nitrogênio, enxofre e oxigênio (LUQMAN, 2012; ZAGORODNI, 2007).

O processo de purificação da solução contendo o metal ocorre através da inserção da resina sólida em colunas verticais ou leitos, por onde a solução a ser

purificada flui ao longo do leito. Esta resina adsorve íons metálicos e são carregadas, em seguida, uma solução de eluição é inserida e separa os íons metálicos da resina que pode ser recuperada (HAVLIK, 2008; PEREZ *et al.*, 2018).

Uma vantagem da utilização da extração por solvente em relação ao uso de resinas de troca iônica é a possibilidade da sua utilização para purificação de soluções que contém uma alta faixa de concentração do metal a ser purificado que pode ser considerada entre 0,6 a 600g.L⁻¹ (KENTISH; STEVENS, 2001). A escolha da técnica a ser utilizada dependerá da tecnologia disponível, das condições do processo e dos requisitos econômicos (DĄBROWSKI *et al.*, 2004).

Após a purificação do licor contendo os metais, é possível atribuir valor econômico ao processo de reciclagem desses resíduos, reutilizando-os para a fabricação de outros produtos com alto valor agregado como, por exemplo, na síntese de nanopartículas metálicas.

2.5 Nanopartículas

2.2.1 Conceito e histórico

O prefixo “nano” reporta-se a uma dimensão física (nanômetro-nm) que no Sistema Internacional de Unidades (SI) representa um bilionésimo do metro (10⁻⁹m). Assim, NPs podem ser definidas como partículas que possuem, em pelo menos uma direção, dimensões de 1 a 100nm (GEONMONOND *et al.*, 2018; SUDHA *et al.*, 2018).

A Figura 3 mostra uma comparação de escala entre as dimensões de objetos e organismos presentes no cotidiano.

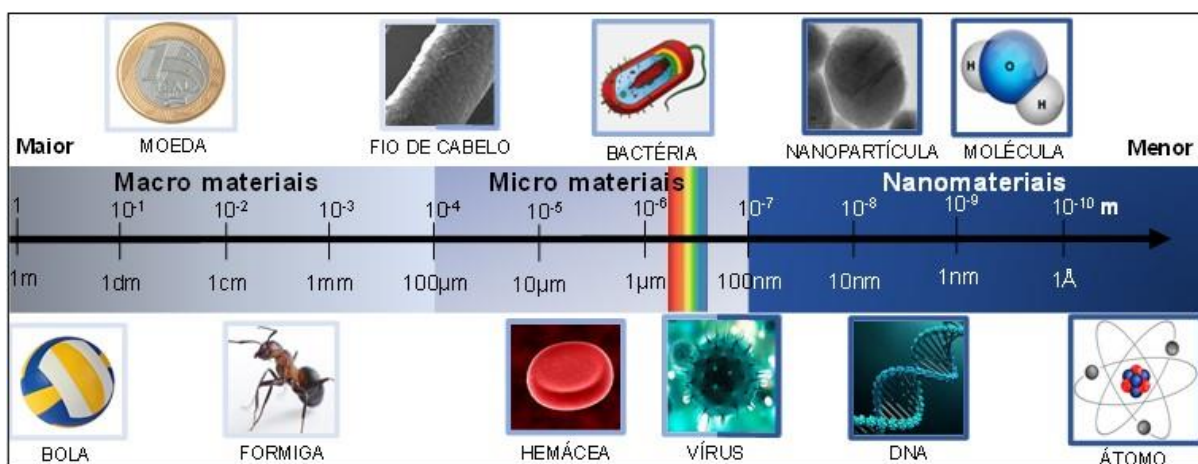


Figura 3: Escala nanométrica em comparação a dimensões de objetos e organismos presentes no cotidiano (Adaptado de BAYDA *et al.*, 2020; TOMA, 2016; BLOEMEN, 2015; WARD, 2014).

De acordo com a Figura 3, um fio de cabelo humano tem cerca de 60.000nm (ou 60µm) de espessura e a dupla hélice do ácido desoxirribonucleico (DNA) tem raio de 1nm (BAYDA *et al.*, 2020; NISKA *et al.*, 2018).

Assim, é possível observar que, apesar de não ser visível aos olhos humanos sem a utilização de equipamentos específicos como microscópios, formas moleculares mais organizadas (como os vírus), as unidades constituintes da vida (tais como átomos, moléculas, DNA e enzimas), que estão presentes em nosso corpo e também ao nosso redor, são encontradas em dimensões nanométricas. Por isso, pesquisas e trabalhos relacionados à esta escala tem se tornado cada vez mais importantes. A síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas tem atraído atenção a partir dos avanços referentes a possibilidade de conjugar sistemas químicos ligados à sua superfície (ou funcionalização que trabalha as suas propriedades) e a sua observação e monitoramento individuais (SALEH, 2020; TOMA, 2016).

O estudo, projeto, construção e controle de sistemas compostos por materiais com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica é definido como nanociência e a sua aplicação tecnológica é conhecida como nanotecnologia que explora o *design* e a síntese (produção), caracterização e emprego destes materiais, assim como o controle do seu tamanho e a forma (JEEVANANDAM *et al.*, 2018; RAFIQUE *et al.*, 2020).

A *National Nanotechnology Initiative* (NNI) é uma iniciativa de pesquisa e desenvolvimento do Governo dos Estados Unidos e foi criada em 2000, compreendendo cerca de vinte Centros de Pesquisa que estudam a nanotecnologia e são financiados pelo Governo (SAELI, 2011). A presença de duas condições na nanotecnologia é fundamental, a primeira relaciona-se ao uso e controle da forma de estruturas em escala nanométrica. A segunda conjuga a escala à novidade tecnológica, em que a nanotecnologia emprega materiais nanométricos aproveitando as propriedades que lhe são atribuídas devido às suas dimensões reduzidas (BAYDA *et al.*, 2020; HORIKOSHI; SERPONE, 2013; NNI, 2021a).

Banerjee (2020); Bayda *et al.* (2020); Sudha *et al.* (2018) e Horikoshi e Serpone (2013) relataram a ordem cronológica do desenvolvimento, desde as primeiras ideias de *Feynman* até a era atual, narrando os diversos acontecimentos, aplicações e estudos que marcaram o contexto histórico da nanotecnologia. Os principais marcos (até o ano 2000) são apresentados na Figura 4.

A partir dos eventos citados na Figura 4, pode-se observar que a nanotecnologia partiu de diversos fenômenos (como os ópticos), que já eram empregados, porém não estudados e conceituados, e do estabelecimento de teorias para descrever estes efeitos físicos, se desenvolvendo após o estudo e criação dos instrumentos analíticos (HORIKOSHI; SERPONE, 2013). Dentre estes instrumentos de observação de partículas podem ser citadas as técnicas de microscopia de tunelamento de varredura (STM), em 1981, e a microscopia eletrônica de transmissão (MET), em 1931, que possibilitaram a obtenção de imagens de átomos individuais em superfícies "planas" e a microscopia de força atômica (AFM) inventada em 1986 (BAIG *et al.*, 2021).

Em 1959, durante a palestra "*There's plenty of room at the bottom*" de *Richard Feynman* (que hoje é considerado o "pai da nanotecnologia"), que ocorreu na Califórnia, na *American Physical Society*, no *Institute of Technology (CalTech)*, pela primeira vez, a possibilidade da manipulação, exploração e controle de materiais nestas dimensões foi apresentada. *Feynman* propôs que a manipulação de átomos e moléculas individuais, criando novas estruturas e materiais, seria possível (BAYDA *et al.*, 2020; CADIOLI; SALLA, 2015; NISKA *et al.*, 2018).

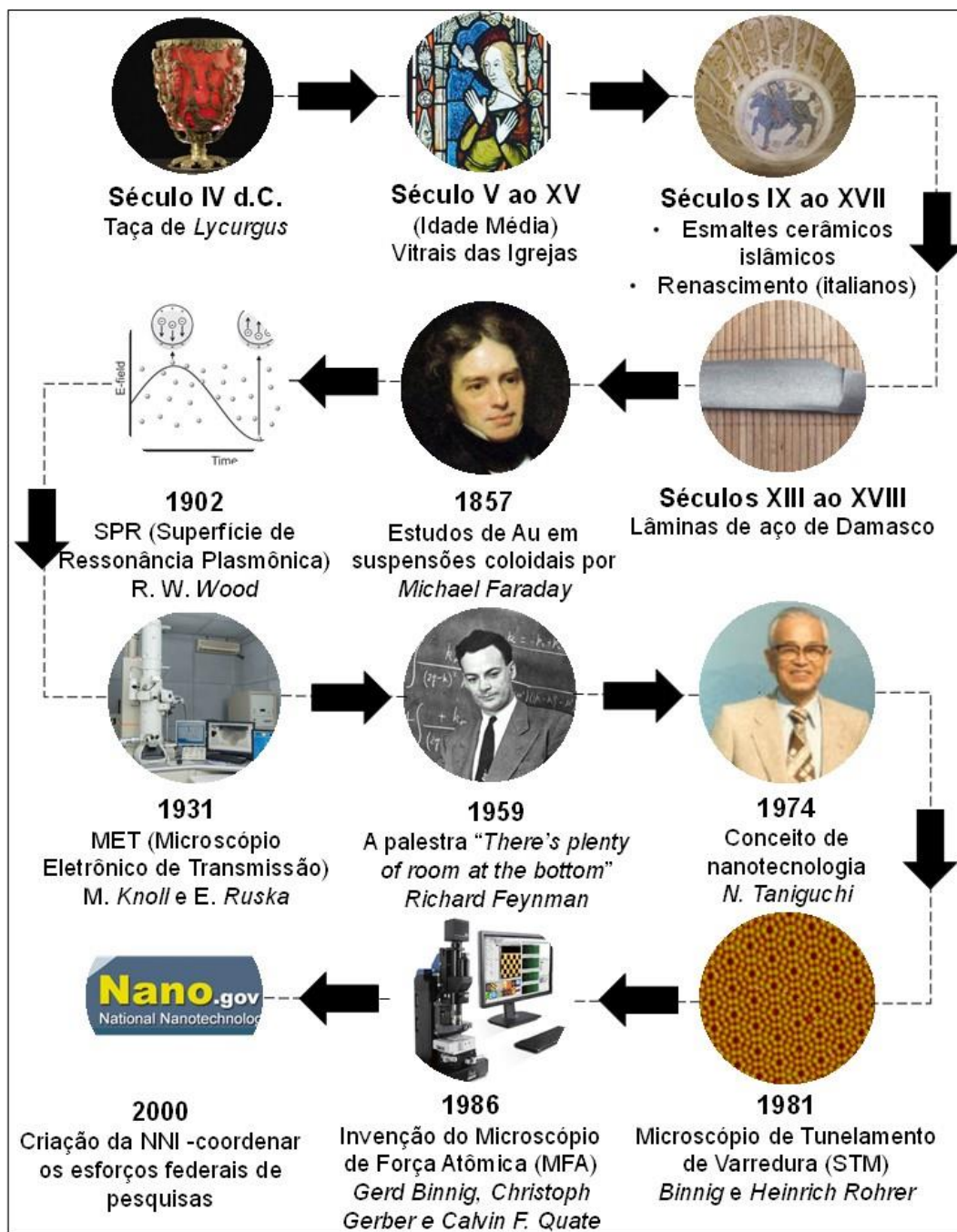


Figura 4: Apresentação dos principais acontecimentos, aplicações e estudos marcaram o contexto histórico da nanotecnologia até o ano de 2000 (Adaptado de BAYDA *et al.*, 2020; NISKA *et al.*, 2018).

O conceito de nanotecnologia foi apresentado e não criado por *Feynman*, visto que, apesar do termo ainda não ter sido definido e a sua natureza não ser conhecida, os nanomateriais já eram empregados anteriormente a 1959 (RAFIQUE *et al.*, 2020). No século V a.C., na época de *Demócrito*, os pensadores já debatiam sobre a constituição da matéria, se ela seria contínua e infinitamente divisível em pedaços

menores, ou composta de partículas pequenas, indivisíveis e indestrutíveis, o que hoje é chamado de átomos (BAYDA *et al.*, 2020).

A síntese de nanopartículas metálicas através de métodos químicos e com a aplicação em vidros por egípcios e mesopotâmicos já acontecia nos séculos XIII e XIV a.C. No século IV d.C., elas também eram aplicadas em vidros e cerâmicas, como exemplo o cálice ou taça do Rei *Lycurgus* (Figura 5) da Trácia (localizada na região do sudeste da Europa) pode ser citada. Essa taça está exposta no Museu Britânico em Londres na Inglaterra e é conhecida por sua composição de vidro com aspecto dicróico (duas cores) que muda de coloração de acordo com o ângulo de observação e iluminação a que é submetido. A coloração verde, que é vista quando a iluminação é realizada por fora da taça, é atribuída à reflexão da luz por dispersões coloidais de nanopartículas de Ag (AgNPs); e vermelho, com a iluminação no interior da taça, que são das nanopartículas de Au (AuNPs), como resultado da transmissão de luz (BANERJEE, 2020; JEEVANANDAM *et al.*, 2018; TOMA, 2016).



Figura 5: Taça do Rei *Lycurgus* que é composta por vidro com aspecto dicróico causado pela presença de nanopartículas de Au (a) com a cor verde, se vista na iluminação frontal (reflexão); e de Ag (b) e (c) cor vermelha ao ser iluminada verticalmente (transmissão) (Adaptado de MUSEU BRITÂNICO, 2021).

Existem também registros da utilização de nanopartículas de Ag e Au para a fabricação de vidro para vitrais (Figura 6) com efeitos semelhantes nas janelas de igrejas do final da Idade Média (do século V ao XV), o uso de AgNPs e CuNPs nos esmaltes cerâmicos islâmicos durante os séculos IX ao XVII, o emprego de nanopartículas em cerâmicas durante o Renascimento (no século XVI) pelos italianos e a da produção de lâminas de aço de Damasco, através de técnicas otomanas com a aplicação de nanofios de cementita encapsuladas por nanotubos de carbono para aumento da resistência e flexibilidade nos séculos XIII a XVIII (BAYDA *et al.*, 2020; NISKA *et al.*, 2018; SAELI, 2011).

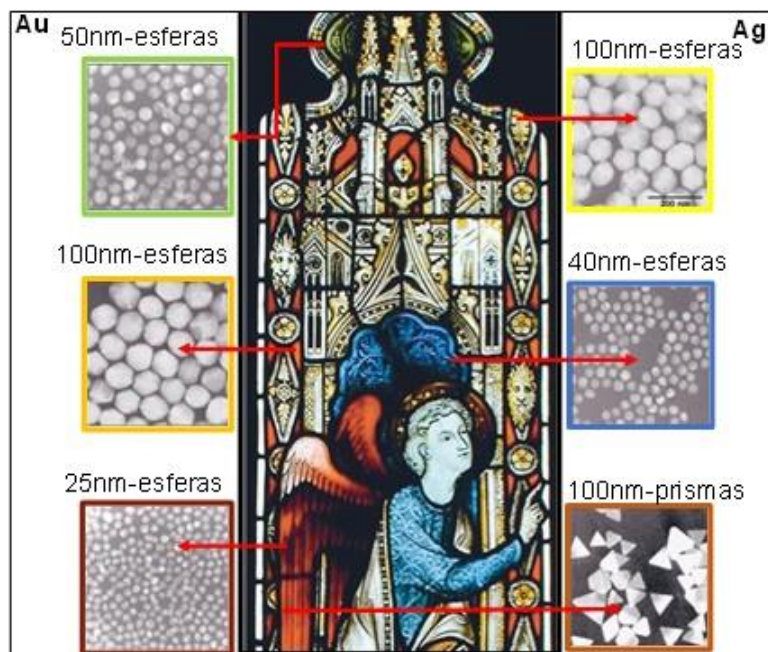


Figura 6: Exemplo do efeito da composição, dimensão e forma nanopartículas nas cores de vidros, Museu do Vitral, Grã-Bretanha (Adaptado de THE NEW YORK TIMES, 2005).

A taça de *Lycurgus* (Figura 5) e o vitral apresentado (Figura 6) também ilustram o efeito da coloração de materiais que pode ser causada por fenômenos relacionados a morfologia, tamanho e composição das nas AgNPs e AuNPs. As cores constituintes deste vitral são relacionadas às AgNPs correspondentes a cor laranja avermelhada de nanopartículas com 100nm e formato triangular, amarelo claro com 100nm e formato esférico, e azul com 40nm e esféricas. Este efeito de coloração nos vitrais também é gerado devido à presença de AuNPs de formato esférico com a cor verde e tamanho de 50nm, amarelo com 100nm e marrom avermelhado com 25nm (BANERJEE, 2020; HORIKOSHI; SERPONE, 2013).

Apesar destas aplicações, o primeiro estudo que preparou, isolou e caracterizou AuNPs em suspensões coloidais foi realizado em 1857 por *Michael Faraday*. O dissulfeto de carbono (CS_2) foi utilizado como solvente, como redutor, o fósforo, e, como solução precursora, o cloreto de ouro. Ele demonstrou como as soluções com nanopartículas produziam cores diferentes de acordo com a iluminação, e verificou que o ouro coloidal tinha a capacidade de espalhar o feixe de luz (efeito *Tyndall*) e produzir uma solução vermelha (JEEVANANDAM *et al.*, 2018; TOMA, 2016).

Já a palavra “nanotecnologia” foi criada em 1974 pelo professor da Universidade de Ciência de Tóquio, *Norio Taniguchi* e foi definida como o conjunto de estudos e aplicações referentes aos objetos e processos além da microescala,

descrevendo os seus mecanismos de processamento (CADIOLI; SALLA, 2015; RAFIQUE *et al.*, 2020; USKOKOVIC, 2007).

2.2.2 Propriedades das nanopartículas

Conforme as dimensões dos materiais se aproximam da escala nanométrica, suas propriedades físicas (como ópticas, elétricas, magnéticas, térmicas e mecânicas), químicas (catalíticas, por exemplo) e biológicas (como as propriedades relacionadas a toxicidade para bactérias e fungos) são modificadas/aprimoradas, quando comparadas ao seu uso nas mesmas aplicações, porém em tamanhos acima desta escala, pois os nanomateriais possuem uma área de superfície maior em relação ao seu volume (ou massa) (BAIG *et al.*, 2021; KHAN *et al.*, 2019; RAFIQUE *et al.*, 2020).

A NNI demonstra este efeito através do exemplo apresentado na Figura 7.

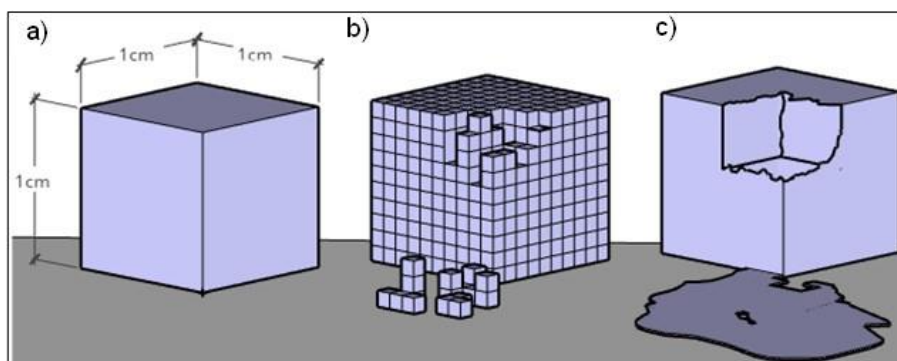


Figura 7: Exemplo que ilustra o efeito do aumento da área de superficial por massa nos materiais nanoestruturados (a) material sólido com arestas de 1cm; (b) material sólido com arestas de 1mm; e (c) material sólido com arestas de 1nm (Adaptado de NNI, 2021b).

A Figura 7 ilustra, como exemplo, o que acontece em materiais com relação ao aumento da sua área superficial com a redução das suas dimensões até a escala nanométrica. Um cubo sólido de arestas com dimensões de 1cm é apresentado na Figura 7a). Somando-se as áreas das seis faces deste cubo, a área superficial e o volume total seriam, respectivamente, 6cm^2 e 1cm^3 . Porém, se esse mesmo cubo fosse preenchido com cubos de 1mm de arestas (Figura 7b), seriam observados 1.000 cubos, cada um com uma área de superfície de 6mm^2 e uma área total de 6.000mm^2 ou 60cm^2 . Usando a escala nano (Figura 7c), preenchendo o volume inicial de 1cm^3 por cubos com arestas de 1nm, 1×10^{21} cubos seriam encontrados, cada um com uma

área superficial de 6nm^2 cada e com a área de superfície total de 6.000m^2 de materiais nanoestruturados (NNI, 2021b; TOMA, 2016).

Esta área total superficial ampliada traz como benefício o aumento da reatividade quando comparamos aos materiais convencionais (KHAN *et al.*, 2019; RAFIQUE *et al.*, 2020). Isso acontece, pois, uma quantidade maior do material poderá entrar em contato com os elementos a sua volta (NNI). Davies (2009) e Uskokovic (2007) citam, como exemplo deste efeito, o Au que é inerte e não reativo acima das dimensões nanométricas, mas em nanoescala pode se tornar um catalisador eficiente; assim como o Al que pode ser utilizado para produção de bombas ou combustível de foguetes, por ser explosivo em dimensões nano.

As nanopartículas metálicas apresentam um fenômeno óptico chamado *Ressonância de Plasmons de Superfície Localizada* (LSPR). A luz (ondas eletromagnéticas visíveis) é formada por partículas energéticas que se propagam no espaço e geram campos elétricos e magnéticos que oscilam perpendicularmente entre si (TOMA, 2016).

Quando a luz incide em NPs com dimensões inferiores ao seu comprimento de onda, o campo elétrico incidente e os elétrons livres presentes nessas NPs interagem (Figura 8), gerando a LSPR (uma onda plasmônica). Essa LSPR pode ser verificada na região visível do espectro eletromagnético. Estas NPs são denominadas plasmônicas e apresentam cores diferentes dos materiais convencionais (PEIRIS *et al.*, 2016; SOOMRO *et al.*, 2014).

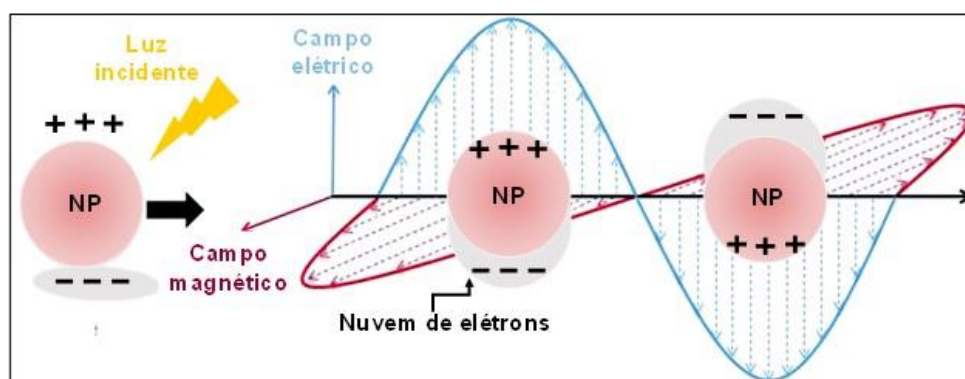


Figura 8: Representação do efeito da incidência da luz em nanopartículas metálicas mostrando a interação entre o campo elétrico e os elétrons livres presentes nas NPs (Adaptado de PEIRIS *et al.*, 2016; SUDHA *et al.*, 2018).

Como exemplo, o Au metálico com dimensões acima da escala nanométrica apresenta coloração dourada, enquanto uma suspensão coloidal de AuNPs é

vermelha e pode se tornar mais amarelada à medida que o tamanho da partícula aumenta (SUDHA *et al.*, 2018; TOMA, 2016). Já as CuNPs apresentam com 25nm a cor de castanho escuro a preto, diferentemente do Cu convencional que é vermelho metálico (“Safety data sheet”, 2021).

Por isso, a mudança na coloração da solução durante a síntese e absorção espectral com picos específicos de espalhamento em comprimentos de onda na espectroscopia de ultravioleta visível (UV-Vis) podem ser observados como um indicativo da formação de NPs (BEGLETSOVA *et al.*, 2018; PRADHAN, 2018; SUDHA *et al.*, 2018).

Este pico máximo pode estar relacionado ao tamanho, concentração, morfologia e composição da nanopartícula e do meio dielétrico circundante (densidade e grau de transferência de carga entre a partícula e o meio), por isso, as variações na largura de banda dos espectros e mudanças na ressonância são parâmetros relevantes para a caracterização das NPs formadas (AL-HAKKANI, 2020; FATHIMA *et al.*, 2018; SREEJU *et al.*, 2016; THOTA *et al.*, 2018).

O aumento do espalhamento de elétrons nas superfícies das NPs é apresentado através do alargamento da banda de absorção e diminui com o tamanho das partículas (SOOMRO *et al.*, 2014). Isso pode ser explicado pelo fato de partículas maiores apresentarem maior absorção de luz (PEIRIS *et al.*, 2016).

As LSPR características de AgNPs e AuNPs (com cerca de 20nm) são localizadas a cerca de, respectivamente, a 400 e 530nm (HORIKOSHI; SERPONE, 2013; PEIRIS *et al.*, 2016). CuNPs com dimensões nanométricas podem apresentar um pico localizado de 560-590nm (HEMMATI *et al.*, 2020; KHANNA *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2014; XIONG *et al.*, 2011). As NPs de cobre que são envolvidas por camadas de óxido (CuO e Cu₂O) podem ter um pico centrado a 570nm com uma banda de absorção residual a 800nm (CHEIRMADURAI *et al.*, 2014; XIONG *et al.*, 2011). Além disso, a banda plasmônica pode indicar a dispersividade das partículas sintetizadas, conforme Figura 9 (OLIVEIRA *et al.*, 2017; ZHANG; YANG, 2013).

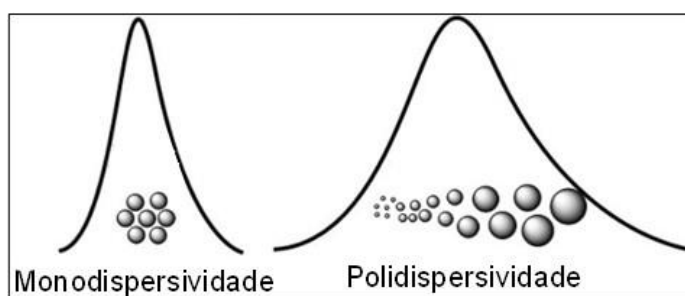


Figura 9: LSPR com picos estreitos (amostra monodispersa) e mais ampliados (polidispersos) (Adaptado de OLIVEIRA et al., 2017).

Na Figura 9, observa-se que picos estreitos e simétricos no espectro podem indicar nanopartículas monodispersas com uma população de tamanhos mais uniformes, porém uma LSPR com uma abertura de banda maior ou com assimetria indica uma polidispersividade (variação de diâmetros) das partículas ao longo da amostra.

A mudança gradual de coloração da solução ao longo do tempo de reação de síntese indica a ocorrência das etapas de redução e nucleação de átomos metálicos ao longo da produção de NPs metálicas. A sequência de mudança de coloração durante a formação de CuNPs após a adição do ácido ascórbico como agente redutor, pode ser: amarela, para laranja, marrom e marrom escura, indicando a redução, nucleação e crescimentos destas partículas durante a síntese (BEGLETSOVA *et al.*, 2018; FATHIMA *et al.*, 2018; MOHINDRU *et al.*, 2017; PHUL *et al.*, 2018; PRADHAN, 2018; SUÁREZ-CERDA *et al.*, 2017; SURAMWAR *et al.*, 2016).

2.2.3 Síntese de nanopartículas metálicas

Durante a síntese, o controle das propriedades, dimensões, da distribuição de tamanhos, forma, estrutura cristalina e composição (pureza) das nanopartículas pode ser realizado através da escolha do processo a ser usado, lembrando que ele deve ser reprodutível (HORIKOSHI; SERPONE, 2013; SALEH, 2020). De forma geral, esta produção de nanopartículas pode se dividir em duas metodologias, que se diferenciam pelo material de partida da preparação: *top-down* e *bottom-up* (AL-HAKKANI, 2020; JEEVANANDAM *et al.*, 2018; SÁNCHEZ-LÓPEZ *et al.*, 2020).

A síntese *top-down* (“de cima para baixo”) pode ser conhecida como “quebra ou desconstrução”, em que processos são aplicados para a redução ou divisão de materiais sólidos até a obtenção de suas dimensões em nanoescala (GEONMONOND

et al., 2018; GOIA; GOIA, 2004; HORIKOSHI; SERPONE, 2013). Como exemplo podem ser citadas as técnicas de moagem mecânica, *electrospinning* (eletrofiação), deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition* ou PVD, com a metodologia *sputtering*), descarga de arco, litografia (óptica, de feixe de elétrons, de nanoimpressão e de copolímero em bloco), decomposição térmica e ablação a laser (ANU MARY EALIA; SARAVANAKUMAR, 2017; BISWAS *et al.*, 2012; FU *et al.*, 2018; KHAN *et al.*, 2019; SALEH, 2020).

A técnica *bottom-up* (“de baixo para cima”) ou método “construtivo” é chamada de processamento químico e se refere a formação de nanopartículas a partir de átomos (KHAN *et al.*, 2019). Existem diversos métodos que podem ser utilizados, que incluem a deposição de química de vapor (*Chemical Vapor Deposition* ou CVD), o método sol-gel, pirólise, fiação (*spinning*), redução química, aquecimento por micro-ondas, e método sonoquímico (ANU MARY EALIA; SARAVANAKUMAR, 2017; BAIG *et al.*, 2021; GOVINDRAO *et al.*, 2019; SURAMWAR *et al.*, 2016).

As aplicações de NPs dependem do tipo de rota de síntese escolhida e, principalmente, das características de forma, distribuição e pureza desta partícula obtida (BEGLETSOVA *et al.*, 2018). Dentre os métodos da abordagem *bottom-up*, a redução química da solução em meio aquoso é empregada pois oferece a possibilidade controle dos parâmetros, como concentração do precursor e do agente redutor e estabilizante, da temperatura e pH, assim como o controle da distribuição, forma, estrutura cristalina e composição das nanopartículas produzidas, bem como seu nível de pureza (ABHINAV *et al.*, 2015; BIÇER; ŞIŞMAN, 2010; LIU *et al.*, 2012; TANG *et al.*, 2010; TATARIANTS *et al.*, 2018).

No método de redução química, um precursor de metal (um sal metálico) é dissolvido e misturado a um agente redutor (SÁNCHEZ-LÓPEZ *et al.*, 2020). Além disso, a oxidação e a possível agregação das NPs, podem ser evitadas empregando agentes de proteção/estabilização, que controlam e/ou direcionam a formação de nanopartículas. Entre eles estão surfactantes, proteínas, peptídeos, polímeros, oligonucleotídeos, carboidratos, extrato de plantas e solventes orgânicos, tais como álcool polivinílico (PVA), polivinilpirrolidona (PVP), brometo de cetrimônio (CTAB), extrato de folhas, gelatina e amido (BEGLETSOVA *et al.*, 2018; RAJESH *et al.*, 2016; SREEJU *et al.*, 2016; TAN; CHEONG, 2013).

2.2.3.1 Mecanismo da formação de nanopartículas metálicas

Em geral, a técnica de síntese por redução química ocorre na presença de três elementos: um sal metálico (precursor contendo o metal de interesse), um agente redutor e um estabilizante. O agente redutor também pode ser utilizado como estabilizador na mesma reação (DUAN *et al.*, 2015; PINTO, 2012; SÁNCHEZ-LÓPEZ *et al.*, 2020).

A formação de NPs metálicas através deste método acontece em duas etapas após a redução (Figura 10), que são a nucleação e o crescimento. O entendimento deste mecanismo de formação de NPs é importante para o controle do crescimento, tamanho e forma desejados (DUAN *et al.*, 2015; PINTO, 2012; SÁNCHEZ-LÓPEZ *et al.*, 2020; TAN; CHEONG, 2013).

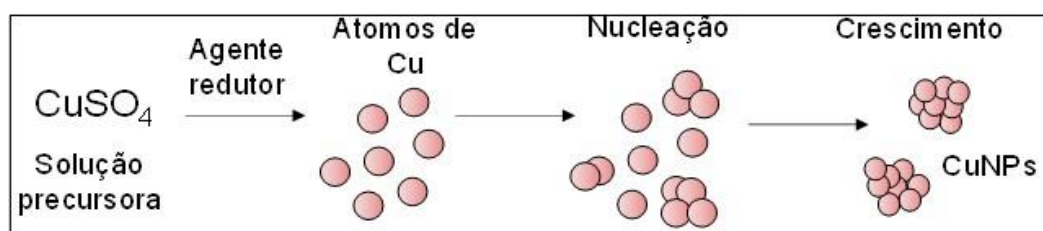


Figura 10: Processo geral de síntese de CuNPs (Adaptado de SÁNCHEZ-LÓPEZ *et al.*, 2020).

A Figura 10 ilustra o processo geral de formação de NPs. Inicialmente, átomos metálicos neutros são formados a partir da adição do agente redutor ao precursor e a consequente redução de cátions metálicos deste sal precursor. Esses átomos metálicos se movem aleatoriamente na solução e colidem com os cátions metálicos, resultando na formação de *clusters*. Através da colisão contínua de cátions, átomos e aglomerados, o núcleo se forma. Na próxima etapa, o núcleo cresce para um tamanho crítico, pelo esgotamento dos íons metálicos livres e ocorre a formação de NPs (BLOSI *et al.*, 2011; CHRISTIAN *et al.*, 2008; GEONMONOND *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2012).

Esse mecanismo de formação de NPs pode ser explicado através da curva de *LaMer* (Figura 11) que representa a concentração dos átomos em solução em função do tempo e evidencia a importância do controle da etapa de nucleação que pode produzir partículas com dimensões menores e distribuição mais uniforme (BLOSI *et al.*, 2011; CHRISTIAN *et al.*, 2008; GEONMONOND *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2012).

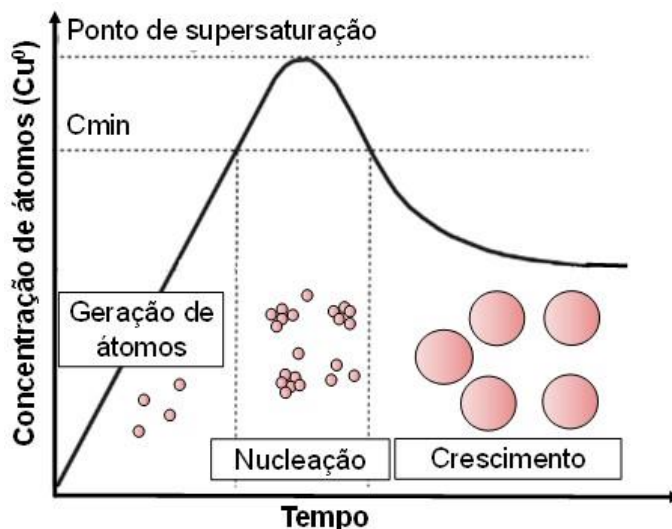


Figura 11: Curva de *LaMer* - Diagrama demonstrando a formação de NPs, incluindo as etapas de redução, nucleação e crescimento (Adaptado de GEONMONOND *et al.*, 2018; BLOSI *et al.*, 2011; CHRISTIAN *et al.*, 2008).

Conforme mostrado na Figura 11, na primeira etapa (geração de átomos), o precursor é reduzido para gerar átomos metálicos que são considerados os “blocos de construção” de uma NP. Neste estágio inicial da reação, acontece aumento da concentração de cátions em solução até uma concentração mínima (C_{\min}), em que ocorre o início da nucleação que reduz a concentração de átomos livres em solução. Até o ponto de supersaturação, a nucleação é considerada “infinita”, pois serão formados diversos núcleos. Após este ponto, a nucleação praticamente não acontece mais devido à baixa concentração de átomos em solução. Posteriormente a nucleação, ocorre a etapa de crescimento e estabilização das NPs formadas (CHRISTIAN *et al.*, 2008; GEONMONOND *et al.*, 2018; THANH *et al.*, 2014).

Para que os núcleos tenham históricos de crescimento semelhantes e, portanto, produzam NPs com os mesmos tamanhos (monodispersas), a nucleação deve ocorrer com a formação de um grande número de núcleos em um curto período de tempo, seguido de crescimento sem nucleação adicional, ou seja, deve existir uma separação entre as fases de nucleação e crescimento durante a síntese (THANH; *et al.*, 2014).

Apesar disso, esse mecanismo nem sempre ocorre sob condições ideais, pois a nucleação é um processo dinâmico que envolve núcleos de forma irregular que crescem com superfície dependendo da energia do sistema, defeitos internos, impurezas e colisões núcleo-núcleo (GEONMONOND *et al.*, 2018).

Por isso, para modelagem do processo de nucleação outras teorias complementares ao mecanismo mencionado anteriormente são necessárias, dentre elas, a teoria termodinâmica e taxa cinética que podem ser influenciadas através do controle de variáveis como a temperatura e concentração de reagentes (CALDAS, 2017; GEONMONOND *et al.*, 2018; THANH *et al.*, 2014).

Os estudos termodinâmicos se referem a barreira de energia livre que precisa ser superada durante a nucleação, antes que o crescimento espontâneo possa ocorrer (Figura 12).

A Equação 1 é usada para o cálculo da energia livre total durante a formação de partículas esféricas, em que a energia global livre ($\Delta G_{\text{geração}}$) é dada como a soma das energias livres devido à nova formação de volume (ΔG_v) e à nova superfície criada (ΔG_s) (BURDA *et al.*, 2005; SCHMAL, 2016; THANH *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2012).

$$\Delta G_{\text{geração}} = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v$$

Equação 1

Onde:

r = o raio dos núcleos formados;

γ = a energia livre da superfície por unidade de superfície (ou tensão superficial);

ΔG_v = a energia livre devido ao novo volume formado.

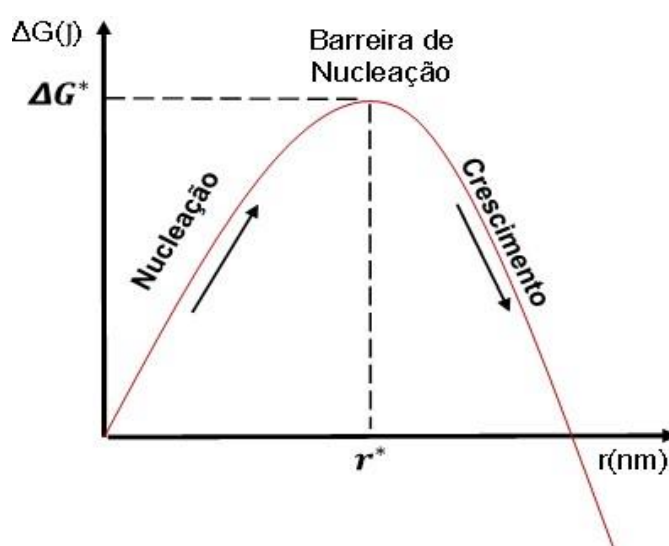


Figura 12: Ilustração da modificação da energia global livre em função da nucleação e crescimento das partículas (Adaptado de TAN, CHEONG, 2013; ZHANG *et al.*, 2012; BURDA *et al.*, 2005).

Como apresentado na Figura 12, a energia livre total de formação/geração que é a energia livre máxima de ativação (ΔG^*) tem um valor máximo positivo correspondente a um raio crítico (r^*). Após este valor máximo, a energia livre vai diminuindo para que ocorra o processo de crescimento espontâneo de NPs e qualquer núcleo com $r > r^*$ será cultivado em NPs e com $r < r^*$ será dissolvido. Este tamanho crítico dos núcleos (r^*) pode ser obtido através de $\Delta G_{\text{geração}}/\Delta r = 0$, conforme Equação 2 (BURDA *et al.*, 2005; THANH *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2012).

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

r = o raio dos núcleos formados;

γ = a energia livre da superfície por unidade de superfície (ou tensão superficial);

ΔG_v = a energia livre devido ao novo volume formado.

A taxa cinética pode ser utilizada para explicar os fenômenos de crescimento e dissolução dos núcleos após a etapa de nucleação, descrevendo que os núcleos podem crescer através (BURDA *et al.*, 2005; CALDAS, 2017; SCHMAL, 2016; TAN, CHEONG, 2013; ZHANG *et al.*, 2012):

a) do crescimento para NPs a partir da adição de átomos do metal na superfície dos núcleos que é conhecida como adição molecular;

b) do crescimento secundário, em que ocorre a colisão e agregação entre as partículas a partir da movimentação atômica (movimento *Browniano*) e faz com que os átomos vão de encontro com os *clusters*. Os átomos que colidem com os *clusters* unem-se a eles e aumentam o tamanho das partículas, enquanto as partículas maiores já são termodinamicamente mais estáveis e podem manter seu tamanho;

c) de *ripening* (amadurecimento) de *Ostwald*. Após as NPs atingirem um tamanho estável, elas crescem consumindo núcleos instáveis menores em vez de colidirem com outras partículas estáveis. Assim, as partículas maiores continuam a crescer e pequenas partículas se tornam menores e são dissolvidas.

Na etapa de crescimento uma tendência de agregação das NPs pode acontecer, pois os *clusters* tendem a aumentar seu tamanho, diminuindo sua energia superficial e tornando-se uma partícula termodinamicamente mais estável, por isso os agentes estabilizantes são aplicados na síntese (CALDAS, 2017; GARCIA, 2011).

2.2.3.2 Estabilização de nanopartículas

O controle da morfologia e das dimensões das NPs pode ser realizado de acordo com os agentes precursores e redutores utilizados, as condições de reação, como a concentração, pH, tempo e temperatura e o tipo e quantidade do estabilizador para obter propriedades morfológicas específicas (SCHMAL, 2016; TAN; CHEONG, 2013).

Alguns agentes redutores também podem ser usados como estabilizadores, o que poderia simplificar a reação e reduzir a quantidade de produtos usados na síntese (MOHINDRU; GARG, 2017). Como exemplos podem ser citados o ácido ascórbico (DUAN *et al.*, 2015; JAIN *et al.*, 2015; RAMOS *et al.*, 2019; UMER *et al.*, 2014), aloe vera (PRADHAN, 2018), cravo da Índia (*Syzygium aromaticum*) (RAJESH *et al.*, 2016), extrato de capim (*Saccharum spontaneum*) e citrato de sódio (CALDAS, 2017; KIMLING *et al.*, 2006).

A estabilização das NPs que é estabelecida pelo equilíbrio entre as energias de atração (como forças de *Van der Waals*) e repulsão (como a dupla camada eletrostática repulsiva) é necessária, pois NPs em solução estão em colisão entre si, resultando em sua aglomeração e precipitação ao longo do tempo. O sistema será estável e as partículas se apresentarão dispersas, se as energias de repulsão dominarem. Porém, se as forças de atração prevalecerem, essas NPs poderão se aglutinar (SUDHA *et al.*, 2018).

O agente estabilizante ou capeador deve proporcionar uma barreira de aproximação entre estas partículas para que haja a estabilização coloidal. Os métodos ou barreiras típicas são baseadas nas forças estéricas (ou espaciais), e forças eletrostáticas (cargas) do coloide (CHRISTIAN *et al.*, 2008; SCHMAL, 2016).

Na repulsão espacial ou modelo de forças estéricas, as moléculas (estabilizantes) que são ligadas em algum ponto da superfície da partícula são adicionadas ao sistema e impedem que novas partículas se aproximem. Na maior parte dos casos, espécies com cadeias orgânicas longas são empregadas para

envolver as partículas metálicas, como as moléculas de surfactantes e de polímeros (CALDAS, 2017; CHRISTIAN *et al.*, 2008; GARCIA, 2011; SCHMAL, 2016). As cadeias expostas dos polímeros e surfactantes funcionam como um bloqueio ao redor do núcleo metálico da NP impedindo a interação e aproximação entre elas (TOMA, 2016).

A estabilização eletrostática ocorre entre partículas carregadas eletricamente através de uma camada dupla que é chamada *Electrical Double Layer* (EDL) e é eletricamente neutra. Alguns estabilizantes que são derivados de ácidos carboxílicos, como íons de citrato, podem interagir com os átomos na superfície de NPs metálicas e formam partículas com altas densidades de carga negativa que se repelem, prevenindo a agregação (TOMA, 2016).

A estabilização acontece quando forças eletrostáticas repulsivas superam as forças de *Van der Waals* devido à formação desta camada EDL na interface da partícula com a solução, promovendo a repulsão entre as NPs metálicas (CALDAS, 2017; SCHMAL, 2016; CHRISTIAN *et al.*, 2008).

2.2.4 Nanopartículas de cobre

O valor de compra/venda das NPs, depende de fatores como sua forma, pureza, composição e aplicação. Como exemplo, AgNPs em pó (com pureza de 99,95%, morfologia esférica e dimensão de 100nm) podem custar US\$12.g⁻¹ e serem empregadas para suprimir patógenos (como a *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*), em filtros e máscaras, em adesivos condutores, telas de LCD (*Liquid Cristal Display*) e LED (*Light Emitting Diode*), telas sensíveis ao toque e pastas condutoras usadas em microeletrônica, em células solares, equipamentos de imagens médicas, em equipamentos espectroscópicos e diagnóstico de genes (SSNANO, 2023c).

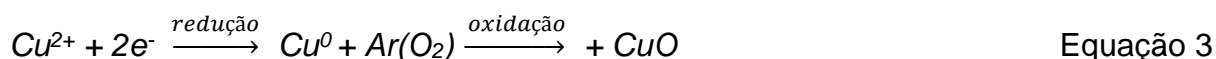
AuNPs (com pureza de 99,99%, morfologia esférica e dimensão de 50-100nm) com o valor de US\$378.g⁻¹ para aplicações em diagnóstico do câncer, terapias fototérmicas e para a produção de condutores e ne eletrônica também podem ser encontradas (SSNANO, 2023b).

Já CuNPs, com dimensões de 100 a 130nm, 99,9% de pureza e morfologia esférica podem ser aplicadas como agente bactericida e fungicida, em tintas e pastas condutoras e em aditivos para lubrificantes, podem apresentar uma faixa de preço de US\$1,88-2,8.g⁻¹ (SSNANO, 2023a).

Assim, estudos de síntese e aplicação de CuNPs (Tabela 2) vem atraindo a atenção para a substituição de nanomateriais de Au e Ag, pois CuNPs possuem um valor de compra menor e apresentam propriedades ópticas, térmicas, elétricas e de toxicidade de bactérias e fungos comparáveis às AgNPs e AuNPs (BEGLETSOVA *et al.*, 2018; JAHAN; *et al.*, 2021; MDLOVU *et al.*, 2018; RAJESH *et al.*, 2016).

A Tabela 2 apresenta exemplos de precursores, redutores e estabilizantes que foram utilizados na síntese de CuNPs e algumas aplicações destas NPs. Nesta tabela são apresentadas sínteses que foram realizadas a partir de soluções.

Apesar de diversos estudos apresentados, a produção de CuNPs é considerada complexa, pois o Cu pode sofrer oxidação (Equação 3) e, por isso, é um assunto favorável para pesquisas atuais (RAJESH *et al.*, 2016; TAN; CHEONG, 2013).



A primeira etapa da reação mostrada na Equação 3 consiste na redução do precursor iônico (Cu^{2+}) com formação de Cu^0 . Porém, na presença de oxigênio, o Cu^0 pode ser oxidado a CuO (SÁNCHEZ-LÓPEZ *et al.*, 2020). Essas nanopartículas oxidadas podem ser consideradas mais estáveis em relação as de cobre metálico (PIKE *et al.*, 2017) e, ainda, podem ser aplicadas em diversos processos, como na degradação fotocatalítica (GAUTAM *et al.*, 2023); como material de eletrodo para supercapacitores (RAJKUMAR *et al.*, 2022), como antifúngicos (HERMIDA-MONTERO *et al.*, 2019) e atividade bactericida (SATHIYAVIMAL *et al.*, 2021).

Tabela 2: Exemplos de precursores, redutores e estabilizantes empregados em diferentes estudos de sínteses de CuNPs.

PRECURSOR	REDUTOR	ESTABILIZANTE	COMP.	DIMENSÃO	APLICAÇÃO	REF.
Cloreto de cobre II (CuCl ₂ ·2H ₂ O)	Hidrato de hidrazina (N ₂ H ₄ ·H ₂ O)	Dodecil sulfato de sódio [NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄]	Cu	15 a 100nm e agregados de até 320nm	Substratos de silício (filme)	(BEGLETSOVA <i>et al.</i> , 2018)
Acetato de cobre [Cu(CH ₃ COO) ₂]	Ácido ascórbico (C ₆ H ₈ O ₆)	(C ₆ H ₈ O ₆)	Cu	5 a 10nm	Degradação de corantes: azul de metileno, vermelho de metila e vermelho Congo	(FATHIMA <i>et al.</i> , 2018)
Sulfato de cobre pentahidratado CuSO ₄ ·5H ₂ O	(C ₆ H ₈ O ₆)	Amido [(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n]	Cu e Cu ₂ O	28,73 e 25,19nm	---	(KHAN <i>et al.</i> , 2016)
CuSO ₄ ·5H ₂ O	(C ₆ H ₈ O ₆)	Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)	Cu	90nm	---	(BIÇER; ŞIŞMAN, 2010)
Acetato de cobre monohidratado [Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O]	Extrato de <i>Syzygium aromaticum</i> (cravo)	Extrato de cravo	Cu	15 a 20nm	Atividade bactericida (<i>Bacillus spp.</i>) e atividade fungicida (<i>Penicillium spp.</i>)	(RAJESH <i>et al.</i> , 2018)
CuSO ₄ ·5H ₂ O	Borohidreto de sódio (NaBH ₄)	Álcool polivinílico (PVA)	Cu e Cu ₂ O	12 a 32nm	Testadas contra <i>Escherichia coli</i> e <i>Pseudomonas spp.</i>	(RAJESH <i>et al.</i> , 2016)
CuSO ₄ ·5H ₂ O Nitrato de cobre (II) trihidratado [Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O]	Aloe vera	Aloe vera	Cu	---	---	(PRADHAN, 2018)
	Hidrato de hidrazina	Gelatina	Cu	20nm	---	(ZHANG; YANG, 2013)
CuSO ₄ ·5H ₂ O	Extrato de suco de laranja	Extrato de suco de laranja	Cu e Cu ₂ O	6.93 a 20,70nm	Crescimento das bactérias (<i>Escherichia coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i>)	(JAHAN; <i>et al.</i> , 2021)
CuSO ₄	Extrato aquoso de morango	(C ₆ H ₈ O ₆)	Cu	10–30nm	Avaliação de propriedades antibacterianas e antifúngicas	(HEMMATI <i>et al.</i> , 2020)
CuCl ₂ ·2H ₂ O	(C ₆ H ₈ O ₆)	(C ₆ H ₈ O ₆)	Cu	28, 16, 12nm	Desaminação de L-serina	(JAIN <i>et al.</i> , 2015)

* COMP. se refere a composição das partículas formadas.

2.2.4.1 “Síntese verde” de CuNPs

Outra preocupação na produção de CuNPs via redução química relaciona-se ao uso de agentes redutores potencialmente tóxicos, como borohidreto de sódio, hidrazina, hipofosfito de sódio, aminas e poliol, que podem permanecer na superfície das CuNPs, tornando-as tóxicas (SHANKAR; RHIM, 2014; SUÁREZ-CERDA *et al.*, 2017; YOUSEF *et al.*, 2018).

Estudos para formação de NPs por meio de rotas denominadas de “síntese verde” estão sendo realizados, com foco principal no desenvolvimento de métodos de produção de NPs com emprego do número de reagentes reduzido em relação as sínteses com os produtos potencialmente tóxicos (DIN; REHAN, 2017; MOHINDRU; GARG, 2017).

Este tipo de síntese representa uma alternativa na qual produtos químicos e processos que reduzam ou eliminem o uso e a geração de substâncias potencialmente tóxicas são estudados, com o emprego de redutores como ácido ascórbico - AA (JAHAN *et al.*, 2021), ciclodextrina (SUÁREZ-CERDA *et al.*, 2017) e extratos de plantas (NASROLLAHZADEH *et al.*, 2019; NAZAR *et al.*, 2018; SIDDIQI; HUSEN, 2020), e agentes estabilizantes como a gelatina (MOHINDRU *et al.*, 2017; ZAIN *et al.*, 2014) e o amido (SURAMWAR *et al.*, 2016; VALODKAR *et al.*, 2011).

Nesse contexto de “síntese verde”, o AA encontrado no suco de laranja e conhecido como vitamina C pode ser empregado como agente redutor e estabilizante nas sínteses de NPs, tornando o processo mais favorável ao meio ambiente e afetando o crescimento, a agregação e a interação das partículas sintetizadas com o ambiente externo. Assim como o Cu, ele também é conhecido por suas propriedades antimicrobianas e pode ser usado como nutriente ou medicamento nas indústrias farmacêuticas, de cosméticos, alimentos, bebidas e aditivos para rações (RAMOS *et al.*, 2019; UMER *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2018; YOKOYAMA *et al.*, 2016).

O ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) é uma molécula orgânica e atua como agente antioxidante na redução de radicais livres de oxigênio e na redução de íons metálicos (FORNARO; COICHEV, 1998; NOGUEIRA, 2011). O AA se comporta como um ácido carboxílico vinílico no qual os elétrons na ligação dupla, do grupo de hidroxila e na ligação dupla carbonila do anel lactona formam um sistema conjugado como mostrado na Figura 13 (a) (GUZMAN *et al.*, 2015; XIONG *et al.*, 2011).

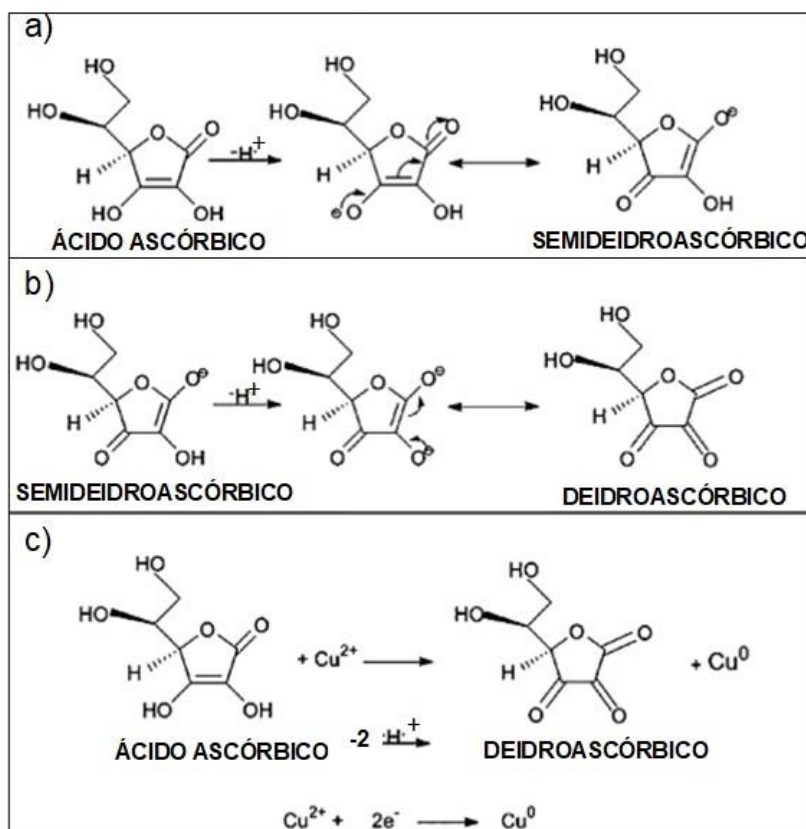


Figura 13: (a) Oxidação do ácido ascórbico devido à perda de um átomo de hidrogênio e formação do radical “semideidroascórbico” ou “ascorbato”; (b) O radical “semideidroascórbico” perde um elétron, formando o “ácido deidroascórbico”; (c) Redução do Cu^{2+} para Cu^0 (Adaptado de GUZMAN *et al.*, 2015; XIONG *et al.*, 2011; NOGUEIRA, 2011; FORNARO; COICHEV, 1998).

Como ilustrado na Figura 13 (a), ocorre a oxidação reversível do ácido ascórbico devido à perda de um átomo de hidrogênio levando ao radical “semideidroascórbico” ou “ascorbato”. Em seguida, o radical “semideidroascórbico” perde um elétron que leva à formação do “ácido deidroascórbico” (DHA), conforme mostrado na Figura 13 (b). Portanto, na oxidação do AA, dois prótons e dois elétrons são perdidos por ele. O “ácido deidroascórbico” e o AA juntos constituem o sistema redox (com potencial de redução de cerca de 0,06V) que reduz o Cu^{2+} para Cu^0 (com potencial de redução de 0,34V), conforme Figura 13 (c) (FORNARO; COICHEV, 1998; NOGUEIRA, 2011; XIONG *et al.*, 2011).

Já a estabilização das CuNPs pode ocorrer no processo de redução, em que os pares de elétrons nos grupos polares do AA podem ocupar dois orbitais do íon Cu para formar um composto complexo. Assim, o AA é coberto com por estes íons e, na sequência, através da redução do Cu^{2+} ocorre a síntese de Cu^0 . O outro mecanismo para esta estabilização pode ser explicado pelo efeito de dispersão do produto de

oxidação do AA nas CuNPs, após a conclusão da redução (Figura 14) (XIONG *et al.*, 2011).

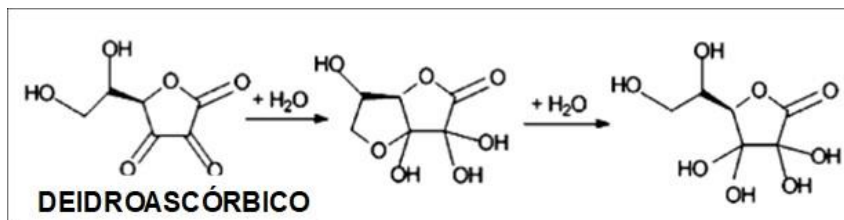
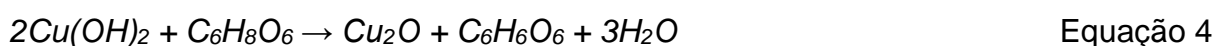


Figura 14: Hidratação do “ácido deidroascórbico” no processo de estabilização de CuNPs (Adaptado de JAIN *et al.*, 2015; XIONG *et al.*, 2011).

Na Figura 14 observa-se que o “ácido deidroascórbico” (produto da oxidação do AA, após a redução do Cu) tem três carbonilas em sua estrutura (que são eletrofílicas). Em solução aquosa, ocorre a sua hidratação e uma estrutura poli-hidroxila é obtida. O maior número de grupos hidroxilas pode facilitar a complexação das NPs de Cu à matriz molecular por ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, e assim prevenir a agregação de CuNPs (JAIN *et al.*, 2015; XIONG *et al.*, 2011).

No início da preparação de CuNPs a partir do sulfato de cobre pentahidratado e ácido ascórbico o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ é formado, seguido pelo Cu_2O que é reduzido a partículas de Cu (Equações 4 e 5). Por isso, a dimensão das partículas de Cu_2O pode afetar a formação final das CuNPs. Assim, partículas de Cu_2O maiores resultam em CuNPs também maiores (ALAM *et al.*, 2023; LIU *et al.*, 2012).



Um fator que influencia os processos apresentados nas equações anteriores é o valor do pH que interfere no poder de redução do AA. O potencial elétrico da solução diminui com o aumento do pH e aumenta a atividade e o poder de redução do AA (WU, 2007; QIN *et al.*, 2010).

Wu (2007) também verificou que, em pH 2,2, o CuSO_4 foi reduzido para obter partículas metálicas de Cu de acordo com a Equação 6. Uma alta concentração de Cu^{2+} aumenta a agregação de átomos e partículas de Cu, resultando em um aumento do tamanho médio das CuNPs. Com o valor de pH 6, o CuSO_4 foi alterado para

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ e reduzido de acordo com a Equação 4. Seus estudos concluíram que o tamanho das partículas sintetizadas diminui com o aumento do pH e a diminuição de Cu^{2+} em solução.



2.2.5 Principais técnicas de caracterização de nanopartículas

A caracterização das NPs pode ser realizada por diferentes métodos, técnicas e observando diferentes parâmetros, como morfologia, diâmetro, área superficial, impurezas e volume de poros, composição, cristalinidade e estrutura. Para a utilização dos equipamentos e técnicas disponíveis, deve-se atentar para preparação das amostras de maneira correta, assim como a análise dos dados fornecidos (ANU MARY EALIA; SARAVANAKUMAR, 2017; MIGUEL, 2012).

Na Tabela 3 encontram-se as principais técnicas de caracterização relacionando-as com os parâmetros que podem ser verificados/aplicações (PART *et al.*, 2015).

Tabela 3: Principais técnicas de caracterização de NPs relacionadas com os parâmetros que podem ser verificados/aplicações (Adaptado de Caldas, 2017; Guajardo-Pacheco *et al.*, 2010; Khan *et al.*, 2019; Miguel, 2012; Part *et al.*, 2015; Oliveira *et al.*, 2017; Paschoalino; *et al.*, 2010; Schmal, 2016; Toma, 2016; Mourdikoudis *et al.*, 2018).

Técnica	Principais aplicações
Difratometria de raios-X (DRX)	Características estruturais. Pode revelar a estrutura cristalina, tamanho da partícula/cristalito, fases e também detectar impurezas.
Área superficial específica (BET)	Pode verificar a área superficial das partículas, assim como volume total de poros.
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Pode identificar a morfologia da superfície, tamanho das partículas.
Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	Podem ser identificados a estrutura local, tamanho e morfologia das partículas.
Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	Composição da superfície e mapeamento elementar das partículas.
Potencial Zeta (PZ)	Estabilidade das partículas: carga superficial.
Espectroscopia de absorção de UV-Visível (UV-Vis)	Índice de dispersividade e pode indicar a formação de NPs.
Espalhamento dinâmico de luz (DLS)	Distribuição do tamanho médio das partículas.

O estudo das características morfológicas (forma e dimensões), estruturais (como cristalinidade e fases), ópticas, assim como a composição, área superficial e estabilidade das NPs, são fundamentais para análise a aplicação dessas partículas (KHAN; *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2014). Como exemplo, quando as NPs são produzidas para aplicações em sensores, se a sua distribuição de tamanhos for monodispersa a relação sinal/ruído será melhor (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

2.2.6 Estudos das sínteses de nanopartículas a partir de resíduos de placas de circuito impresso

Diante da oportunidade de utilização dos metais de fontes secundárias de materiais, diversos estudos tem sido realizados para a reciclagem de metais e a reinserção destes para a fabricação de novos produtos e processos.

Gautam *et al.* (2023) lixiviaram placas mãe de computadores com HNO₃ (3M) a 30°C, durante 2h e relação sólido/líquido 1/20. A solução de lixiviação resultante foi filtrada e depois agitada magneticamente. A agitação foi mantida e uma solução de NaOH (1M), em temperatura ambiente, foi adicionada até que o pH da solução atingisse 8,5. Os precipitados formados foram lavados, deixados em uma estufa a 60°C, moídos e submetidos a um processo de calcinação de 4h em mufla a 400°C. Em seguida, o material formado foi caracterizado como NPs de CuO e aplicado na degradação fotocatalítica do azul de metileno.

Rajkumar *et al.* (2022) lixiviaram RPCI com uma mistura de 50ml HCl (37%) e 50ml de HNO₃ (63%). Em seguida, 30 ml de NaOH (3M) foram adicionados gota a gota sob agitação na mistura e um precipitado foi obtido. Esse precipitado foi filtrado, lavado com água e acetona e seco a 80°C por 6h. O produto recuperado foi calcinado a 400°C por 4h, caracterizado como CuO e utilizadas para a fabricação de capacitores.

Seif El-Nasr *et al.* (2020) utilizaram o processamento hidrometalúrgico (solução de amônia a 8%, soluções de sal de amônio com concentração variando de 0,5 a 2,0) para a extração de Cu de RPCIs computadores. CuNPs esféricas de tamanhos de 5 a 32nm foram sintetizadas a partir da solução de lixiviação, com ácido L-ascórbico e CTAB como modificador à temperatura ambiente.

Tatariants *et al.* (2018) também estudaram a recuperação de Cu para a síntese de CuNPs a partir de REEE (placas mãe, vídeo e memória). O processo de síntese foi realizado em duas etapas: a preparação de soluções aquosas de sulfato de cobre

(II) do Cu recuperado e a redução utilizando ciclodextrinas, que também foram utilizadas como estabilizante. Os resultados mostraram que as CuNPs produzidas tiveram um tamanho médio de 7nm e rendimento de 90%.

Apesar de existirem estudos na literatura, um dos desafios dessas rotas é a presença de materiais ou impurezas que podem ser potencialmente tóxicos, de acordo com a aplicação da nanopartícula produzida, como por exemplo podemos citar a presença de outros metais, de estabilizantes, monômeros residuais, iniciadores de polimerização e grandes agregados poliméricos (LIMAYEM; *et al.*, 2004). Por isso, técnicas hidrometalúrgicas, citadas anteriormente, podem ser empregadas para a obtenção de uma solução de dispersão de NPs com menores concentrações desses contaminantes, e, conseqüentemente, a formação de produtos de maior qualidade.

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a síntese de nanopartículas a partir do cobre extraído do resíduo de placas de circuito impresso do tipo placa mãe.

- Desenvolver uma rota de síntese de nanopartículas de cobre via redução química, utilizando o sulfato de cobre como solução precursora e o ácido ascórbico como agente redutor e estabilizante.
- Aplicar a rota de síntese desenvolvida para a produção de nanopartículas de cobre, utilizando o licor de lixiviação obtido de placas de circuito impresso como precursora antes e após a purificação deste licor.
- Utilizar o ácido ascórbico, considerado um "reagente verde", como agente redutor e estabilizante na síntese de nanopartículas de cobre a partir da reciclagem de placas de circuito impresso.
- Purificar o licor de lixiviação antes da síntese das nanopartículas para a redução da presença de outros metais na solução de dispersão dessas partículas.

A partir dos resultados que serão alcançados, espera-se apresentar uma rota de reciclagem e síntese de nanopartículas de cobre a partir de um resíduo de equipamento eletroeletrônico, evidenciando que existem oportunidades capazes de agregar valor ao processo de reciclagem para a produção de novos produtos, mitigar impactos ambientais e sociais relacionados à disposição incorreta desses resíduos, além de gerar valor econômico por meio da recuperação de materiais considerados críticos provenientes de fontes secundárias.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 15 apresenta as etapas que foram desenvolvidas para recuperação de cobre de resíduos de placas de circuito impresso do tipo placa mãe e síntese de nanopartículas de cobre.

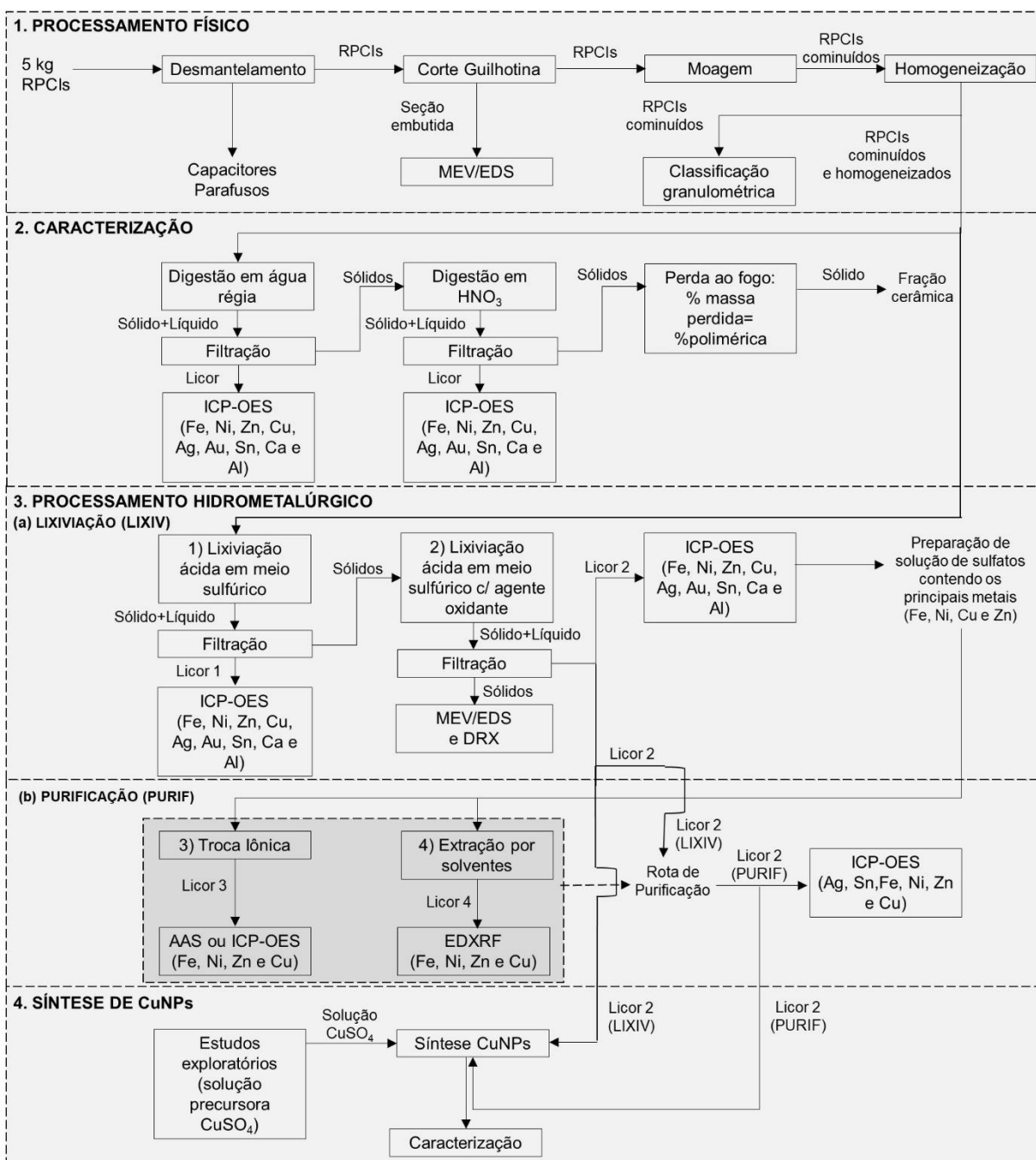


Figura 15: Etapas que foram realizadas para a síntese de CuNPs a partir da recuperação de Cu de RPCIs incluindo (1) processamento físico e (2) caracterização do resíduo; (3) processamento hidrometalúrgico (a) lixiviação e (b) purificação da solução lixiviada; e (5) síntese de CuNPs.

Conforme apresentado na Figura 15, as etapas que foram realizadas para a síntese de CuNPs a partir da recuperação de Cu do RPC, incluindo o processamento físico, caracterização e o processamento hidrometalúrgico do resíduo, que envolveu a lixiviação ácida seguida de purificação do licor lixiviado, e estudos de síntese e caracterização do material formado.

O resíduo das placas mãe *lead free* de marcas e anos de fabricação desconhecidos (Figura 16a) foi fornecido pelo Centro de Descarte e Reuso de Resíduos de Informática da Universidade de São Paulo (CEDIR-USP).

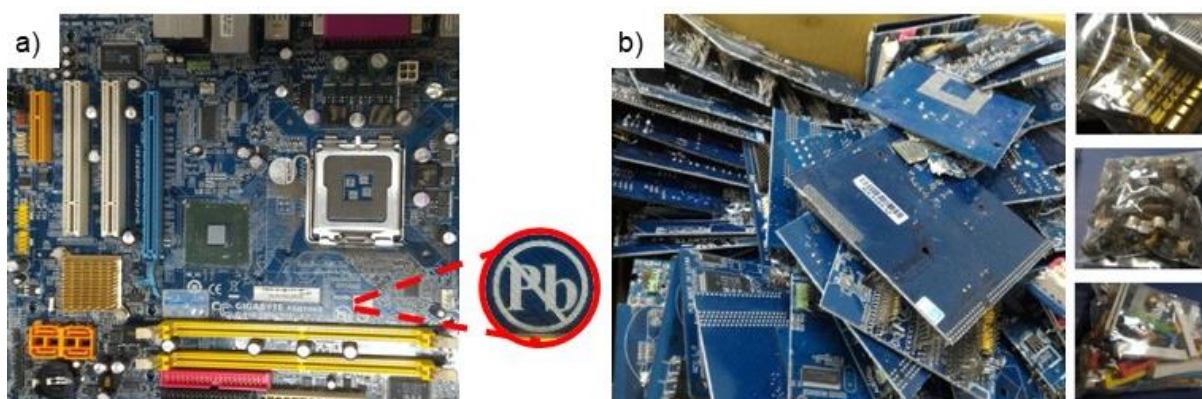


Figura 16: (a) Placa mãe *lead free* utilizada para recuperação de Cu no presente estudo; (b) Placas desmanteladas e cortadas em guilhotina.

A sucata (Figura 16a) foi processada e caracterizada de acordo com adaptações realizadas dos trabalhos de Yamane *et al.* (2011) e Moraes (2011). Essas placas foram desmanteladas e cortadas com uma guilhotina, anteriormente a este estudo (Figura 16b).

O desmantelamento foi realizado para minimização das etapas posteriores de tratamento do material a ser lixiviado e para a remoção de componentes que são considerados perigosos ou que requerem outros tratamentos, como os dissipadores de calor, parafusos, processadores e capacitores (CALDAS, 2017). O corte com guilhotina foi realizado para alimentação do moinho de facas.

Como o resíduo é composto por fibras de vidro que, ao passarem por um moinho de martelos, podem formar emaranhados de material por abrasão das partículas, dificultando as próximas etapas de recuperação (SILVAS, 2014), apenas o moinho de facas foi utilizado no processo de cominuição dos RPCs. Essa moagem foi realizada para a liberação e exposição dos metais constituintes da sucata para

realização das próximas etapas do processamento hidrometalúrgico (JIMÉNEZ CORREA, 2015).

Após a cominuição, as amostras foram homogeneizadas e quarteadas e as frações metálicas, poliméricas e cerâmicas foram estimadas através da digestão do resíduo seguida do ensaio de perda ao fogo. Nessa etapa, cinco amostras de 10g de material cominuído foram utilizadas para a caracterização deste resíduo e para garantir a representatividade do estudo. O resultado da média dos valores foi apresentado como a caracterização de cada fração do resíduo.

Em seguida, uma rota hidrometalúrgica de lixiviação ácida proposta nos estudos de Caldas (2017) foi aplicada para extração do Cu presente nesta sucata. Essa rota foi composta por duas etapas sequenciais de lixiviação. Após essa lixiviação, técnicas de troca iônica e extração por solvente foram utilizadas para a purificação da solução multielementar obtida na segunda lixiviação, visando a obtenção de uma solução de Cu para síntese de NPs.

Nos estudos exploratórios, os ensaios foram executados com o uso de uma solução precursora de sulfato de cobre para avaliar a formação de nanopartículas com a variação dos parâmetros de concentração de Cu e ácido ascórbico, pH, temperatura e tempo de reação. Foram consideradas a mudança de coloração e formação de precipitados para indicação de síntese. A partir dos resultados obtidos, os testes foram repetidos no licor real de lixiviação do resíduo, antes e após o processo de purificação adotado.

4.1 Processamento físico e caracterização do RPCIs

Os RPCIs foram processados e caracterizados de acordo com a rota mostrada na Figura 17.

O material passou, anteriormente a realização deste estudo, por etapas de desmantelamento e corte com guilhotina (Figura 16b). Uma parte da placa cortada foi embutida em resina epóxi para visualização da sua seção em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS- *Phenom Prox*, operando a 15kV) para análise da composição química.

A sucata foi cominuída em um moinho de facas (*RONE, FA2305*) com grelhas de 9, 3 e 2mm, para que o material fosse reduzido de tamanho (<2mm) por

cisalhamento (SILVAS, 2014). Em seguida, o material moído foi homogeneizado e quarteado em um quarteador tipo *Jones* e dividido em frações de $20\pm 0,5g$ e $10\pm 0,5g$.

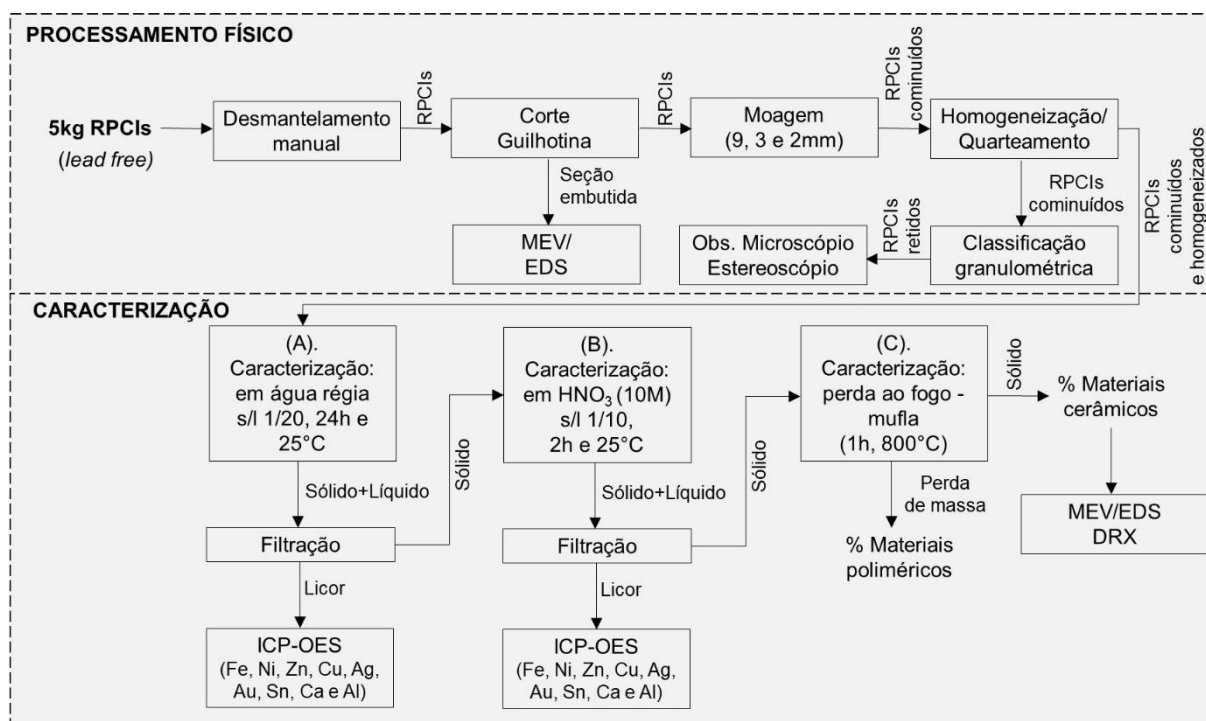


Figura 17: Rota adaptada de Yamane *et al.* (2011) e Moraes (2011) para o processamento físico e caracterização dos RPCIs.

Após a etapa de cominuição, para verificação da porcentagem de massa “perdida” no processo, três amostras de $20\pm 0,5g$ foram submetidas à análise granulométrica sob vibração (com agitador *A Brozinox*), durante 15min, em peneiras de aberturas: 4; 2; 1; 0,5; 0,25; 0,125; 0,075; 0,038mm e fundo (ou 5, 10, 18, 35, 60, 120, 200 e 400Mesh, respectivamente). O material retido em cada peneira foi observado por Microscópio Estereoscópio (*Zeiss Stemi 2000-C*). Os resultados foram expressos em porcentagem em massa da média dos valores das três amostras.

Amostras de $10\pm 0,5g$ foram solubilizadas, separadamente, em água régia ($1HNO_3:3HCl$, v/v), a $25^\circ C$, com relação sólido/líquido de 1/20 (10g de resíduo para 200mL de água régia). Após o tempo de contato de 24h, a solução resultante foi filtrada em papel de filtro quantitativo ($7,5\mu m$). O material sólido retido no papel de filtro foi lavado com água deionizada, deixado na capela por 24h e, posteriormente, seco em estufa ($60^\circ C$ por 24h) e pesado.

Esse material foi submetido a uma nova digestão em HNO_3 (10M), relação sólido/líquido de 1/10, a $25^\circ C$, por 2h, para verificação da presença de metais

remanescentes não digeridos em água régia. Após este período, a solução resultante foi novamente filtrada e os licores das duas etapas de digestão foram caracterizados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, *Agilent Technologies, 700*) para a quantificação dos seguintes metais: Ag, Au, Al, Ca, Cu, Fe, Ni, Sn e Zn.

O resíduo não solubilizado em HNO₃ (10M), de forma semelhante, foi seco e pesado, e foi considerado a fração cerâmica e polimérica das placas. Assim, todo este material não digerido foi transferido para navículas cerâmicas e colocado em mufla (por 1h, a 800°C, em atmosfera ambiente). Posteriormente, as amostras foram retiradas e pesadas para o cálculo das frações presentes nas RPCIs, conforme Equação 7 (SILVAS *et al.*, 2015; YAMANE *et al.*, 2011):

$$AT = FM + FP + FC$$

Equação 7

Onde:

AT = massa total de RPCIs (inicial da amostra);

FM = massa da fração metálica, obtida através da soma da quantidade de material solubilizado nas duas etapas de digestão;

FP = massa da fração polimérica, obtida da diferença entre a massa inicial e final do ensaio de perda ao fogo;

FC = massa da fração cerâmica, igual a fração final da amostra após o ensaio de perda ao fogo.

O material cerâmico, que foi considerado o resíduo total do ensaio na mufla, foi observado e analisado por MEV-EDS e por difratometria de raios-X (DRX-*MiniFlex300 Rigaku*), radiação incidente de Cu-K α ($\lambda = 1,546\text{\AA}$) e *software* de tratamento dos dados *PDXL2*.

4.2 Processamento hidrometalúrgico

4.2.1 Lixiviação dos metais

A extração dos metais foi realizada por meio da lixiviação em duas etapas (Figura 18), utilizando H_2SO_4 (2M), conforme rota definida por Caldas (2017) que estudou a extração de metais de placas de memória e mãe de computadores.

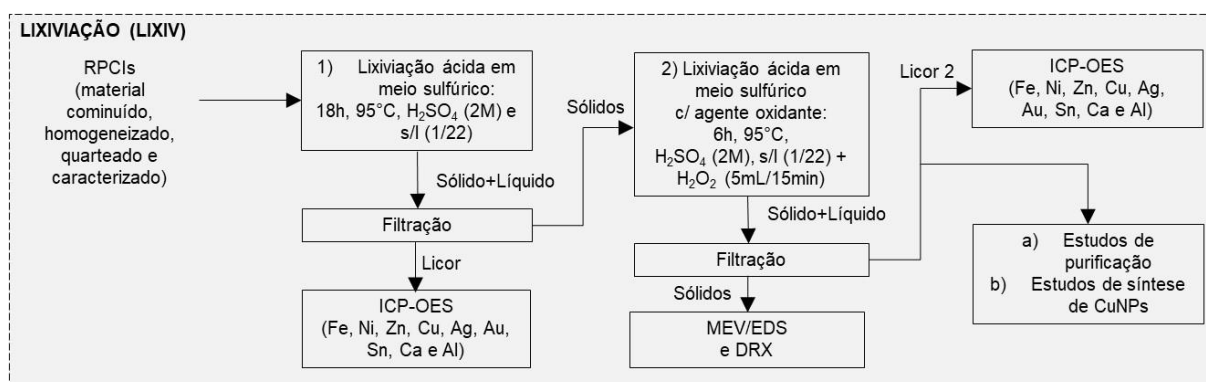


Figura 18: Rota de lixiviação dos metais baseada na metodologia de Caldas (2017).

Três amostras de $20 \pm 0,5g$ foram lixiviadas. O volume de ácido utilizado foi calculado proporcionalmente ao percentual de metais presentes na sucata, mantendo a relação metal/ácido de 1/19 e uma relação RPCI/líquido de 1/22, para que houvesse ácido suficiente para a lixiviação total dos metais caracterizados no presente trabalho (Figura 18). Os resultados de extração foram obtidos através da média dos valores encontrados.

A primeira lixiviação foi realizada com H_2SO_4 para extrair impurezas (Al, Ag, Ca, Al, Fe, Ni, Sn e Zn) que poderiam interferir nas etapas subsequentes de lixiviação (SILVAS, 2014) e para a síntese de CuNPs. A presença de Fe solúvel durante a lixiviação do Cu, por exemplo, pode promover o processo de cementação e, assim a redução do Cu, devido a diferença de potencial de oxirredução entre eles. Enquanto o Fe estiver presente em solução, sua lixiviação será prioritária em relação ao Cu, por isso, uma alternativa para este processo é a remoção do Fe, durante a primeira etapa (CALDAS, 2017; KAYA, 2016).

A segunda lixiviação objetivou a recuperação do Cu através da associação de H_2SO_4 e H_2O_2 (29%) e ela foi denominada lixiviação ácida em meio sulfúrico com adição de agente oxidante (SILVAS *et al.*, 2015).

4.2.1.1 Lixiviação ácida em meio sulfúrico

Inicialmente, três amostras de RPCIs cominuídas com massa de $20 \pm 0,5\text{g}$ foram colocadas separadamente em H_2SO_4 (2M), a 95°C , por 18h (Figura 18), na relação sólido/líquido de 1/22 (1g de RPCIs/22mL de ácido).

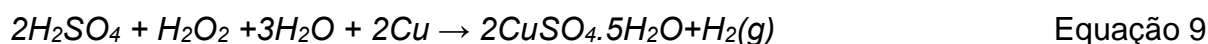
Após cada uma das etapas de lixiviação (em meio sulfúrico e em meio sulfúrico com adição de agente oxidante), o licor resultante foi filtrado (ainda quente) em papel de filtro quantitativo com filtração rápida e uma alíquota de 10mL do licor foi coletada para análise química (Ag, Al, Au, Ca, Al, Cu, Fe, Ni, Sn e Zn) em ICP-OES. O material retido no papel filtro (torta) foi lavado com água deionizada, seco em estufa (24h a 60°C), pesado e submetido à próxima etapa de lixiviação.

O pH e o potencial de oxirredução (ORP) foram medidos ao fim da reação. A extração dos metais em cada etapa foi calculada como a porcentagem em massa do metal lixiviado (identificada no ICP-OES) em relação a amostra bruta (caracterizada), conforme a Equação 8 (EL-NASR *et al.*, 2020).

$$\text{Metal recuperado (\%)} = \frac{\text{Metal solubilizado}}{\text{Metal total caracterizado}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

4.2.1.2 Lixiviação ácida em meio sulfúrico com adição de agente oxidante

Essa lixiviação ácida em meio sulfúrico foi realizada nas mesmas condições da etapa anterior (lixiviação ácida apresentada no item 4.2.1.1), porém a reação ocorreu por 6h com a adição de H_2O_2 a cada 15min. O volume de peróxido necessário foi estimado com base na estequiometria da reação apresentada na Equação 9 (JIMÉNEZ CORREA, 2015).



De acordo com a quantidade de Cu presente no resíduo e os cálculos estequiométricos, para a solubilização de 5,2g de Cu seria necessário 1mL de peróxido de hidrogênio. Apesar disso, em decorrência de perdas de oxigênio devido à temperatura, à agitação do sistema, e a tendência à decomposição do peróxido de

hidrogênio (JIMÉNEZ CORREA, 2015), foram utilizados $5 \pm 0,5$ mL (a cada 15min de reação).

4.2.2 Purificação do licor de lixiviação dos RPCIs

O uso de resinas de troca iônica e extração por solvente foram as técnicas de purificação avaliadas.

Após a lixiviação dos metais na segunda etapa, nos estudos de purificação (Figura 19), uma solução baseada no licor de lixiviação obtido no processo hidrometalúrgico foi preparada, considerando as concentrações de Cu extraído e a dos principais metais analisados (Fe, Ni e Zn), utilizando: sulfato de cobre penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sulfato de níquel hexa-hidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato de zinco hepta-hidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e sulfato ferroso hepta-hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

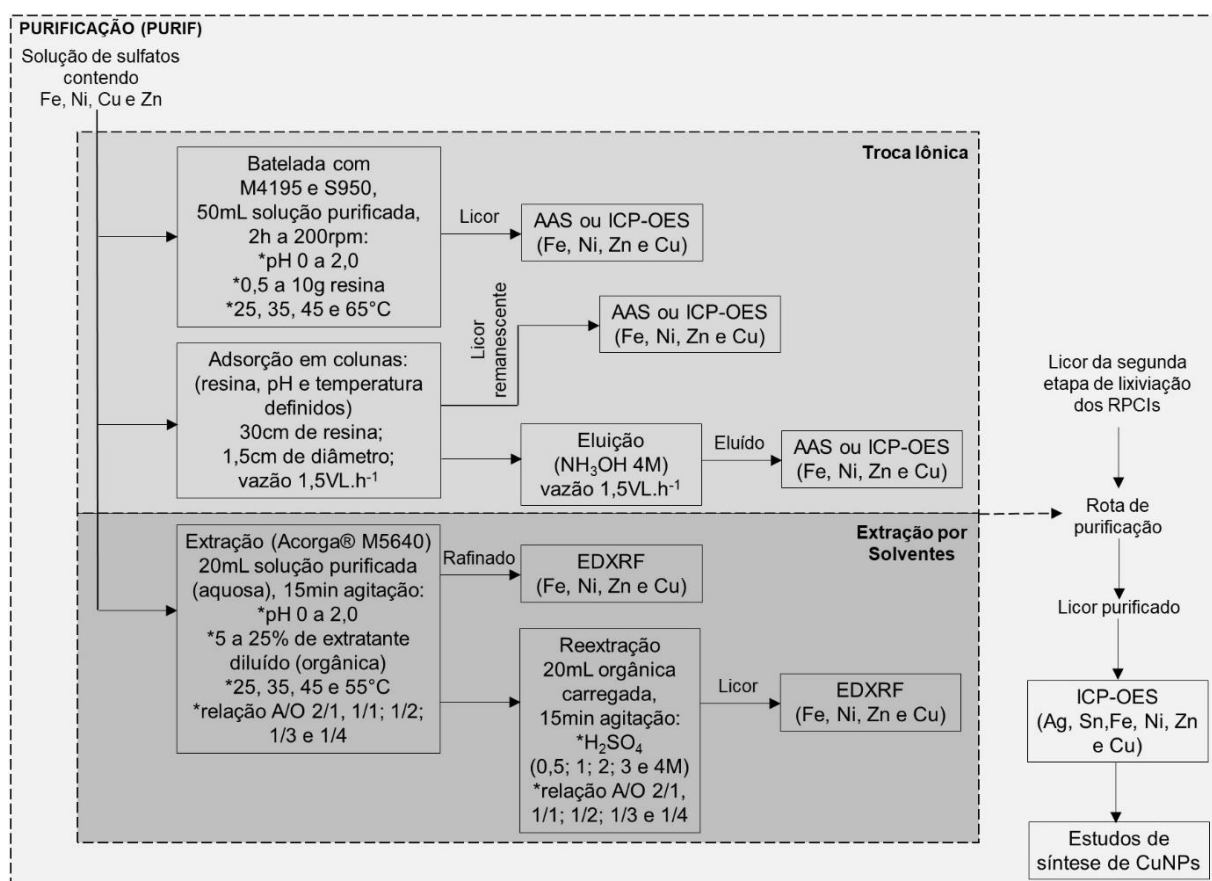


Figura 19: Estudos realizados para a purificação do licor de lixiviação dos RPCIs.

Após a definição da melhor rota e os parâmetros para a purificação (Figura 19), o licor de lixiviação dos RPCIs foi aplicado no processo definido. Após as etapas de

purificação, a análise química do licor purificado foi realizada para a identificação e quantificação do Cu, Fe, Ni, Zn, Ag e Sn por ICP-OES.

4.2.2.1 Troca Iônica

Duas resinas foram empregadas para os ensaios de troca iônica em batelada, sendo ambas quelantes com estrutura macroporosa e matriz de poliestireno divinilbenzeno (PS-DVB). Uma é funcionalizada pelo grupo bis-picolilamina (Figura 20a) e de nome comercial Dowex™ M4195, e a outra pelo grupo ácido aminofosfônico (Figura 20b) a Purolite® S950. Esses grupos funcionais de cada resina foram nomeados, respectivamente, como BP e AAM.

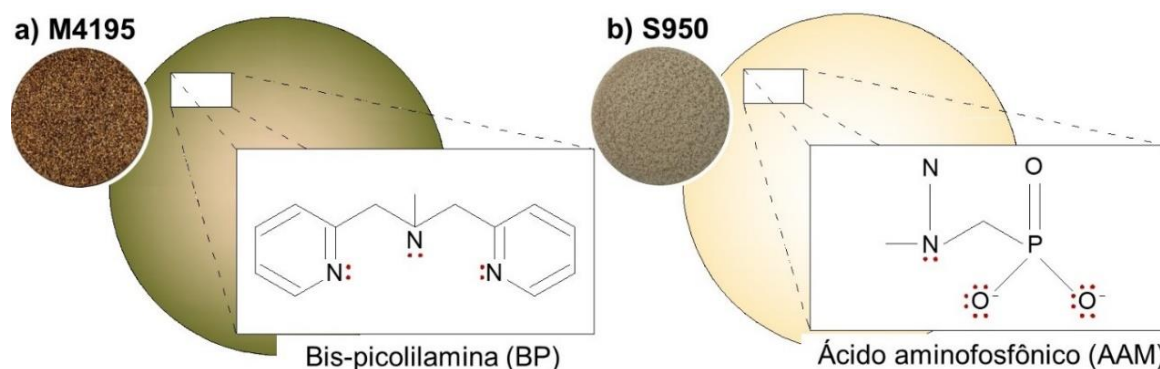


Figura 20: Representação estrutural dos grupos funcionais das resinas utilizadas nos estudos de troca iônica (a) M4195, bis-picolilamina (BP), e (b) S950, ácido aminofosfônico (AAM) (DEEPATANA; VALIX, 2008; JIMÉNEZ CORREA, 2019; KOŁODYŃSKA; FILA; HUBICKI, 2020; RILEY *et al.*, 2017; SOFIŃSKA-CHMIEL; KOŁODYŃSKA, 2018; VINCO *et al.*, 2022a; WOŁOWICZ; HUBICKI, 2012, 2022).

A Dowex™ M4195 (Figura 20a) possui a seguinte ordem de seletividade: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$ (“Dowex™ M4195”; GRINSTEAD, 1984; RILEY *et al.*, 2017; SOFIŃSKA-CHMIEL; KOŁODYŃSKA, 2018). Enquanto a Purolite® S950 (Figura 20b) apresenta a ordem de seletividade, em pH ácido, $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+} = \text{Cu}^{2+}$ (DEEPATANA *et al.*, 2006; “Purolite® S950”; RILEY *et al.*, 2017).

Antes de serem utilizadas na troca iônica, as resinas foram preparadas, sequencialmente, por: (1) lavagem com HCl (4M), durante 2h, a 25°C, em *Erlenmeyer* de 250mL, com agitação de 200rpm em *shaker* orbital; (2) lavagem em água ultrapura; (3) filtração; e (4) secagem em estufa (a 60°C, durante 24h) visando a remoção de possíveis impurezas físicas remanescentes da sua fabricação e para carregamento

dos seus grupos funcionais com íons trocáveis H⁺ (DEEPATANA *et al.*, 2006; JIMÉNEZ CORREA, 2019; PEREZ *et al.*, 2020b; VINCO *et al.*, 2022a, 2022b).

A) Ensaios em batelada

Os ensaios em batelada foram realizados para o estudo da influência da variação do pH, da temperatura, e da relação entre a massa de resina e o volume de solução na capacidade de troca iônica de cada resina para o Cu, Zn, Fe e Ni (Tabela 4).

Tabela 4: Parâmetros avaliados nos ensaios de troca iônica em batelada, com 50mL de solução a ser purificada, 200rpm e 2h de reação (a) grupo funcional; (b) pH; (c) massa; e (d) temperatura.

Grupo funcional	pH	Massa resina (g)	Temperatura (°C)
BP e AAM	0,0	1,0	25
	0,5		
	1,0		
	2,0		
	2,0		
	2,0	0,5	25
		2,0	
		4,0	
		6,0	
		8,0	
2,0	0,5	0,5	25
			35
			45
			65

As resinas foram pesadas e colocadas em contato com 50mL da solução contendo Cu em frascos *Erlenmeyer* de 250mL sob agitação de 200rpm em agitador orbital, durante 2h. Antes e após os testes de troca iônica, as soluções foram analisadas quimicamente por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS-*SHIMADZU*, AA-7000) e ICP-OES para a quantificação desses elementos (Cu, Ni, Zn e Fe).

As Equações 10 e 11 foram utilizadas para quantificar, respectivamente, a porcentagem de cada metal adsorvida e a capacidade de troca da resina para cada íon metálico adsorvido (DEEPATANA; VALIX, 2008; MORCALI *et al.*, 2014; SOFIŃSKA-CHMIEL; KOŁODYŃSKA, 2016).

$$\%S = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \% \quad \text{Equação 10}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times v \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

$\%S$ = porcentagem de íons adsorvidos;

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1});

C_0 e C_e = concentrações dos metais na fase líquida no início e no equilíbrio, respectivamente (mg.L^{-1});

v = volume da solução (L);

m = massa da resina (g).

Inicialmente, foi verificado em que pH o Cu seria adsorvido em maior percentual sem a coadsorção dos outros metais (Fe, Ni e Zn) em solução ou o contrário (em que os outros metais teriam maior recuperação sem a presença do Cu). Assim, a faixa de pH estudada foi de 0 a 2,0 (Tabela 4) porque o Fe poderia precipitar acima deste valor e causar a coprecipitação de outros metais como o Cu (BOTELHO JUNIOR *et al.*, 2019a; CALDAS *et al.*, 2021; PEREZ *et al.*, 2020a; VINCO *et al.*, 2022a).

Em seguida, após a definição do pH, foram realizados testes para avaliar a variação da relação entre a massa das resinas e o volume de solução. A massa de resina foi variada entre 0,5 e 10g e os demais parâmetros mantidos em: 25°C, 2h, volume de solução de 50mL e 200rpm (Tabela 4). Esses testes foram realizados para o estudo dos mecanismos de adsorção de íons metálicos nos sítios ativos da resina que foram baseados em três modelos de isotermas de adsorção: *Langmuir*, *Freundlich*, e *Temkin* (MORCALI *et al.*, 2014; VINCO *et al.*, 2022a).

O modelo da isoterma de *Langmuir* (Equação 12) considera que o sistema de adsorção ocorre com a formação de uma monocamada saturada a partir da adsorção de um único íon em cada sítio ativo da resina, de forma que esses íons adsorvidos não interagem entre si e não migram no plano da superfície para outros sítios ativos (GHOGOMU *et al.*, 2013; PEREZ *et al.*, 2020a; SAMARGHANDI *et al.*, 2009).

O modelo de isoterma de *Freundlich* (Equação 13) assume que a adsorção dos íons ocorre em multicamadas que interagem entre si e relaciona a quantidade de íons

que podem ser adsorvidos com sua concentração em solução e também presume que a energia diminui exponencialmente ao final do processo de adsorção (BAO *et al.*, 2017; PEREZ *et al.*, 2020a; SAMARGHANDI *et al.*, 2009).

A isoterma de *Temkin* (Equação 14) se opõe ao modelo de *Freundlich*, assumindo que o calor/energia de adsorção de moléculas na superfície do adsorvente diminui linearmente e não em escala logarítmica e que as energias de ligação têm uma distribuição uniforme (PEREZ *et al.*, 2020a; SAMARGHANDI *et al.*, 2009).

$$q_e = q_m \frac{(b_L \cdot C_e)}{(1 + b_L \cdot C_e)} \quad \text{Equação 12}$$

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 13}$$

$$q_e = B_T \cdot \ln(A_T \cdot C_e) \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

b_L = constante de *Langmuir* relacionada com a energia de sorção e a constante de equilíbrio ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);

q_m = capacidade máxima de adsorção em monocamada saturada do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C_e = concentração final do íon metálico na fase líquida ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

K_f = constante de *Freundlich* relacionada com a capacidade de adsorção ($(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{1/n}$);

n = constante relacionada com a intensidade de adsorção ou o grau de favorabilidade de adsorção;

$B_T = \frac{R \cdot T}{b_T}$, está relacionado com o calor de adsorção b_T (em $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ que é a constante de isoterma de *Temkin*);

R = constante universal dos gases ($8,314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

T = temperatura absoluta;

A_T = constante de equilíbrio de ligação da isoterma de *Temkin* ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

A Equação 11 foi utilizada para o cálculo da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e os ajustes dos dados dos modelos de isotermas de *Langmuir*,

Freundlich, e *Temkin*, respectivamente, ocorreram por meio da linearização das Equações 12, 13 e 14 que são representadas pelas Equações 15, 16 e 17 (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; DEEPATANA; VALIX, 2008; DENG *et al.*, 2020).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{(b_L \cdot q_m)} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Equação 15}$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad \text{Equação 16}$$

$$q_e = B_T \cdot \ln A_T + B_T \cdot \ln C_e \quad \text{Equação 17}$$

O efeito da variação da temperatura (de 25°C a 65°C) na quantidade adsorvida de metais pelas resinas e a espontaneidade do processo foram verificados na análise termodinâmica (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). Para estes estudos foram utilizados 0,5g de resina, 50mL de solução, a 200rpm, em 2h de reação (Tabela 4). Após os ensaios com a variação da temperatura do sistema, as energias de entalpia (ΔH^0), entropia (ΔS^0), e energia livre de Gibbs (ΔG^0) foram calculadas através das Equações 19 e 21 que podem ser obtidas através das Equações 18 e 20 (ANASTOPOULOS *et al.*, 2016; KOŁODYŃSKA *et al.*, 2019; MORCALI *et al.*, 2014; NNAJI *et al.*, 2021; VINCO *et al.*, 2022a):

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K_{eq} \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

$K_{eq} = \frac{q_e}{C_e} \cdot 10^3$, é a constante de equilíbrio (adimensional).

No equilíbrio, $\Delta G = 0$, assim, substituindo ΔG e isolando ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{eq} \quad \text{Equação 19}$$

Considerando a equação de *Van't Hoff*:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad \text{Equação 20}$$

Substituindo a Equação 19 na 20:

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R.T} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad \text{Equação 21}$$

Assim, as funções termodinâmicas ΔH° e ΔS° foram obtidas, respectivamente, da inclinação ($\Delta H^{\circ} = -a.R$) e intercepto no eixo das ordenadas (de $\Delta S^{\circ} = b.R$) do gráfico $\ln K_{eq}$ vs T^{-1} , e ΔG° da Equação 20.

A) Ensaios em coluna de leito fixo

Após os testes em batelada, a temperatura e o pH foram escolhidos para adsorção nos ensaios em coluna de leito fixo. Antes da realização destes testes, ocorreu uma etapa da ambientação das resinas, em que a coluna montada com as resinas foi alimentada com uma solução aquosa no mesmo pH escolhido para a purificação.

Na Figura 21, é esquematizado o sistema que foi utilizado nos ensaios em coluna.

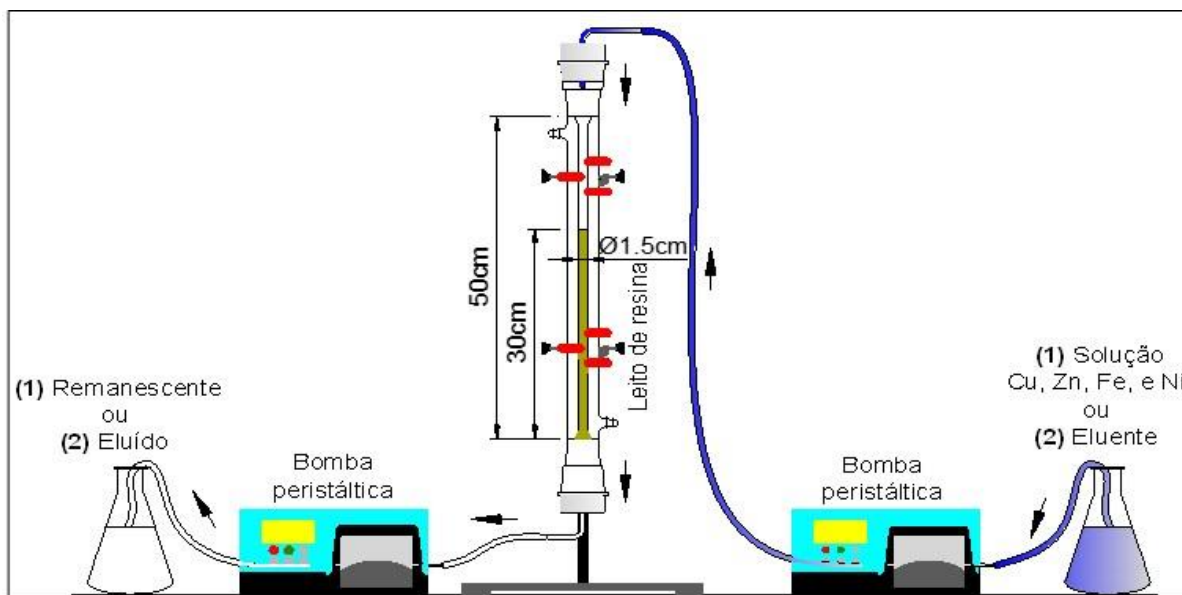


Figura 21: O sistema que foi utilizado nos ensaios de uma coluna de leito fixo nas etapas de (1) adsorção e (2) eluição.

Tanto no carregamento quanto na eluição dos ensaios de coluna (Figura 21), as soluções foram bombeadas em fluxo descendente com o uso de duas bombas

peristálticas (uma a montante e outra a jusante da coluna). O leito de resina (espaço da coluna ocupado pela resina) possuía 30cm de altura que esteve empacotado em uma coluna de 50cm de altura e 1,5cm de diâmetro. Os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente e uma vazão operacional de 1,5 volume de leito por hora (VL.h^{-1}) (BOTELHO JUNIOR *et al.*, 2019a; PEREZ *et al.*, 2020b).

O ponto de ruptura foi adotado quando a concentração no remanescente (C) correspondeu a 10% da concentração de entrada na coluna (C_0) (GOMES *et al.*, 2017; TAVAKOLI *et al.*, 2013).

O estudo da eluição da coluna de troca iônica foi realizado com o mesmo aparato, vazão ($1,5\text{VL.h}^{-1}$), temperatura (25°C) e utilizando 190mL de NH_4OH (4M) como eluente. O eluente foi bombeado através da coluna contendo as resinas carregadas com metais durante a adsorção.

As concentrações de Cu, Fe, Zn, e Ni foram quantificadas antes (C_0) e após (C) a etapa de alimentação nos processos de adsorção e eluição por AAS e ICP-OES. A razão C/C_0 indicou a porcentagem de metal que foi adsorvida pela resina em função dos volumes do leito equivalentes em solução que foram bombeados para o sistema. Os testes de eluição foram realizados com NH_4OH (4M) nas mesmas condições da etapa de carregamento para eluição seletiva do Cu (JANIN *et al.*, 2009; KOŁODYŃSKA, *et al.*, 2014; JIMÉNEZ CORREA, 2019).

A capacidade de ruptura da resina em coluna é a capacidade de troca de uma quantidade conhecida de resina em relação a um íon metálico no ponto de ruptura e ela foi calculada conforme Equação 22. O ponto de ruptura foi considerado, conforme a literatura, no ponto em que, a concentração no remanescente (C) correspondeu a 10% da concentração de entrada na coluna (C_0) (GOMES *et al.*, 2017; TAVAKOLI *et al.*, 2013).

$$C_r = \frac{C_0 \cdot V_{10\%}}{m}$$

Equação 22

C_r = capacidade de ruptura da resina em coluna;

C_0 = concentrações dos metais na fase líquida no início (g.L^{-1});

$V_{10\%}$ = é o volume de solução que passa pela coluna quando a concentração de saída atinge 10% da concentração inicial (L);

m = massa da resina (g) que foi estimada através do volume de leito e da densidade da resina que foi considerada igual a $0,95\text{g.mL}^{-1}$ (JIMÉNEZ CORREA, 2019).

4.2.2.2 Extração por solventes

A fase orgânica (O) utilizada foi composta de um extratante hidroxí-oxima, que possui o nome comercial de Acorga® M5640 e foi diluído em querosene de grau comercial (P.A).

A estrutura química do agente ativo do extratante é mostrada na Figura 22.

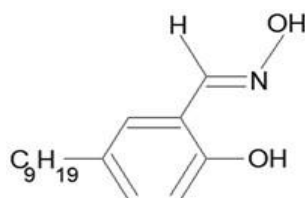


Figura 22: Estrutura química do reagente ativo do Acorga® M5640, o 5-nonil-2-hidroxí-benzaldoxima, com massa molar de $263,38\text{ g.mol}^{-1}$ (Adaptado de AGARWAL *et al.*, 2012 e WILSON *et al.*, 2014).

Esse extratante foi cedido pela Empresa Rhodia Brasil S.A para realização dos estudos propostos e é utilizado por ser seletivo para a recuperação de Cu(II) em soluções que contêm Zn e Fe (ALIPRANDINI, 2017; TANAYDIN; DEMIRKIRAN, 2020). Além disso, ele possui em sua composição, de acordo com a mesma Empresa, uma mistura da substância ativa 5-nonil-2-hidroxí-benzaldoxima (30-60% da concentração) (Figura 22) com diisobutirato de 1-isopropil-2,2-dimetiltrimetileno (15-40%) e destilados do petróleo leves tratados com hidrogênio (10-30%) (AGARWAL *et al.*, 2012; S.A., 2023).

Os ensaios de extração por solventes foram conduzidos em duas etapas (Figura 23): extração e reextração.

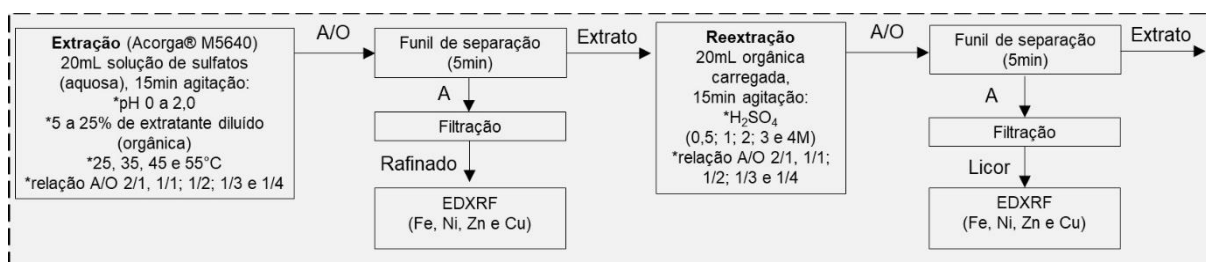


Figura 23: Etapas dos ensaios de extração por solventes.

A) Ensaio de extração

Na etapa de extração, 20mL da solução a ser purificada, chamada fase aquosa (A), foi colocada em contato com 20mL da fase orgânica (O), ou seja, na relação A/O 1/1, em agitação magnética constante, durante 15min, a 25°C. Em seguida, as fases foram colocadas em um funil de separação e deixadas em repouso durante 5min (SRIDHAR; VERMA, 2011) e, ao final deste tempo, a fase aquosa foi removida do funil e filtrada a 25°C. A fase aquosa, após cada etapa de separação (na extração e na reextração) foi filtrada em papel de filtro (*Whatman 3*, qualitativo) para retenção do possível orgânico remanescente.

As concentrações dos metais nas etapas de extração e reextração foram determinadas por alíquotas retiradas da fase aquosa antes e depois (refinado) do processo, através da técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (*EDXRF, Shimadzu, 7200*). Assim, as porcentagens de extração e reextração foram calculadas de acordo com a Equação 23 (NOZARI; AZIZI, 2020; WANG *et al.*, 2019):

$$\% = \frac{([]i.Vi) - ([]f.Vf)}{([]i.Vi)} \cdot 100 \quad \text{Equação 23}$$

Em que, na extração:

[]i = concentração do metal no licor a ser purificado (antes da extração);

Vi = volume do licor a ser purificado (utilizado na extração);

[]f = a concentração do metal no refinado;

Vf = volume do refinado.

E na reextração:

[]i = a concentração do metal antes da reextração, ou seja, é a concentração na fase orgânica, dada pela diferença entre a massa inicial do metal na solução a ser purificada (antes da extração) e a massa do metal no refinado (após a extração);

Vi = volume da fase orgânica carregada;

[]f = concentração do metal depois da reextração na fase aquosa (H₂SO₄);

V_f = volume da solução aquosa de reextração (H_2SO_4).

Além disso, o coeficiente de distribuição (D) e o fator de separação na extração (S) foram calculados, respectivamente, através das Equações 24 e 25, considerando a temperatura constante (ALIPRANDINI, 2017; NOZARI; AZIZI, 2020; OTHMAN; NOAH; SULIMAN, 2023; WANG *et al.*, 2019).

$$D = \frac{[M]_{(org)}}{[M]_{(aq)}} \quad \text{Equação 24}$$

$$S_{\frac{X}{Y}} = \frac{D_{(X)}}{D_{(Y)}} \quad \text{Equação 25}$$

Onde:

$[M]_{(org)}$ = concentração do metal na fase orgânica;

$[M]_{(aq)}$ = concentração do mesmo metal na fase aquosa no equilíbrio;

$D_{(X)}$ = coeficiente de distribuição do íon X;

$D_{(Y)}$ = coeficiente de distribuição do íon Y.

Os parâmetros avaliados na etapa de extração (Tabela 5) foram o pH (0; 0,5; 1; 1,5; e 2,0); a temperatura (25, 35, 45, e 55°C) (NOZARI; AZIZI, 2020; TANAYDIN; DEMIRKIRAN, 2020); a relação A/O (2/1; 1/1; 1/2; 1/3 e 1/4) e a porcentagem de diluição do extratante (5, 10, 15, 20 e 25%v/v) (YUXIN *et al.*, 2023).

Inicialmente, a concentração de 5%(v/v) de Acorga diluído em querosene, a 25°C, e relação A/O de 1/1 foram os parâmetros utilizados para os estudos de definição do valor de pH (de 0 a 2,0) da fase aquosa (Tabela 5). A modificação/controlado do pH foi realizada na fase aquosa, em seguida, as duas fases (aquosa e orgânica) foram adicionadas em um béquer sob agitação constante por 15min e o pH estudado foi monitorado e mantido durante este período. O pH foi ajustado na extração com soluções de H_2SO_4 P.A (98%) e NaOH (10M). Após os 15min de contato e agitação, as fases foram adicionadas em um funil de separação e deixadas em repouso por 5min, em seguida elas foram filtradas (ALIPRANDINI, 2017; DE OLIVEIRA, 2022). A

fase aquosa foi analisada quimicamente para identificação dos metais presentes e a orgânica utilizada nos ensaios de reextração.

Tabela 5: Parâmetros avaliados nos ensaios de extração, com 20mL de solução a ser purificada e 15min de reação (a) pH; (b) diluição do extratante; (c) temperatura; e (d) A/O.

pH	Acorga diluído (%)	Temperatura (°C)	Relação A/O
0,0			
0,5			
1,0	5	25	1/1
1,5			
2,0			
		35	
2,0	5	45	1/1
		55	
			1/2
2,0	5	25	2/1
			3/1
			4/1
	10		
	15		
2,0	20	25	1/1
	25		
2,0	20	25	3/1

Os testes de extração foram realizados para observação do efeito da modificação e definição dos valores de pH e temperatura, afim de ser obtida a maior porcentagem de extração do Cu e menor coextração dos outros metais. A relação A/O foi variada em 2/1; 1/1; 1/2; 1/3 e 1/4 para elaboração do diagrama de *McCabe-Thiele* e determinação do número de contatos teóricos para recuperação do Cu, com a aplicação dos parâmetros determinados de pH e temperatura (Tabela 5). Em seguida, a recuperação dos metais foi verificada a partir da porcentagem de diluição do extratante e variação da relação A/O da diluição assumida.

B) Ensaios de reextração

Na reextração, uma fase aquosa ácida (H₂SO₄) foi deixada em contato com a fase orgânica obtida a partir das condições ótimas de extração, em que o Cu foi extraído seletivamente. Diferentes concentrações de ácido sulfúrico (0,5; 1; 2; 3; e 4M) foram utilizadas. Após a definição da concentração do ácido, as relações A/O foram avaliadas: 1/2; 1/1; 2/1; 3/1; e 4/1. O ácido foi colocado em contato com a fase

orgânica carregada com os metais (após a extração) por 15min em agitação constante. Após este período, as duas fases foram vertidas em um funil de separação, em que permaneceram por 5min, e, em seguida, foram filtradas e a fase aquosa analisada quimicamente.

4.3 Síntese de nanopartículas de cobre

Os estudos de síntese foram realizados a partir dos estágios exploratórios (Figura 24) em que, inicialmente, as concentrações de Cu e AA, o pH, temperatura e tempo de reação foram avaliados através da mudança de coloração e formação de precipitados para uma solução precursora contendo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Através dos melhores resultados obtidos dos estudos exploratórios, os ensaios foram repetidos com o uso da solução real de lixiviação do resíduo.

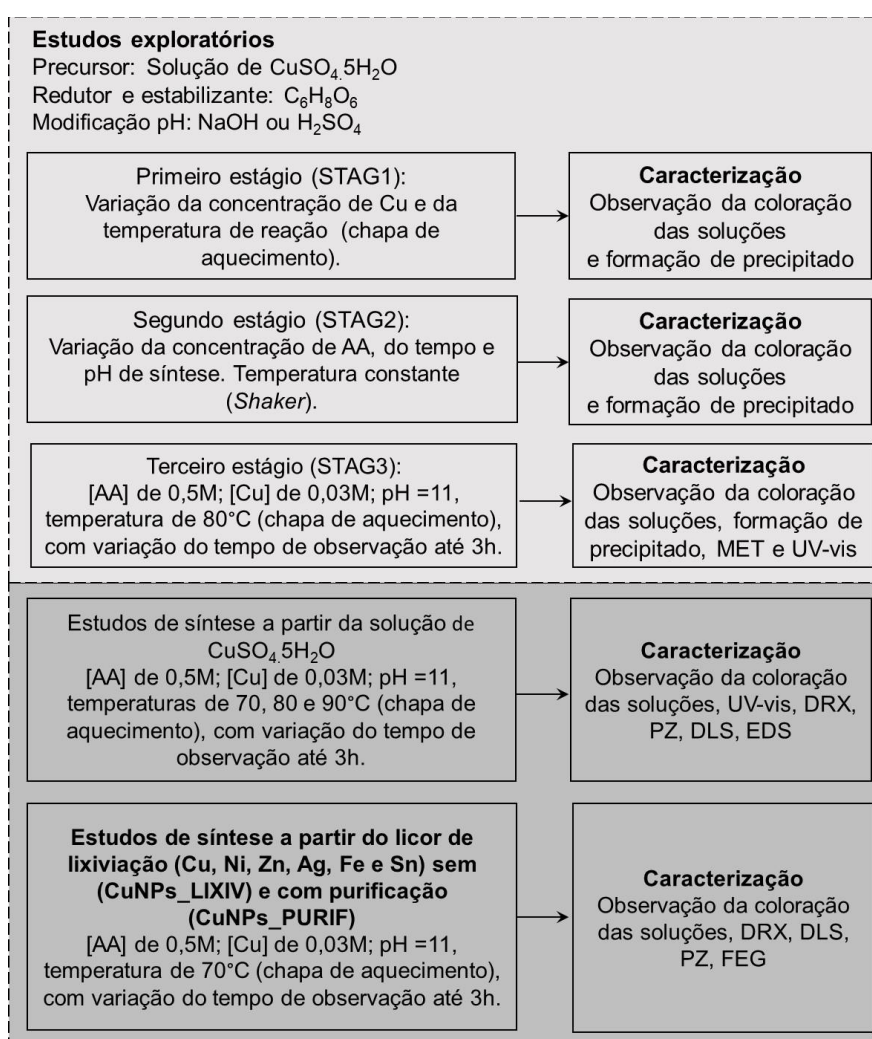


Figura 24: Etapas dos estudos de síntese de CuNPs realizadas.

4.3.1 Estudos exploratórios

Uma solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi preparada para obtenção de 0,3M de Cu. Esta solução foi utilizada como precursora na síntese de CuNPs via redução química em meio aquoso.

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada e as sínteses não foram realizadas em atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio.

Estes estudos exploratórios foram realizados em três estágios sequenciais, para determinação de uma rota (metodologia) de síntese de CuNPs com a utilização do AA como agente redutor e estabilizante, através da variação do pH, tempo de reação, volume e concentração de reagentes e temperatura. A formação de CuNPs foi avaliada através da observação da mudança de coloração da solução precursora e/ou da formação de precipitados. Em que, os resultados considerados ideais para aplicação nos próximos testes foram a ausência da formação de precipitado e a verificação da coloração (marrom) da suspensão durante a síntese, que poderia indicar a formação de CuNPs.

No primeiro estágio (STAG1), a concentração de Cu e a temperatura de reação foram variados, e os testes foram realizados em *Erlenmeyer* e chapa de aquecimento e agitação constantes. Os testes, no estágio dois (STAG2), ocorreram com temperatura e agitação constantes, em um *Shaker (Multitron Pro)*, a temperatura de 65°C e agitação de 185rpm, o redutor foi adicionado a cada 1mL, e foram variados a concentração de AA, o tempo e pH de síntese. O terceiro (STAG3) foi realizado com chapa de aquecimento de agitação constantes com aplicação dos melhores parâmetros obtidos nas etapas anteriores e com variação do tempo de observação.

Para isso, as amostras foram nomeadas de acordo com a sequência mostrada na Figura 25.

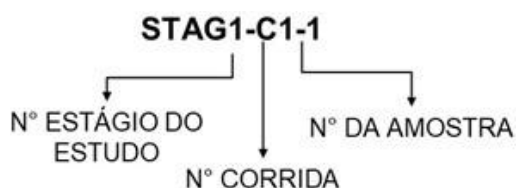


Figura 25: Nomenclatura das amostras dos estudos exploratórios de síntese de CuNPs.

Conforme apresentado na Figura 25, a nomenclatura adotada para os testes descreve o número do estágio do estudo, número da corrida e o número da amostra, em sequência.

4.3.1.1 Primeiro estágio-STAG1

No primeiro estágio (STAG1) as soluções precursoras foram aquecidas na chapa, mantidas sobre agitação constante e o agente redutor foi gotejado ($1\text{gota}\cdot\text{seg}^{-1}$), assim que a temperatura pré-estabelecida foi alcançada. A temperatura foi testada em um conjunto de testes (corridas) realizados (Tabela 6): C1 a $50 \pm 2^\circ\text{C}$; C2 a $60 \pm 2^\circ\text{C}$; e C3 a $75 \pm 2^\circ\text{C}$.

Tabela 6: Concentração, volume, período de observação, e temperatura estudados no primeiro estágio (STAG1), com três corridas (C1, C2 E C3), dos estudos exploratórios.

Corrida	Amostra	[Cu] (M)	CuSO ₄ (mL)	[AA] (M)	AA (mL)	Período de obs.	Temp. (°C)	pH _{inicial}
1	STAG1-C1-1	0,03	100	0,06	5,7	3min e 32seg	50±2	3,5
	STAG1-C1-2	0,03	100	0,06	8,8	2min e 14seg	50±2	4,2
	STAG1-C1-3	0,003	100	0,06	7,9	2min e 47seg	50±2	4,5
	STAG1-C1-4	0,3	10	0,06	15	5min	60±2	3,4
	STAG1-C1-5	0,03	10	0,06	17,1	5min	60±2	3,3
	STAG1-C1-6	0,003	10	0,06	9,9	5min	60±2	3,6
	STAG1-C1-7	0,3	10	0,25	15	(a)	50±2	3,6
	STAG1-C1-8	0,03	10	0,25	17,1	(a)	50±2	3,8
	STAG1-C1-9	0,003	10	0,25	9,9	(a)	50±2	4,0
2	STAG1-C2-1	0,3	10	0,06	10	2h	60±2	3,3
	STAG1-C2-2	0,03	10	0,06	10	2h	60±2	(a)
	STAG1-C2-3	0,003	10	0,06	10	2h	60±2	(a)
3	STAG1-C3-1	0,03	5	0,06	10	2h	75±2	1,8
	STAG1-C3-2	0,003	5	0,06	10	2h	75±2	2,2
	STAG1-C3-3	0,03	5	0,06	5	5h	75±2	2,2
	STAG1-C3-4	0,003	5	0,06	5	5h	75±2	2,5
	STAG1-C3-5	0,03	5	0,06	5	10min	75±2	12,0
	STAG1-C3-6	0,003	5	0,06	5	10min	75±2	11,9

(a) Não monitorado.

O volume de precursor, assim como o tempo de reação foram definidos conforme a formação de precipitado. O pH inicial foi medido após a adição do agente redutor. Apenas as amostras STAG1-C3-5 e STAG1-C3-6 tiveram o pH da solução corrigido para 12.

4.3.1.2 Segundo estágio-STAG2

As condições estudadas no segundo estágio (STAG2) são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Concentração, volume, período de observação, e temperatura estudados no segundo estágio (STAG2), com três (C1, C2 E C3), dos estudos exploratórios.

Corrida	Amostra	[Cu] (M)	CuSO ₄ (mL)	[AA] (M)	AA (mL)	Período de obs.	Temp. (°C)	pH _{inicial}
1	STAG2-C1-1	0,03	40	0,06	40	22h	65±2	1
	STAG2-C1-2		40	0,06	40			7
	STAG2-C1-3		20	0,10	20			1
	STAG2-C1-4		20	0,10	20			1
	STAG2-C1-5		15	1,00	15			1
	STAG2-C1-6		15	1,00	15			3
	STAG2-C1-7		15	1,00	15			5
	STAG2-C1-8		15	1,00	15			7
	STAG2-C1-9		15	1,00	15			11
2	STAG2-C2-1	0,03	15	0,50	15	22h	65±2	1
	STAG2-C2-2							3
	STAG2-C2-3							5
	STAG2-C2-4							7
	STAG2-C2-5							11
3	STAG2-C3-1	0,03	15	1,00	15	1h	65±2	5
	STAG2-C3-2			1,00		3h		5
	STAG2-C3-3			1,00		5h		5
	STAG2-C3-4			1,00		1h		7
	STAG2-C3-5			1,00		3h		7
	STAG2-C3-6			1,00		5h		7
	STAG2-C3-7			1,00		1h		11
	STAG2-C3-8			1,00		3h		11
	STAG2-C3-9			1,00		5h		11
	STAG2-C3-10			0,50		1h		5
	STAG2-C3-11			0,50		3h		5
	STAG2-C3-12			0,50		5h		5
	STAG2-C3-13			0,50		1h		7
	STAG2-C3-14			0,50		3h		7
	STAG2-C3-15			0,50		5h		7
	STAG2-C3-16			0,50		1h		11
	STAG2-C3-17			0,50		3h		11
	STAG2-C3-18			0,50		5h		11

4.3.1.3 Terceiro estágio-STAG3

No último estágio (STAG3), as condições testadas (Tabela 8) foram definidas a partir dos resultados dos testes anteriores, e uma corrida foi realizada. A solução redutora foi adicionada a solução precursora, a cada 1mL até atingir o volume total

previsto. Posteriormente, o pH da mistura foi corrigido, com NaOH (0,25M) adicionados da mesma forma, e colocada em uma chapa de aquecimento em agitação constante.

Tabela 8: Concentração, volume, período de observação, e temperatura estudados no terceiro estágio (STAG3) dos estudos exploratórios.

Amostra	[Cu] (M)	CuSO ₄ (mL)	[AA] (M)	AA (mL)	Período de obs. (h)	Temp. (°C)	pH _{inicial}
STAG3-1					0,5		
STAG3-2	0,03	15	0,50	15	1	80±2	11
STAG3-3					2		
STAG3-4					3		

As amostras de 0,5h; 1h; 2h e 3h foram caracterizadas por análises de espectroscopia de absorção de UV-Visível para verificação da formação de CuNPs.

A morfologia, disposição e dimensão das NPs da amostra de 3h (STAG3-6) foi analisada por MET (*JOEL, JEM 2100*), com tensão de aceleração de 200kV, ganho com filamento de hexaboreto de lantânio (LaB₆) e magnificação máxima de 1.500.000, no Instituto de Química da USP (IQ-USP). A amostra foi previamente centrifugada, com o uso de uma ultracentrífuga (*Beckman Coulter, Optimas XE-90*), por 25min em 4000rpm. Após a centrifugação, o sobrenadante foi avolumado em 4mL com isopropanol e a amostra foi agitada em um vórtex (CALDAS 2017; SUAREZ-CERDA *et al.*, 2017). Com a dispersão em álcool, a amostra foi gotejada em uma grade de níquel para análise por microscopia

As Tabelas 6, 7 e 8 apresentaram os parâmetros avaliados nos estudos exploratórios em que a concentração e volume do sal precursor e do agente redutor, tempo de reação, temperatura e pH foram observados. Assim, através dos resultados obtidos, foram adotados valores de concentração, volume, pH, temperatura e tempo de reação para a síntese das CuNPs.

4.3.2 Síntese e caracterização de nanopartículas de cobre a partir da solução de sulfato

A solução precursora de sulfato (15mL) contendo 0,03M de Cu foi colocada em um *Erlenmeyer* de 125mL e adicionou-se o agente redutor (0,50M de ácido ascórbico) a cada 1mL até o volume total de 15mL. Posteriormente, o pH da mistura foi corrigido

(inicialmente cerca 2,5) para pH igual a 11, com adição gradual de NaOH (0,25M), e colocada em uma chapa de aquecimento em agitação magnética constantes.

Realizaram-se testes, para a formação de NPs, utilizando diferentes temperaturas (70, 80 e 90°C), e alíquotas de 1,5mL foram retiradas em períodos distintos (10min, 30min, 50min, 1h, 2h e 3h) durante a síntese. Após a retirada do aquecimento (3h), as alíquotas foram armazenadas em meio aquoso, como sintetizadas, em tubos *Falcon*, para posterior caracterização.

Para a caracterização das NPs foram realizadas as análises de UV-visível (UV-Vis) para todas as alíquotas, para os diferentes tempos e temperaturas adotados. O potencial Zeta (PZ), DRX e espalhamento de luz dinâmico (DLS) foram realizados para as sínteses de 3h.

4.3.2.1 *Espectroscopia de absorção de UV-Visível (UV-Vis)*

A formação de CuNPs, a dispersividade e sua estabilidade ao longo do tempo foram verificadas através da espectroscopia UV-Vis (*Merck/Pharo 300M*), com uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1cm, após a retirada e resfriamento (a 25°C) de cada alíquota e sua diluição. A faixa de comprimento de onda situada entre 300 e 800nm foi utilizada e a solução obtida com CuNPs foi diluída quinze vezes em água deionizada (OLIVEIRA, 2013).

As amostras sintetizadas em diferentes temperaturas e no tempo de 3h, tiveram sua estabilidade observada pela técnica de UV-Vis e modificação da coloração em 7, 30 e 40 dias (BEGLETSOVA *et al.*, 2018; JAIN *et al.*, 2015; XIONG *et al.*, 2011).

4.3.2.2 *Difratometria de raios-X (DRX)*

A técnica de difratometria de raios-X foi empregada para identificação das características das NPs produzidas, ou seja, a confirmação das fases de cobre metálico e a presença de óxidos e/ou hidróxidos, tais como CuO, Cu₂O e Cu(OH)₂. Os difratogramas foram obtidos com varredura de 2θ° de 20° a 80°, com variação de 0,02° e velocidade de 2°.min⁻¹ e o *software* utilizado para o tratamento de dados foi o *PDLX2*. As amostras foram gotejadas no amostrador e secas em estufa a 60°C por 1h. O procedimento foi repetido até a formação de um filme sobre a superfície desse amostrador.

4.3.2.3 Potencial Zeta (PZ) e espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A distribuição do diâmetro médio em suspensão e verificação da estabilidade das partículas foi realizada, após quinze dias da síntese, com o equipamento *Zetasizer (Nano ZS, Malvern)* do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) da Universidade de São Paulo. A água foi utilizada como dispersante, com índice de refração de 1,33 e para as amostras (material) foram adotados valores de absorção igual a 1,00 e para o índice de refração de 0,50 (*Refractive index database*). As amostras verificadas tanto no DLS quanto no PZ foram diluídas quinze vezes para se adequarem a faixa de leitura do equipamento, em temperatura de 25°C. Para o DLS foram utilizadas cubetas modelo DTS0012 e para medir o PZ a DTS1070.

4.3.2.4 Conversão de Cu^{2+} em nanopartículas

A conversão foi definida como a parcela do cobre adicionado que foi convertido em cobre metálico na forma de partículas nanométricas (OLIVEIRA, 2013), calculada após 30 dias para as amostras sintetizadas para as temperaturas de 70, 80 e 90°C no tempo de 3h. As soluções de síntese foram centrifugadas em volumes de 4mL, a 30000rpm, por 15min, a 25°C (CALDAS, 2017). Segundo Oliveira (2013), após este procedimento, apenas a quantidade de cobre iônico estaria presente na solução, indicando quanto do cobre não reagiu para a formação das NPs.

O sobrenadante foi analisado quimicamente, com a utilização do equipamento de fluorescência de raios-X (EDX - *Panalytical*, modelo *Epsilon 3-XL*). E a conversão foi calculada através da Equação 26 (Adaptada de RAMOS *et al.*, 2019).

$$\% \text{conversão} = 100 - \left(\frac{\text{concentração sobrenadante de Cu}}{\text{concentração inicial de Cu}} \right) \quad \text{Equação 26}$$

Onde:

Concentração sobrenadante de Cu = a concentração encontrada no EDX;

Concentração inicial de Cu = a concentração de cobre inicial na solução precursora (0,03M).

4.3.3 Síntese a partir do licor de lixiviação dos RPCIs

Testes de síntese sem a purificação do licor (*CuNPs_LIXIV*) de lixiviação da segunda etapa ou lixiviação ácida em meio sulfúrico com adição de agente oxidante das placas de circuito impresso foram realizados. Este licor foi diluído para a obtenção de uma concentração de 0,03M de Cu. Os parâmetros de pH (11), tempo de agitação a quente (3h), volume (15mL AA/15mL de solução precursora, ou seja, do licor de lixiviação), e concentração de AA (0,50M), e temperatura (70°C) foram definidos conforme a síntese realizada com solução de sulfato. Após o processo de purificação, a mesma metodologia de síntese foi aplicada, utilizando o licor purificado como precursor (*CuNPs_PURIF*). As amostras sintetizadas foram caracterizadas por DRX e por DLS, PZ e MEV-FEG JEOL JSM 7401F do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Processamento físico e caracterização dos RPCIs

Após o recebimento dos RPCIs, uma seção da placa cortada foi embutida e analisada por MEV-EDS cuja imagem obtida através de elétrons retro-espalhados e a composição química qualitativa dos pontos da seção transversal da placa mãe são apresentadas na Figura 26.

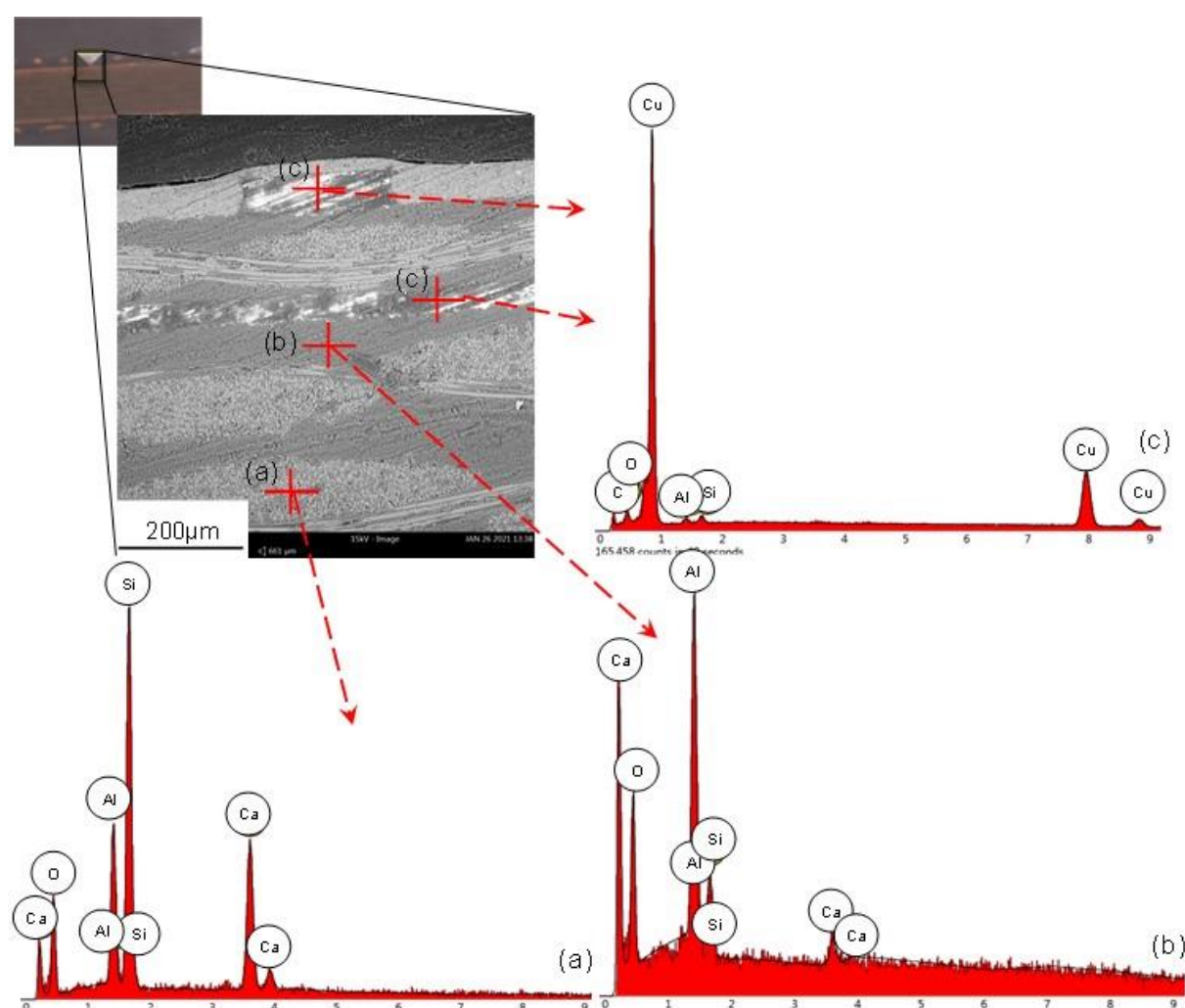


Figura 26: Imagem de elétrons retro-espalhados da seção da placa estudada indicando as regiões do espectro EDS (a) e (b) das fibras de vidro do substrato e (c) das camadas de Cu.

A Figura 26 mostra a seção transversal, com no mínimo quatro *layers*, da placa embutida, em que foram destacados os pontos (a), (b) e (c) e realizada a identificação de Cu, Ca, Al, Si e O. Através da composição, pode-se identificar as regiões: (a) das fibras de vidro na transversal que compõem o substrato das placas e são intercaladas

e compostas, predominantemente, de Si, O, Al e Ca; (b) das fibras de vidro dispostas no sentido longitudinal; e (c) das trilhas de Cu (CALDAS, 2017; YOUSEF *et al.*, 2020).

Durante o processo de cominuição do resíduo para posterior processamento hidrometalúrgico, cerca de 20% dos materiais podem ser perdidos (ABDELBASIR; *et al.*, 2018). As perdas ocorrem porque partículas finas e leves de fibra de vidro podem ser expelidas durante o processo (SILVAS, 2014). Yamane *et al.* (2011) obtiveram valores de perdas de 25% a 29% em massa do material cominuído, enquanto, no presente trabalho, a perda de material das amostras, durante a moagem, foi de 5,86% em massa.

Na Figura 27, é mostrada a análise granulométrica da placa de circuito impresso após cominuição e imagens obtidas por microscópio estereoscópio do material retido em cada peneira.

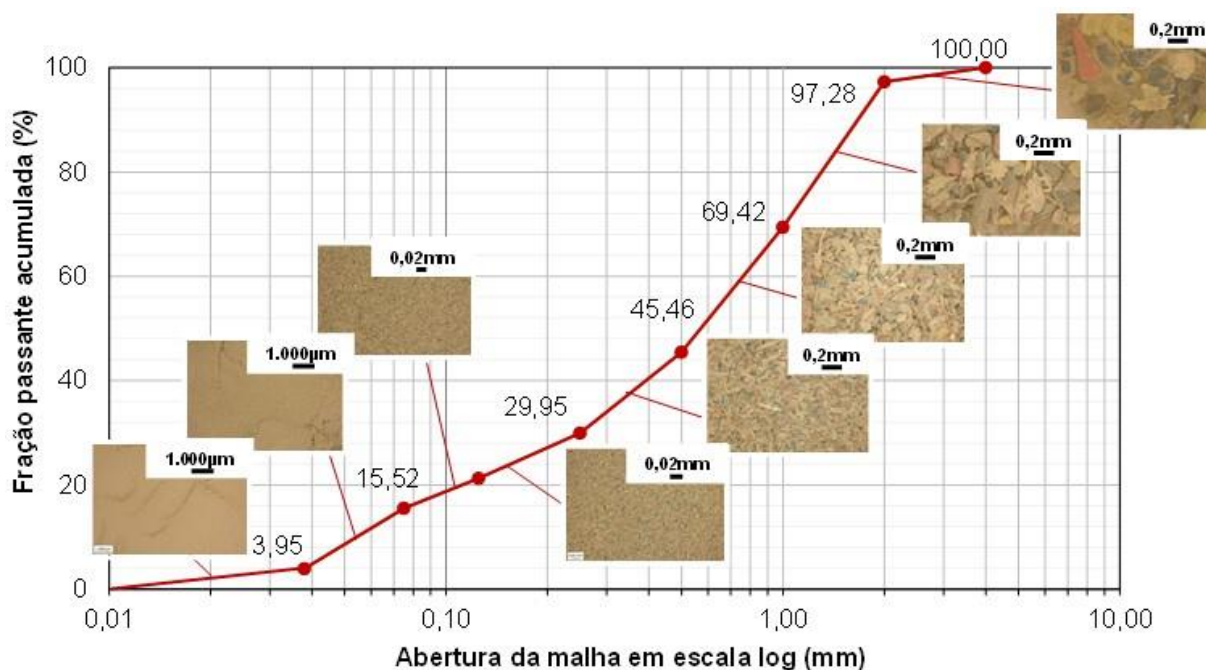


Figura 27: Curva da fração passante acumulada em função do \log do tamanho de partícula do resíduo de placa mãe após a cominuição.

A etapa de processamento físico teve como objetivos aumentar a área de superfície, expor as frações dos materiais constituintes dos RPCIs e obter tamanhos de partícula abaixo de 2mm para garantir a liberação de Cu, tanto para as etapas de caracterização química como para o processamento hidrometalúrgico desse resíduo (Yamane *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2011). A partir da curva da fração passante acumulada (Figura 27) da amostra cominuída, foi possível observar que 97,28% das partículas do material apresentou dimensões abaixo de 2mm.

Os resultados da caracterização química (Tabela 9) mostraram que o resíduo é composto de 40,43% em massa de metais, dos quais 40,29±3,13% foram solubilizados em água régia e 0,14±0,06% em ácido nítrico.

Tabela 9: Porcentagem mássica média dos metais presentes na placa mãe estudada, digeridos sequencialmente em água régia e ácido nítrico e analisados por ICP-OES.

Porcentagem em massa (%)			
Metal	Água régia	Ácido nítrico	Total
Ag	0,05	- ^(a)	0,05
Al	0,36	0,01	0,37
Au	0,01	- ^(a)	0,01
Ca	0,49	0,01	0,50
Cu	26,07	0,04	26,12
Fe	6,20	0,05	6,25
Ni	0,17	-	0,17
Sn	5,04	0,01	5,05
Zn	1,92	-	1,92
Total	40,29	0,14	40,43

^(a) Elementos que apresentaram concentrações abaixo de 0,5mg.L⁻¹ no referido licor.

A partir dos valores apresentados na Tabela 9, é possível verificar que as frações poliméricas e cerâmicas juntas corresponderam a 59,57% do resíduo. Após o ensaio de perda ao fogo, o balanço de massa foi calculado e a composição em massa do resíduo foi estimada em: 40,43±5,68% de metais; 30,60±2,55% de polímeros; e 28,97±3,18% de materiais cerâmicos.

Outros estudos também apresentaram as composições das frações metálicas, poliméricas e cerâmicas de PCIs. De Andrade *et al.* (2021) encontraram em placas mãe e de memória, respectivamente; 35,51% e 13,91% de metais; 38,70% e 48,40% de materiais cerâmicos e 25,79% e 32,68% de polímeros. Enquanto Yamane *et al.* (2011) caracterizaram RPCIs de telefones celulares com 63% de metais; 24% de cerâmicas e 13% em peso de polímeros; e para os RPCIs de computadores pessoais 45% de metais; 27% de polímeros e 28% em peso de cerâmica.

Esses resultados podem ser explicados pela heterogeneidade e complexidade da composição dessas sucatas que podem variar de acordo com seu ano de fabricação, modelo/tipo, aplicação e marca (ASHIQ *et al.*, 2019; CUI; ANDERSON, 2016; KAYA, 2016; SETHURAJAN *et al.*, 2019).

A imagem do resíduo do ensaio de perda ao fogo junto a imagem de elétrons retro-espalhados e a composição qualitativa da região analisada por MEV-EDS e ao difratograma são apresentados na Figura 28.

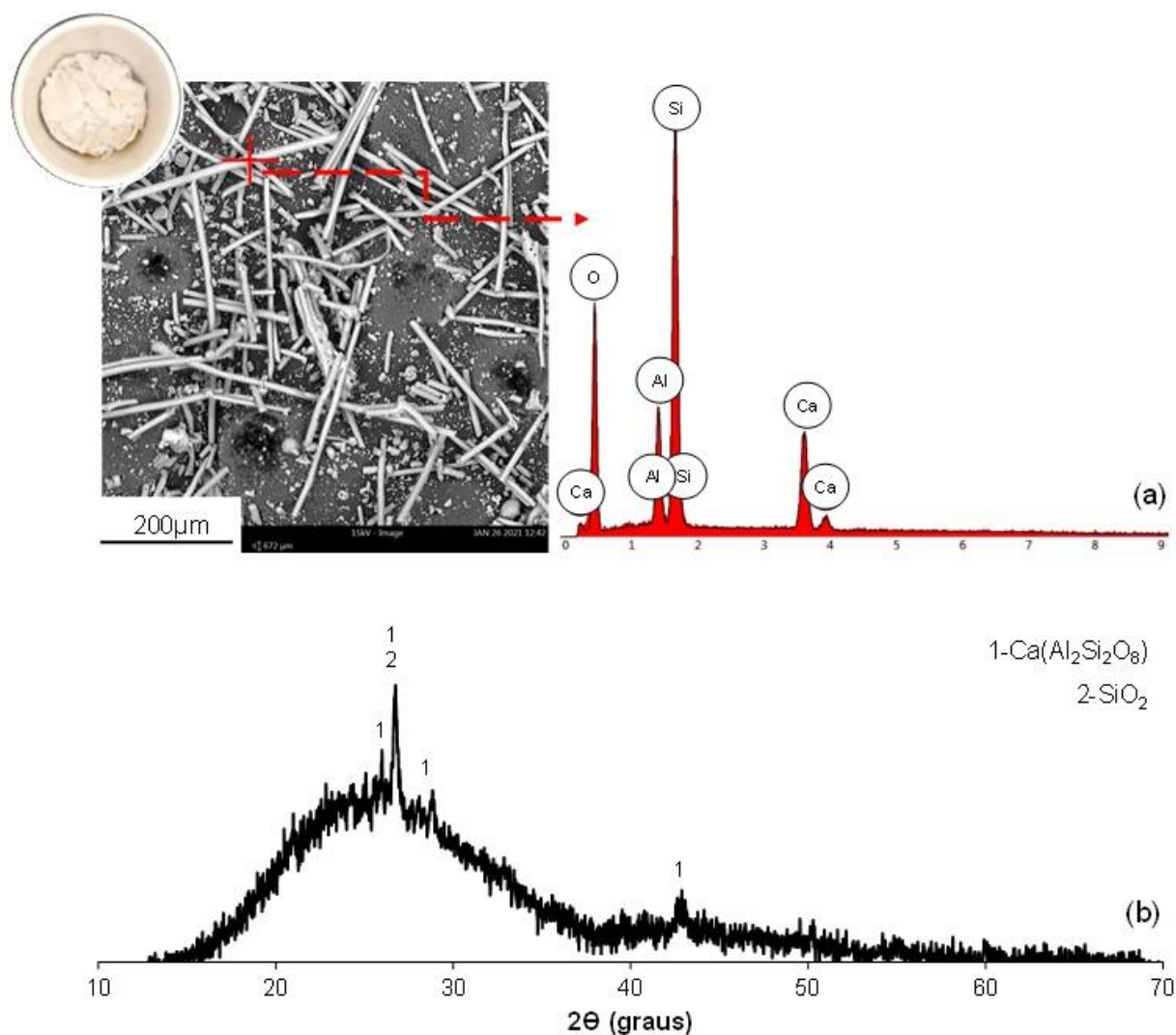


Figura 28: Resíduo obtido após o ensaio de perda ao fogo (a) Imagem de elétrons retro-espalhados e composição da região analisada por MEV_EDS; e (b) Difratograma obtido por DRX do material.

Os principais elementos que compuseram a região analisada desse material foram Al, Si, O e Ca (Figura 28), assim, nessa amostra não foram encontrados Ni, Fe, Zn, Cu, Ag e Sn. Esses elementos identificados podem ser das fibras de vidro (material cerâmico) que compõem as camadas de substrato das placas, conforme apresentado Figura 26 e que podem ser compostas de diferentes óxidos como SiO_2 , CaO e Al_2O_3 (YOUSEF *et al.*, 2017).

5.2 Processo hidrometalúrgico

5.2.1 Lixiviação dos metais

Os resultados finais de extração de cada metal (% em massa) das duas etapas de lixiviação são apresentados na Tabela 10. O balanço de massa considerando 1000kg do resíduo cominuído de placas mãe mostrando o processo proposto para a caracterização e extração do Cu, está apresentado na Figura 29.

Tabela 10: Porcentagem em massa de lixiviação de metal, do resíduo de placas mãe, para cada etapa do processo hidrometalúrgico.

Metal	Porcentagem em massa de lixiviação (%)		
	Etapa		
	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂	Total
Ag	- (a)	52,36	52,36
Au	- (a)	-	-
Cu	0,03	97,70	97,73
Fe	93,86	6,14	100,00
Ca	100,00	0,00	100,00
Al	100,00	0,00	100,00
Ni	7,59	92,41	100,00
Zn	1,68	98,32	100,00
Sn	67,09	0,16	67,25

(a)Elementos que apresentaram concentrações abaixo da 0,5mg.L⁻¹ no referido licor.

Após a primeira etapa em meio ácido sulfúrico (2M), cerca de 25,15% dos metais foram solubilizados, o ORP final da solução foi de 466mV e o pH de (-0,2). Nesta lixiviação, menos de 0,05% do Cu foi lixiviado e não foram extraídos Ag e Au, enquanto mais de 93% do Fe foi extraído.

A recuperação dos metais da solução proveniente do licor da primeira lixiviação pode ser estudada. LI *et al.* (2018) relataram estudos sobre extração e purificação de RPCIs, em que observam, por exemplo, que Fe e o Sn foram precipitados, separadamente, em diferentes valores de pH, com a adição de NaOH.

Na lixiviação em meio ácido sulfúrico com adição de oxidante, 69,23% do total de metais presentes no RPC foi lixiviado, em pH de 0,5 e ORP de 775mV, com a extração de mais de 90% de Cu, Ni e Zn.

A Figura 29 apresenta o balanço de massa do processo apresentado para 1000kg de resíduo cominuído e homogeneizado de placas mãe e extração do Cu, através da rota hidrometalúrgica empregada.

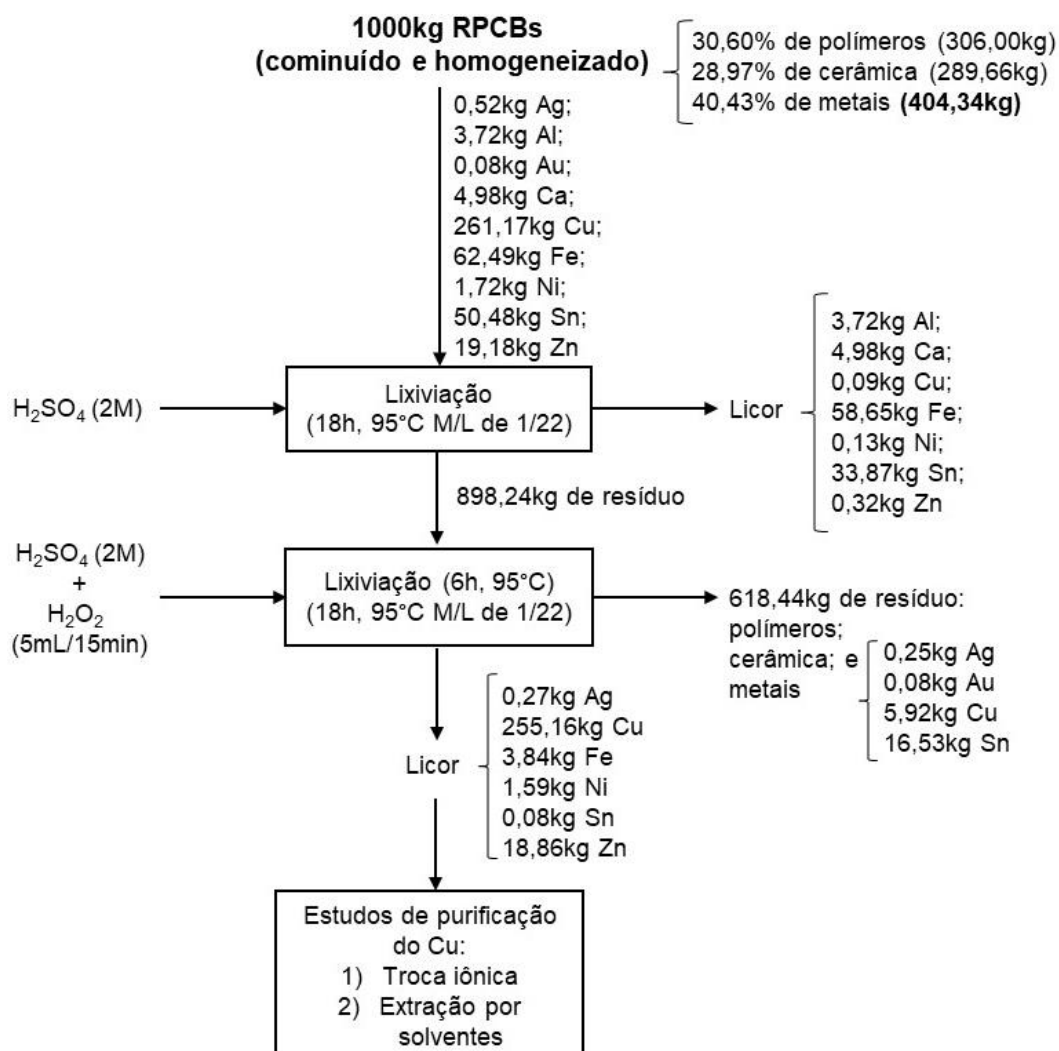


Figura 29: Balanço de massa apresentando a caracterização e extração dos principais metais (Ag, Al, Au, Ca, Cu, Fe, Ni, Sn e Zn) para 1000kg de RPCIs.

Caldas *et al.* (2021) apresentaram os diagramas de especiação e de *Pourbaix* dos metais analisados. O Fe, Al, Zn, Ni e Ca seriam solubilizados durante a lixiviação em meio ácido sulfúrico (466mV e pH -0,2) e o Cu e a Ag em meio sulfúrico oxidante (775mV e pH 0,5), enquanto o Au não seria solubilizado. Os resultados de extração confirmam as conclusões obtidas a partir desse estudo e dos diagramas observados, em que a maior porcentagem destes metais foi solubilizada na primeira lixiviação, com exceção do Cu, Ni e do Zn, que apresentaram maior lixiviação na segunda etapa do processo hidrometalúrgico.

Isso pode ser explicado pela presença de Zn e Ni na forma de ligas com Cu, como por exemplo as peças de latão e bronze. A liga de Cu pode aumentar a resistência à oxidação destes metais e, assim, não permitir toda a sua extração no processo. O Ni e o Zn, portanto, só seriam totalmente solubilizados após a solubilização do Cu o que ocorreu na segunda etapa de lixiviação (CEPRIÁ *et al.*, 2001; JIMÉNEZ CORREA, 2015; SILVAS *et al.*, 2015). O Sn apresenta nestes valores de pH e ORP a formação de compostos parcialmente solúveis para as duas lixiviações estudadas e por isso não foi totalmente extraído (CALDAS, 2017; HAVLIK *et al.*, 2011; SILVAS *et al.*, 2015).

Mais de 90% do Fe foi lixiviado durante a primeira etapa e, assim este processo pode ser utilizado para a recuperação do Cu na lixiviação em meio oxidante sem a interferência do processo de cementação do Fe (CALDAS *et al.*, 2021).

A extração total da Ag não ocorreu na reação com uso de um agente oxidante, pois o ORP foi, propositalmente, mantido em $750\pm 25\text{mV}$ o que, conforme observado nos diagramas de *Pourbaix*, favoreceria a extração de Cu em relação a Ag (CALDAS *et al.*, 2021). Por isso, para as próximas etapas do estudo de purificação e síntese de CuNPs haveria uma concentração menor de Ag como possível impureza para esses processos.

Um material sólido e branco foi observado após o resfriamento do licor de lixiviação obtido na primeira etapa em meio ácido sulfúrico. Assim, este licor foi novamente filtrado e este sólido analisado por MEV-EDS e DRX (Figura 30).

Em conjunto, as análises de MEV-EDS e de DRX (Figura 30) evidenciaram que este sólido branco era composto por sulfato de cálcio dihidratado que pode ser atribuído a degradação de parte da fibra que compõe o material cerâmico do RPCIs. Esse material pôde ter sido degradado na primeira etapa (em meio ácido sulfúrico) de lixiviação dos RPCIs. A formação deste material também foi relatado por Jiménez Correa (2015) durante a recuperação de metais de placa mãe e placa de vídeo em ácido sulfúrico (2M) a 75°C , por 6h.

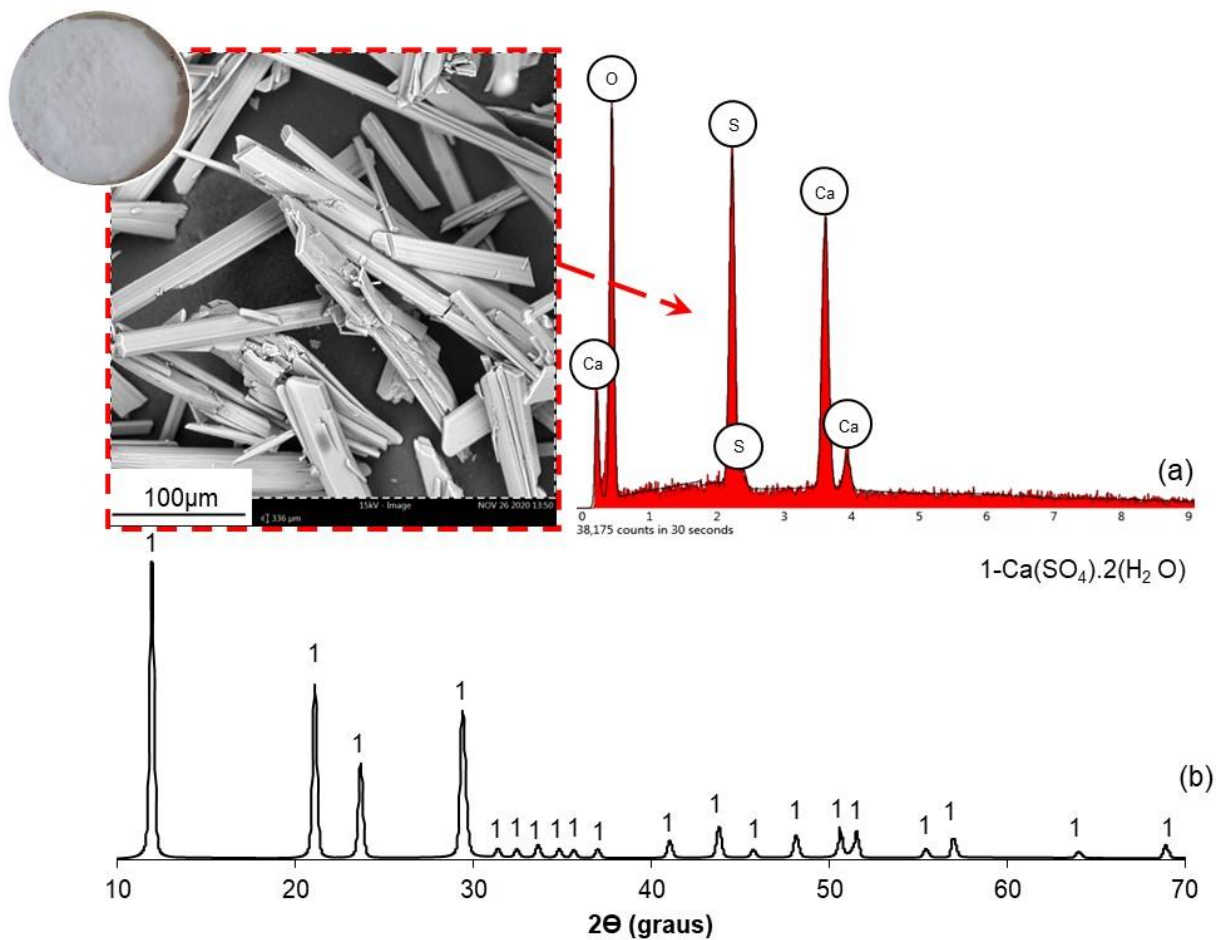


Figura 30: (a) Imagem de elétrons retro-espalhados; e (b) Difratoograma obtido por DRX do sólido branco formado após o resfriamento do licor de lixiviação da primeira lixiviação em meio ácido sulfúrico, evidenciando a fase de sulfato de cálcio dihidratado.

5.2.2 Purificação do licor de lixiviação dos RPCIs

5.2.2.1 Troca iônica: batelada

A) Efeito do pH

As porcentagens e as quantidades (mg) de íons adsorvidos por grama das resinas estudadas no intervalo de pH verificado são apresentadas na Figura 31.

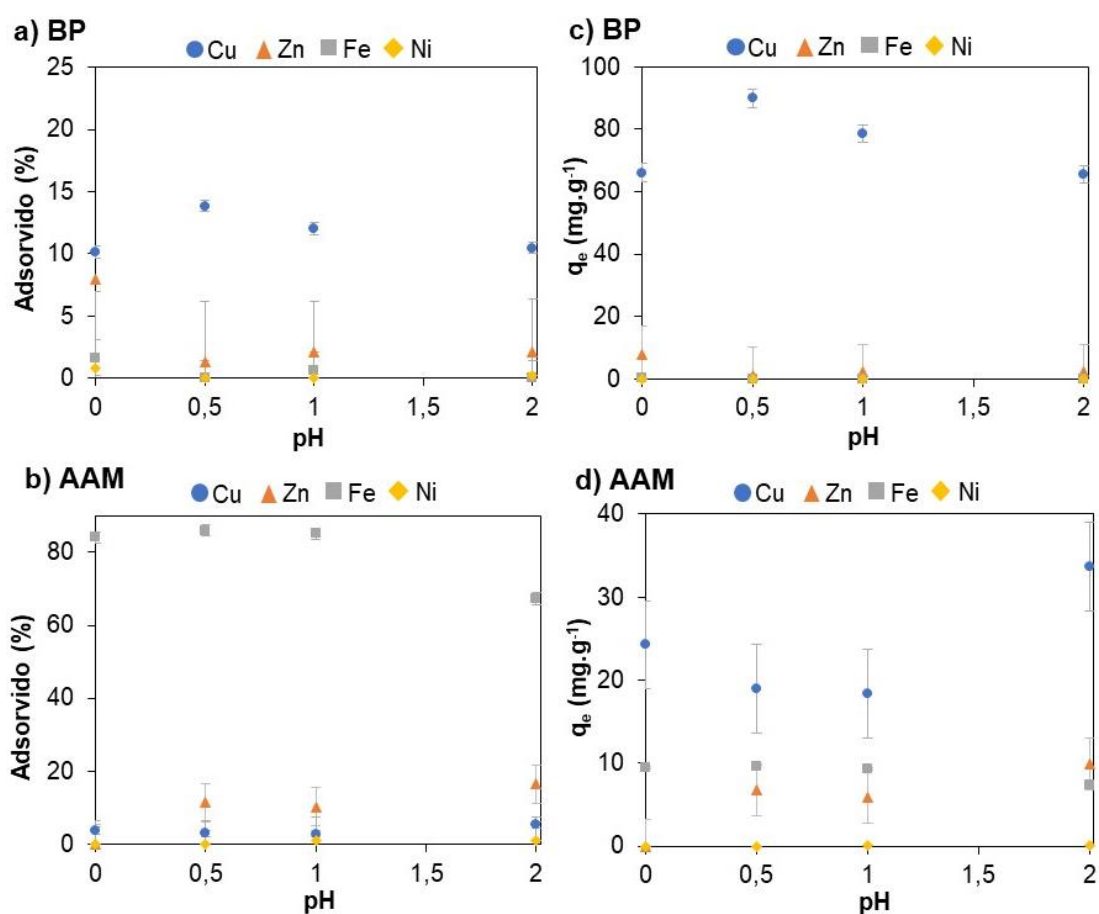


Figura 31: Efeito da variação do pH em testes em batelada, durante 2h, 200rpm, 50mL de volume de solução e 1g de resina seca na porcentagem (%) de adsorção de íons metálicos pelas resinas com grupo funcional (a) BP e (b) AAM; e na massa de íons metálicos adsorvida pelas resinas (c) BP e (d) AAM.

A variação do pH pode influenciar na seletividade e na capacidade de adsorção de íons metálicos pela resina (BAO *et al*, 2017; GONÇALVES *et al.*, 2023; PEREZ *et al.*, 2018). Vê-se nas Figura 31 (a) e (b) que os principais metais adsorvidos pelo grupo BP foram o Cu e o Zn, e pelo grupo AAM, o Fe e o Zn. Esses resultados evidenciam a seletividade ao Cu pela resina do grupo BP e ao Fe pelo grupo AAM, em relação

aos outros metais presentes na solução (“Dowex™ M4195”, ; NETO; SOARES, 2018; RILEY *et al.*, 2017; SOFIŃSKA-CHMIEL; KOŁODYŃSKA, 2018; VINCO *et al.*, 2022a).

O Cu foi o metal com maior massa adsorvida pelo grupo BP (Figura 31c) em pH 0,5; com cerca de 90mg.g⁻¹ de Cu adsorvido. Os demais metais (Fe, Ni e Zn), por outro lado, obtiveram massa adsorvida inferior a 1mg.g⁻¹ de resina no mesmo pH. Essa seletividade para o Cu em relação aos outros metais também foi relatada por Jiménez Correa (2019) que constatou em seus estudos com a mesma resina uma capacidade de troca de aproximadamente 50mg de Cu por grama de resina em pH 0,5.

Para a resina do grupo AAM, embora o percentual de extração (Figura 31b) tenha apontado que o principal metal retido foi o Fe (86%), a capacidade de troca (q_e) da resina revelou que o Cu (Figura 31d) foi o metal com a maior massa retida (cerca de 19mg Cu.g⁻¹ resina). Isso pode ter ocorrido devido à concentração de Cu presente na solução, que foi de cerca de 64 vezes maior que a do Fe. A capacidade de troca da resina do grupo AAM para os elementos Fe, Zn e Ni foi de, respectivamente, 10 mg.g⁻¹, 7 e 0mg.g⁻¹.

Na Figura 32, é apresentada a proposta para uma possível forma de interação entre os íons Cu²⁺ e o grupo bis(2-piridilmetil)amina que funcionaliza a resina M4195, o qual possui três átomos de nitrogênio que podem se ligar aos íons metálicos (DĄBROWSKI *et al.*, 2004; KOŁODYŃSKA *et al.*, 2014; VINCO *et al.*, 2022b; WOŁOWICZ; HUBICKI, 2012).

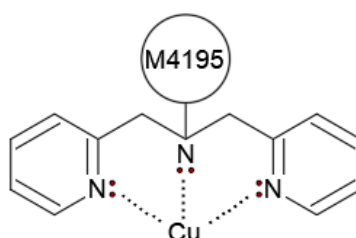


Figura 32: Representação do grupo funcional (bis-picolilamina) e proposta de interação entre os íons Cu²⁺ e esses grupos funcionais durante a adsorção. Adaptado de Wołowicz e Hubicki (2022), Kołodyńska *et al.* (2014), Wołowicz e Hubicki (2012) e Dąbrowski *et al.* (2004).

Diversos estudos afirmaram que resinas que possuem o mesmo grupo funcional (bis-picolilamina) não apresentaram seu desempenho de adsorção do Cu alterado em valores de pH abaixo de 1 (DINIZ *et al.*, 2014; JANIN *et al.*, 2009; SENGUPTA *et al.*, 1991; WOŁOWICZ; HUBICKI, 2012).

Kolodyńska *et al.* (2014) abordaram o efeito do pH na protonação dos átomos de nitrogênio neste grupo funcional (Figura 32) e afirmaram que, mesmo em valores de pH abaixo de 1,5; esses átomos de nitrogênio permaneceriam desprotonados e estariam disponíveis para formar um complexo com íons metálicos. Assim, o pH escolhido para realização dos próximos ensaios foi 0,5.

B) Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram calculadas para os elementos que apresentaram a maior porcentagem de adsorção em cada resina (Figura 33).

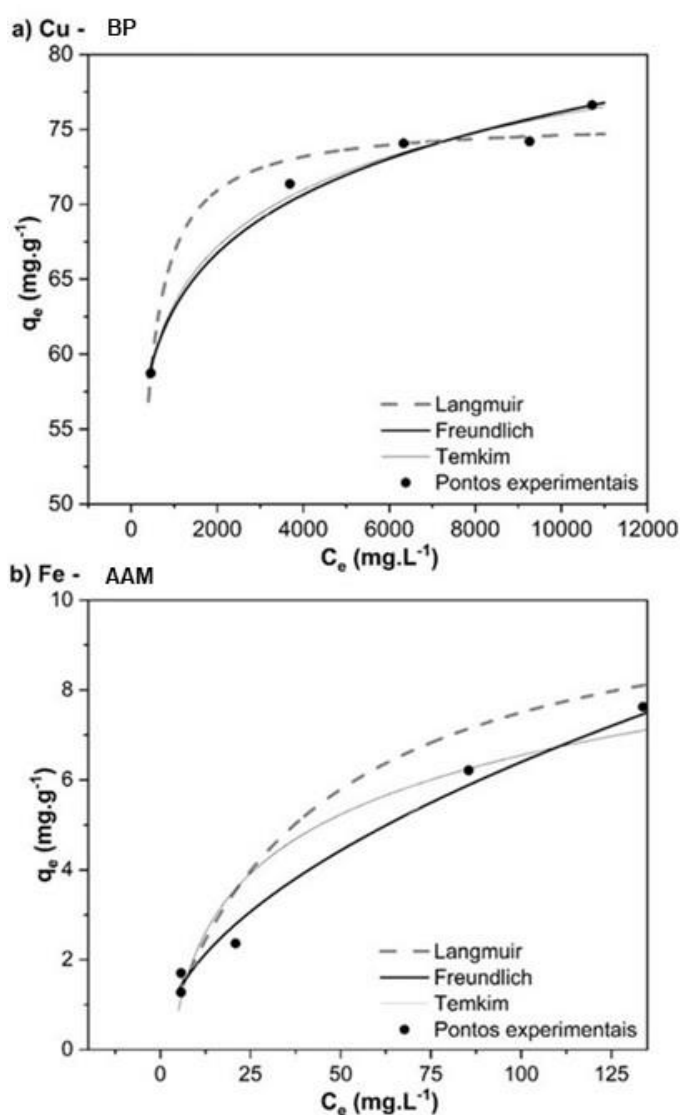


Figura 33: Isotermas de adsorção de *Langmuir*, *Freundlich* e *Temkin* para as resinas dos grupos (a) BP (Cu) e (b) AAM (Fe) obtidas a partir dos testes em batelada com a variação da relação entre a massa das resinas e o volume de solução. pH 0,5; 25°C; 2h; 50mL solução e 200rpm.

Os dados experimentais ($q_e \times C_e$) foram ajustados pelos modelos matemáticos linearizados de *Langmuir*, *Freundlich* e *Temkin*, respectivamente apresentados pelas Equações 12 ($1/q_e \times 1/C_e$); 13, ($\ln q_e \times \ln C_e$); e 14 ($q_e \times \ln C_e$).

Inicialmente, os parâmetros (Tabela 11) foram calculados a partir desses modelos linearizados (Equações 15, 16 e 17). Posteriormente, esses pontos experimentais (dados $q_e \times C_e$) foram plotados com os modelos aplicados (*Langmuir*, *Freundlich* e *Temkin*) dentro do intervalo estudado (Figura 33).

Tabela 11: Parâmetros dos modelos das isotermas de adsorção calculados a partir da linearização dos modelos de *Langmuir*, *Freundlich* e *Temkin* para Cu (BP) e Fe (AAM) que foram obtidos nos testes de batelada, a 25°C, pH 0,5; 2h; 50mL de solução de purificação e 200rpm.

Grupo	Metal	Langmuir			Freundlich			Temkin		
		^(a) q _m	^(b) b _L	R ²	^(c) K _f	n	R ²	^(d) A _T	B _T	R ²
BP	Cu	75,59	0,0076	0,979	35,72	12,16	0,982	103,49	5,49	0,985
AAM	Fe	6,25	0,0516	0,884	0,56	1,89	0,970	0,32	1,90	0,937

^(a)q_m (mg.g⁻¹), ^(b)b_L (L.mg⁻¹), ^(c)K_f ((mg.g⁻¹). (mg.L⁻¹)^{1/n}), ^(d)A_T (L.mg⁻¹).

Na Tabela 11 são apresentados os valores que foram calculados para cada parâmetro dos modelos matemáticos das isotermas para os metais adsorvidos em cada resina.

De acordo com os valores dos coeficientes de regressão (R²) obtidos nas linearizações, os três modelos estudados poderiam se ajustar ao processo de adsorção do Cu pela resina do grupo BP (Figura 33a) e a isoterma de *Freundlich* para a adsorção do Fe pelo grupo funcional AAM (Figura 33b).

Apesar disso, alguns estudos reportaram a isoterma de *Langmuir* como modelo que descreveu os dados de adsorção de equilíbrio do Cu pelo mesmo grupo funcional, indicando que a adsorção ocorreu através da formação de uma monocamada (JIMÉNEZ CORREA, 2019; KOŁODYŃSKA *et al.*, 2014).

O ajuste dos dados experimentais de adsorção de Fe pela resina do grupo AAM à isoterma de *Freundlich* sugere que os íons foram adsorvidos em multicamadas e interagiram entre si (BAO *et al.*, 2017; MORCALI *et al.*, 2014; PEREZ *et al.*, 2020a; VINCIO *et al.*, 2022a). Como o valor da divisão 1/n foi maior que zero e menor que 1 (0<0,53<1), conclui-se que o processo de adsorção tenha sido favorável para a adsorção do metal (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; DEEPATANA; VALIX, 2008; NETO *et al.*, 2016; SAMARGHANDI *et al.*, 2009).

C) Avaliação termodinâmica

A temperatura também pode influenciar a capacidade de adsorção das resinas (KOŁODYŃSKA *et al.*, 2020). Portanto, estudos termodinâmicos são importantes para a interpretação do comportamento do processo de adsorção de íons metálicos nos sítios ativos dos grupos funcionais das resinas e a espontaneidade das reações (VINCO *et al.*, 2022a).

O efeito variação da temperatura na capacidade de adsorção dos íons metálicos estudados pelas resinas é mostrado na Figura 34.

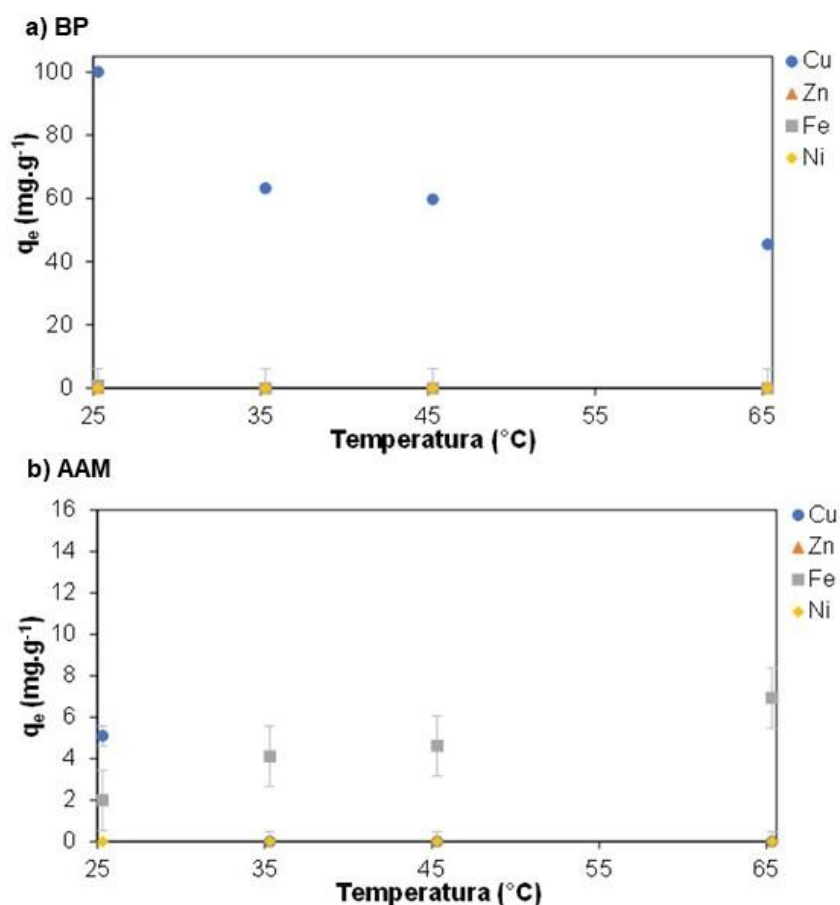


Figura 34: Efeito da temperatura na adsorção de íons metálicos (Cu, Fe, Ni e Zn) as resinas dos grupos (a) BP e (b) AAM, mostrando a massa de íons metálicos adsorvidos por grama de resina seca (q_e) em função da temperatura (25, 35, 45 e 65°C); 2h; pH 0,5; 200rpm; 0,5g de resina seca; 200rpm e 50mL de solução.

Para os dois grupos funcionais estudados, o aumento da temperatura não favoreceu o processo de adsorção dos metais (Figura 34). O aumento na massa de Fe por grama de resina do grupo AAM foi observado, porém, estes resultados encontraram-se dentro do desvio dos ensaios conduzidos.

Por meio desses testes de variação de temperatura, o gráfico $\ln K_{eq} \times T^{-1}$ foi construído e os parâmetros termodinâmicos (entalpia - ΔH^0 , entropia - ΔS^0 e energia livre de Gibbs - ΔG^0) para os metais predominantemente adsorvidos (Cu para a resina do grupo e Fe para AAM) foram calculados com base em uma regressão linear dos dados obtidos (Tabela 12).

Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos para a adsorção pelas resinas dos grupos (a) BP (Cu) e (b) AAM (Fe) obtidos nos testes em bateladas (2h; pH 0,5; 200rpm; 0,5g de resina seca; 200rpm e 50mL de solução) com variação da temperatura (25, 35, 45 e 65°C).

Grupo	Metal	T (°C)	C _e (mg.L ⁻¹)	K _{eq}	R ²	ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (KJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)
BP	Cu	25	11247,16	8,90	0,888	-15,71	-0,04	-5,42
		35	11391,96	5,56				-4,39
		45	11425,67	5,24				-4,38
		65	11569,21	3,93				-3,85
AAM	Fe	25	185,75	10,72	0,911	30,21	0,12	-5,88
		35	164,50	24,99				-8,24
		45	159,40	28,94				-8,90
		65	136,19	50,81				-11,04

Valores negativos de ΔG^0 e valores positivos de ΔH^0 indicam, respectivamente, que o processo de adsorção é espontâneo e endotérmico (o aumento da temperatura favorece a adsorção) (DIZGE *et al.*, 2009; MORCALI *et al.*, 2014; NNAJI *et al.*, 2021). Além disso, valores positivos de ΔS^0 refletem que há um aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido, portanto, mudanças na estrutura interna da resina podem ocorrer através da adsorção de íons (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BHATT; SHAH, 2015; DIZGE *et al.*, 2009; VINCO *et al.*, 2022a).

Diante disso, conforme apresentado na Tabela 12, para ambas as resinas ΔG^0 apresentou valores negativos, de forma que para a resina do grupo BP esses valores aumentaram com a temperatura e, para a resina do grupo AAM, diminuíram. Isso indica que o processo de adsorção de Cu pela resina do grupo BP foi mais favorável em temperaturas mais baixas e a do Fe pela resina do grupo AAM foi mais favorável em temperaturas mais altas. O valor negativo de ΔH^0 revela que a adsorção de Cu pela resina do grupo BP diminuiu com o aumento da temperatura, indicando a natureza exotérmica do processo, enquanto que o valor positivo observado para a adsorção de Fe pela resina do grupo AAM indica a ocorrência de um processo endotérmico, favorecido pelo aumento da temperatura.

Assim, após os testes em batelada, foram definidos os principais parâmetros para aplicação na coluna de leito fixo para obtenção de uma solução purificada de Cu: pH 0,5; temperatura 25°C e resina do grupo BP.

5.2.2.2 Troca iônica: coluna de leito fixo

Na Figura 35, são apresentadas as curvas de ruptura dos íons metálicos estudados durante o carregamento da resina do grupo BP, obtidas a partir da relação entre a concentração de saída e a concentração inicial ou de entrada do íon metálico em função do volume do leito.

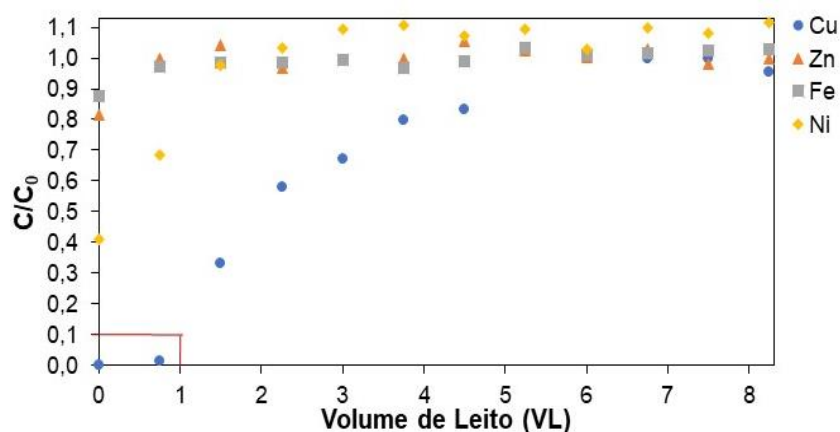


Figura 35: Curvas de ruptura para adsorção dos elementos Cu, Fe, Ni e Zn na resina do grupo funcional BP com vazão de 1,5VL.h⁻¹; 53mL; pH 0,5 e 25°C.

De acordo com as curvas de ruptura obtidas (Figura 35), verificou-se que o Fe não foi adsorvido no processo, pois as concentrações de saída da coluna foram iguais às de entrada ($C/C_0=1$) durante o ensaio. O Zn e Ni foram adsorvidos até a passagem de, respectivamente, 1 e 2VL equivalentes em solução e, a partir desse ponto, as razões entre as concentrações de saída e entrada (C/C_0) foram maiores que um, indicando que esses íons adsorvidos podem ter sofrido dessorção pelo Cu (que tem maior afinidade com a resina) e foram deslocados para a solução.

Para o Cu, o ponto de ruptura ocorreu em cerca de 1VL e o ponto saturação total ($C/C_0=1$) em 5,25VL; mostrando que, embora a resina demonstrou seletividade para esse metal, a sua alta concentração (12,82g.L⁻¹ Cu) na solução logo saturou todo o leito de resina.

Os perfis de eluição dos metais estudados foram obtidos através das concentrações dos metais em função do volume do leito observado, que são mostrados na Figura 36.

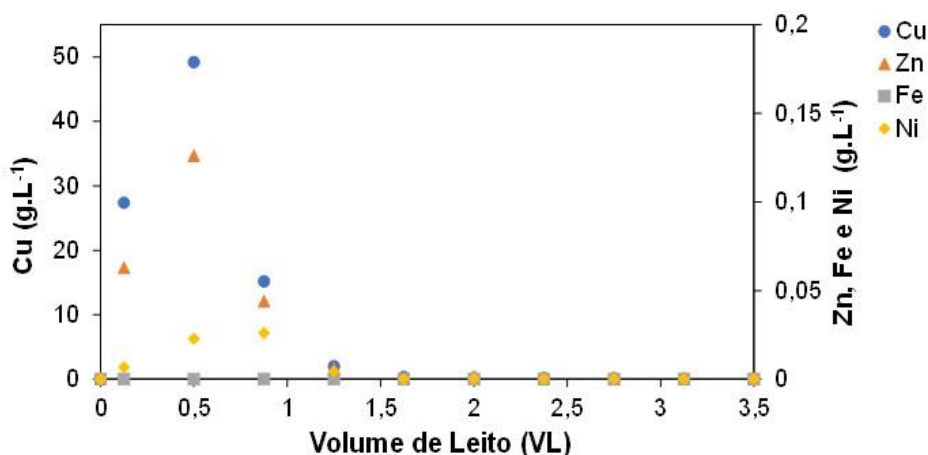


Figura 36: Perfis de eluição dos elementos Cu, Fe, Ni e Zn da resina do grupo BP utilizando NH_4OH (4M); $1,5\text{VL}\cdot\text{h}^{-1}$; 53mL e 25°C .

Nos perfis de eluição obtidos durante o processo de eluição da resina (Figura 36), picos de concentração de Cu (cerca de $48\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Zn (cerca de $0,13\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) e Ni (menos de $0,05\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) foram observados em 0,5VL; mostrando que, de fato, uma parte do Zn também foi adsorvido nos primeiros volumes de leito de solução percolados pelo leito de resina. Fe apresentou concentrações em solução inferiores a $0,001\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Grinstead (1984) afirmou que a eluição de Cu adsorvido pela resina de mesmo grupo funcional pode ser realizada por uma solução de NH_4OH , enquanto os íons de Ni, Fe, Co, Cr e Zn podem ser eluídos com ácidos minerais como o sulfúrico. Janin *et al.* (2009) estudaram a eluição seletiva com NH_4OH (4M) de Cr e Cu de lixiviados ácidos de madeira adsorvidos na resina e obtiveram 96% de extração de Cu.

Caso seja de interesse a obtenção de uma solução purificada de Ni, Fe e Zn, contidos na resina, outros processos podem ser adotados, como a realização de uma eluição prévia destes metais com ácido sulfúrico e, posteriormente, a realização da eluição de Cu em NH_4OH (4M) (JANIN *et al.*, 2009; RILEY *et al.*, 2017).

Para maior recuperação do Cu presente na solução de lixiviação dos RPCIs, poderiam ser utilizadas três colunas de troca iônica configuradas em série, em que o remanescente de cada coluna alimentaria a seguinte, utilizando o mesmo volume de resina, vazão, temperatura e eluente.

Na Tabela 13 são apresentadas as porcentagens de adsorção e eluição de cada coluna em relação à solução inicial de alimentação de cada coluna para as colunas configuradas em série de acordo com as condições estudadas.

Tabela 13: Porcentagem de adsorção e eluição (com NH_4OH) dos metais em cada coluna configurada em série, utilizando $1,5\text{VL.h}^{-1}$.

Coluna	Adsorção em relação à alimentação de cada coluna (%)				Eluído em relação ao adsorvido em cada coluna (%)			
	Cu	Ni	Zn	Fe	Cu	Ni	Zn	Fe
1	33,80	2,76	0,94	1,05	86,66	100,00	100,00	0,00
2	56,90	3,70	8,15	100,00	82,37	73,74	13,08	0,00
3	74,89	26,76	42,88	0,00	100,00	4,60	10,85	0,00
*Total	92,83	30,95	47,23	100,00	81,69	6,50	6,30	0,00

* Totais em relação a solução inicial de alimentação da coluna 1 (licor de lixiviação dos RPCIs).

A Figura 37 mostra as curvas de ruptura e eluição das colunas 2 e 3.

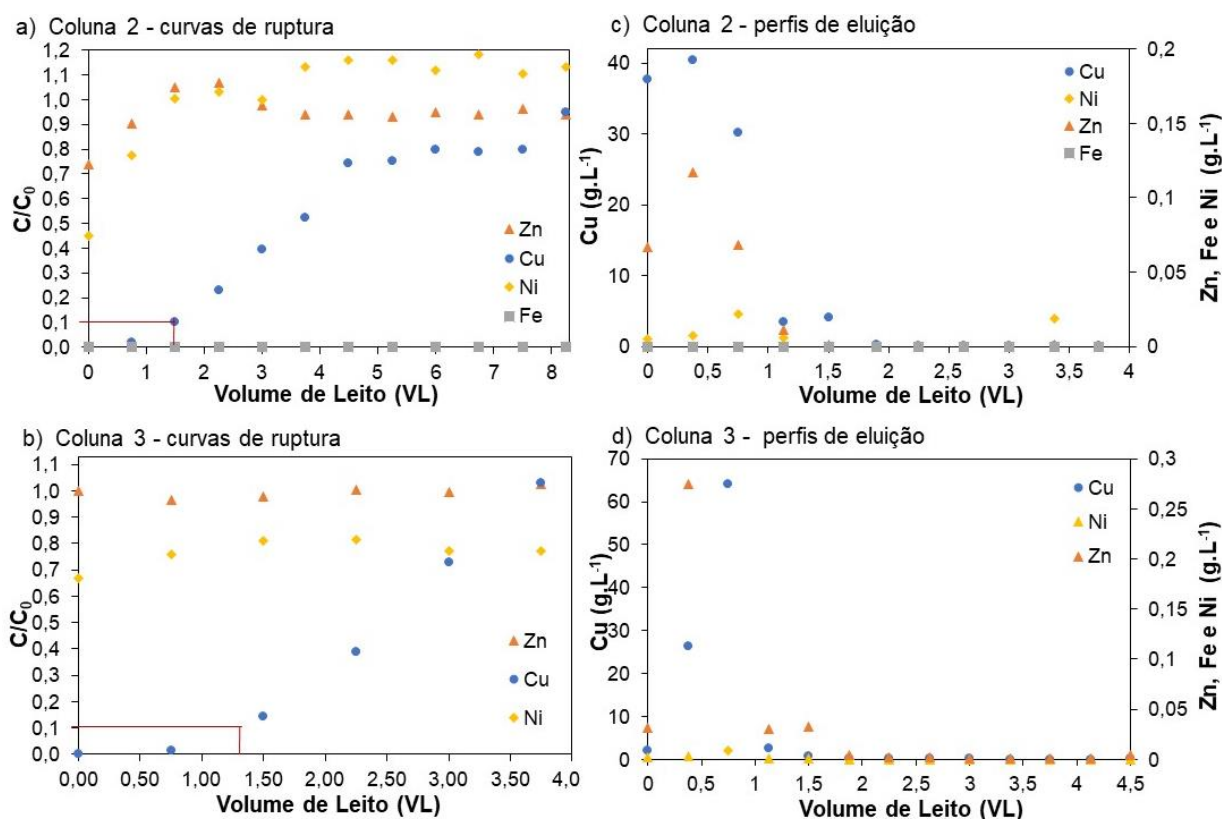


Figura 37: Curvas de ruptura da (a) da coluna 2 e (b) coluna 3; e perfis de eluição (c) da coluna 2 e (d) da coluna 3 dos elementos Cu, Fe, Ni e Zn da resina de grupo funcional BP utilizando NH_4OH (4M); $1,5\text{VL.h}^{-1}$; 53mL e 25°C .

De acordo com a Figura 37 (a) e (b) e a Tabela 13, na coluna 2, o Cu, Ni e o Fe foram adsorvidos mas não saturaram o leito da resina e, a partir de 3VL, o Zn pode

ter sido desorvido e retornado a solução. As porcentagens de Cu, Ni, Fe e Zn adsorvidos na coluna 3 foram maiores do que nas colunas 1 e 2 pois a concentração de alimentação desta coluna foi menor em relação as primeiras.

Os pontos de ruptura para o Cu ocorreram, respectivamente, em cerca de 1,5 e 1,3VL; nas colunas 2 e 3. Enquanto as capacidades de ruptura foram de 13,9g de Cu por grama de resina na coluna 1; seguida por 14,2g de Cu por grama de resina na coluna 2; e 6,7g de Cu por grama de resina na coluna 3. Isso pode ter ocorrido pela menor concentração de Cu nas soluções de alimentação dessa colunas em relação a coluna 1 (TAVAKOLI *et al.*, 2013).

Nos perfis de eluição (Figura 37c e d), picos de concentração de Cu (cerca de 40 e 64g.L⁻¹), Zn (cerca de 0,11 e 0,42g.L⁻¹) e Ni (menos de 0,02 e 0,01g.L⁻¹) foram observados, respectivamente, nas colunas 2 e 3.

Ao final do processo, por meio de balanços de massa (Figura 38) e as porcentagens de adsorção e eluição de cada coluna (Tabela 13), mais de 80% da massa inicial de Cu (da alimentação da coluna 1) foi obtida e uma solução rica em Cu (>99,40%) e com menor quantidade de impurezas (<0,56% Zn e <0,04% Ni) foi obtida com a junção das três soluções eluídas.

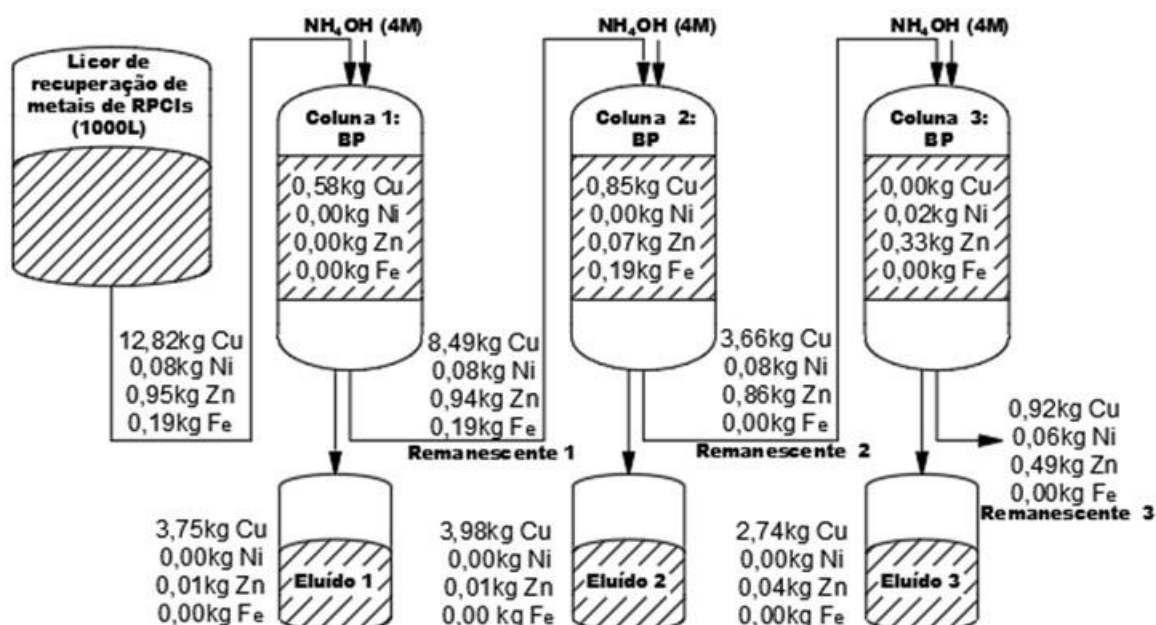


Figura 38: Processo esquemático e balanço de massa para um sistema de colunas de troca iônica com resina do grupo funcional BP dispostas em série para purificação de Cu a partir de 1000L de solução de lixiviação de RPCIs, desconsiderando as perdas de material durante o processamento físico.

Jiménez Correa (2019) estudou a separação de Cu, Ni e Co, com o uso de uma resina de mesmo grupo funcional a partir de uma solução (contendo $4,10\text{g.L}^{-1}$ de Co ; $0,08\text{g.L}^{-1}$ de Cr ; $0,20\text{g.L}^{-1}$ Cr ; $0,15\text{g.L}^{-1}$ Cu ; $18,71\text{g.L}^{-1}$ de Fe ; $7,77\text{g.L}^{-1}$ de Mg ; $0,40\text{g.L}^{-1}$ de Mn ; $2,43\text{g.L}^{-1}$ de Ni e $0,04\text{g.L}^{-1}$ de Zn) baseada em um licor produzido na lixiviação do minério laterítico em ácido sulfúrico. Para isso, foram utilizadas duas colunas em sequência, após o seu carregamento com um licor sulfúrico, a primeira coluna foi eluída com H_2SO_4 (1M) para remoção dos outros metais e com NH_4OH (4M) e obtenção de um concentrado de Cu. O eluído de H_2SO_4 (1M) da primeira coluna alimentou a segunda coluna que foi também eluída em duas etapas, com H_2SO_4 (0,05M) gerando um concentrado de Fe e com H_2SO_4 (1M) para recuperação de uma solução de Ni. Assim, na rota proposta no presente estudo etapas anteriores de eluição em H_2SO_4 poderiam ser adicionadas ao processo antes da eluição do Cu em NH_4OH (4M).

5.2.2.3 Extração por solventes: etapa de extração

Na etapa de extração, foram avaliados o efeito da temperatura, da porcentagem de diluição do extratante e da relação aquoso/orgânico (A/O). Inicialmente, para os testes de avaliação do pH foram fixados os valores da porcentagem de extratante em querosene de 5%(v/v), a 25°C , relação A/O de 1/1 (com volumes de 20mL de cada fase) e tempo de 15min de contato e agitação entre as fases.

A Figura 39 mostra a variação da porcentagem de extração do Cu, Zn, Fe e Ni e os fatores de separação em função da mudança de pH.

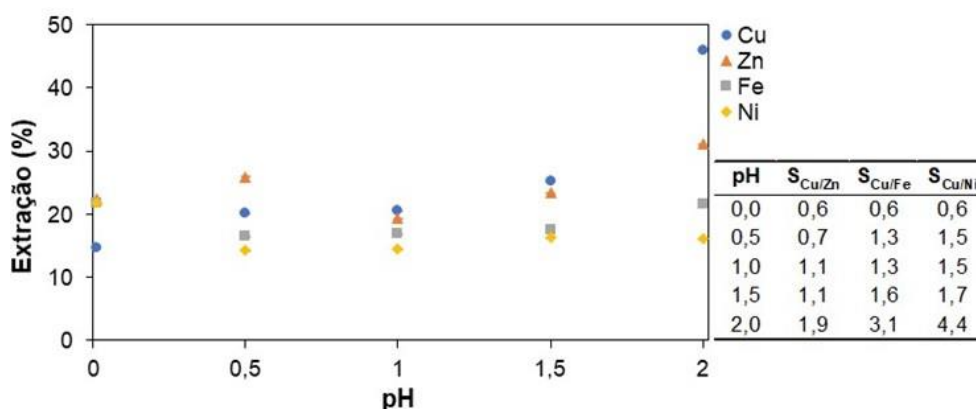


Figura 39: Porcentagem de extração do Cu, Zn, Fe e Ni de acordo com a variação do pH (de 0 a 2,0), com tempo de contato de 15min; agitação constante; A/O igual a 1/1; 5% de Acorga® M5640 diluído em querosene (v/v); e a 25°C .

De acordo com os resultados apresentados na Figura 39, os fatores de separação entre o Cu e os demais metais aumentaram com o incremento do pH de 0 para 2,0. A porcentagem de extração do Cu também subiu de cerca de 15% para 46%. Os outros metais estudados apresentaram extrações de até 30% com variações abaixo de 10% para os valores de pH verificados. Assim, o extratante utilizado, com o aumento dos valores de pH, se tornou mais seletivo para o Cu.

Wang *et al.* (2019) também avaliaram a separação do Cu da recuperação de metais de RPCIs com a utilização do Acorga® M5640. Sua solução inicial incluía (em g.L^{-1}): 6,166 de Cu; 1,626 de Zn; e 57,50 de Fe. Eles estudaram o efeito do pH da fase aquosa (de 0,5 a 2,0), 25°C, razão A/O de 1/1, diluição do extratante em querosene de 50%v/v; e tempo de contato de 3min na extração. Observaram que o aumento do pH também aumentou o coeficiente de separação entre o Cu e o Fe ($S_{\text{Cu/Fe}}$) e a porcentagem de extração de Cu de 85,7% (pH 0,5) para 95,3% (pH 1,5). Além disso, em valores de pH superiores ou iguais a 1,5 ocorreu a precipitação do Fe.

Nozari e Azizi (2020) verificaram um comportamento semelhante de aumento da extração e separação do Cu e do Fe de um licor de lixiviação com sulfato, com aumento do pH. Eles conseguiram alcançar mais de 92% de extração do Cu, com 10%(v/v) de concentração de Acorga, A/O 1:1, tempo de contato de 20 min, pH 2,5 e temperatura de 25°C.

Tanaydin e Demirkiran (2020) estudaram a extração de Cu utilizando uma solução estoque baseada na solução de lixiviação de um minério. Esta solução era composta por 152mg.L^{-1} de íons de Cu, 190mg.L^{-1} de íons de Zn e 14mg.L^{-1} de íons de Fe. Eles também verificaram o aumento da extração do Cu com o aumento do valor de pH de 0,5 para 2,0.

Esse comportamento pode ser explicado através da Equação 27 e da Figura 40 que mostram a reação de extração e complexação do Cu pelo Acorga® M5640 e que o pH de equilíbrio da fase aquosa (*aq*) permite modificar o carregamento e a seletividade da fase orgânica (*org*) (NOZARI; AZIZI, 2020; SOLE, 2008; WILSON *et al.*, 2014).



Onde:

$2LH_{(org)}$ = o extratante;

$L_2Cu_{(org)}$ = a fase orgânica carregada com Cu;

Durante este processo de extração do Cu, que acontece por quelação, o pH controla a posição de equilíbrio da reação e determina a complexação do metal de interesse para a fase orgânica (Equação 27 e Figura 40) (ALIPRANDINI, 2017; NOZARI; AZIZI, 2020; OTHMAN *et al.*, 2023; SOLE, 2008).

Íons H^+ são liberados durante a troca com o Cu^{2+} e essa quantidade de íons H^+ aumenta com a quantidade de metais que são extraídos e, assim, a solução é acidificada. Além disso, se o valor do pH inicial da fase aquosa for abaixo de um (como em alguns estudos), esta concentração de H^+ torna-se maior e a posição de equilíbrio da reação (Equação 27) se desloca para a esquerda e a extração do Cu pode diminuir. Da mesma forma, se o pH for incrementado acima de um determinado valor, a extração pode diminuir e os íons Cu^{2+} podem precipitar ou espécies coloidais podem se formar na fase aquosa (ALIPRANDINI, 2017; DEMIRKIRAN; TANAYDIN, 2021; NOZARI; AZIZI, 2020; OTHMAN *et al.*, 2023; SOLE, 2008; YUXIN *et al.*, 2023).

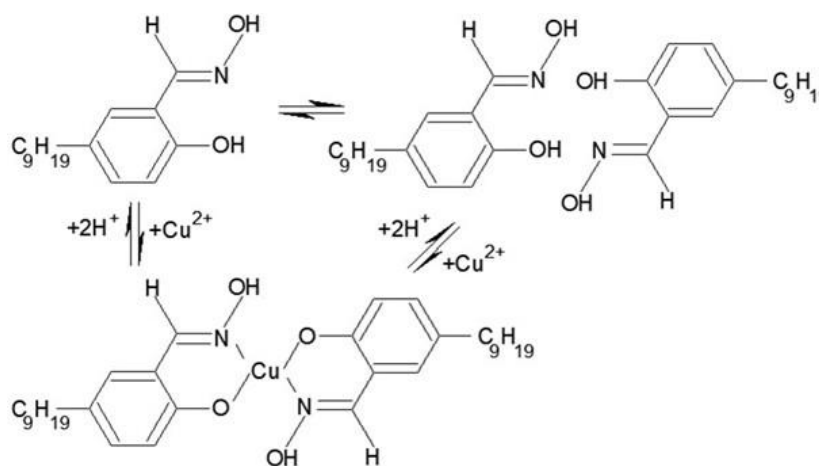


Figura 40: Reações que ocorrem na extração do Cu(II) com uso do Acorga® M5640 (Adaptado de WILSON *et al.*, 2014 e SOLE, 2008).

Diante disso, o valor de pH adotado nos próximos testes foi 2,0. Pois, dentro do intervalo estudado, houve um aumento tanto na porcentagem de extração do Cu como na seletividade do extratante com relação ao Fe, Zn e Ni com o aumento do pH.

O efeito do aumento da temperatura na extração dos metais é apresentado na Figura 41.

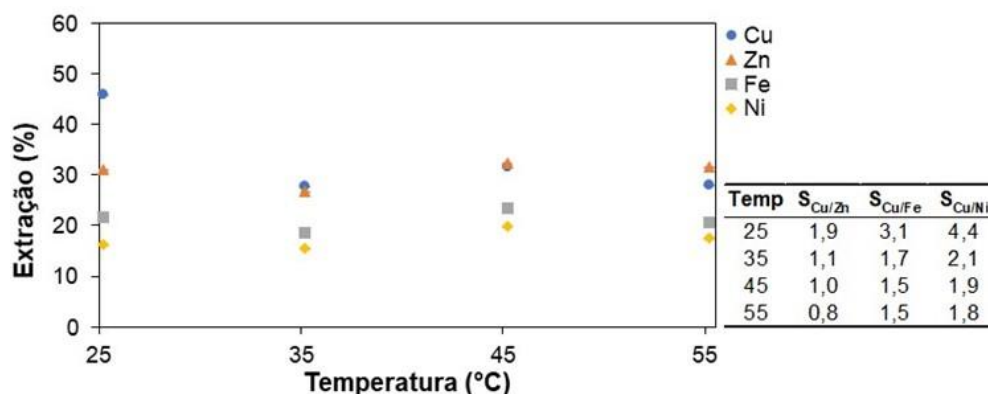


Figura 41: Porcentagem de extração do Cu, Zn, Fe e Ni; a partir da variação da temperatura (25, 35, 45 e 55°C); pH 2,0; tempo de contato de 15min; agitação constante; A/O igual a 1/1 e 5% de Acorga® M5640 diluído em querosene (v/v).

As extrações observadas (Figura 41), nas temperaturas verificadas (25, 35, 45 e 55°C), para o Zn, Fe e Ni, respectivamente, mantiveram-se no intervalo do desvio padrão dos testes com valores próximos a 30%, 20%, e 17%. Assim, o aumento da temperatura não influenciou no aumento da extração destes metais, nas condições estudadas, e diminuiu o fator de separação entre o Cu e estes metais. A partir destes resultados, a temperatura definida para os ensaios de extração foi de 25°C.

O efeito da porcentagem de extratante diluído em querosene (5, 10, 15, 20 e 25%v/v) também foi avaliado (Figura 42). Estas porcentagens, representam as concentrações, respectivamente, cerca de 0,10; 0,21; 0,31; 0,42 e 0,52M do extratante.

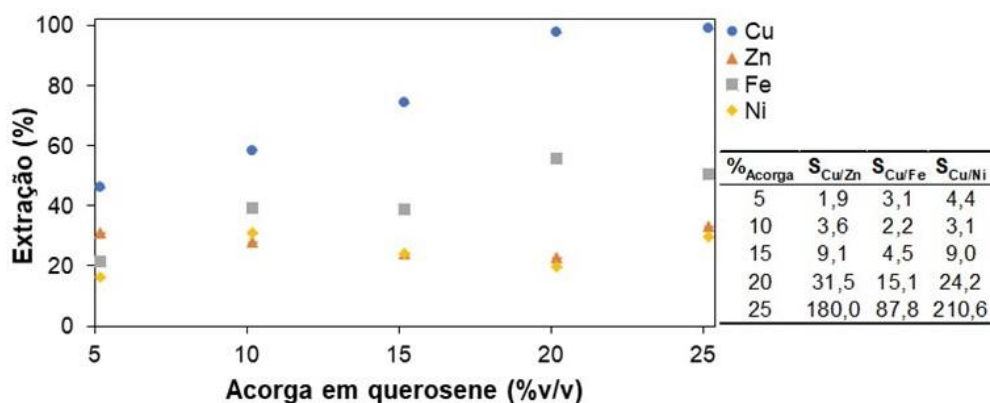


Figura 42: Estudo da porcentagem de extração do Cu, Zn, Fe e Ni em função do aumento da porcentagem de diluição de Acorga® M5640 em querosene utilizado na fase orgânica (5, 10, 15, 20 e 25%v/v); com pH 2,0; tempo de contato de 15min; agitação constante; e a 25°C.

As concentrações de Cu e Fe aumentaram de cerca de 46% de Cu e 22% de Fe para, respectivamente, para 99% e 50% na fase orgânica, após o incremento de 5 para 25%(v/v) de Acorga® M5640 diluído (Figura 42). Além disso, foi possível observar que a seletividade do extratante para o Cu também aumentou, enquanto as porcentagens de extração do Zn e o Ni continuaram em torno de uma faixa de valores similares (30% e 20%) aos estudos anteriores ao longo das porcentagens estudadas. Diante disso, a porcentagem de diluição do extratante em querosene adotada para os próximos estudos foi de 20%(v/v), visto que mais de 97% do Cu seria recuperado nas condições avaliadas.

Yuxin *et al.* (2023) recuperaram Fe, Cu, Zn e Ni de licor residual de galvanoplastia. Eles removeram o Fe, inicialmente, por floculação, obtendo uma solução com 11mg.L⁻¹ de Fe, 3975mg.L⁻¹ de Cu, 6885mg.L⁻¹ de Zn e 3900mg.L⁻¹ de Ni. Em seguida, através da extração por solventes, com o uso do Acorga® M5640, 88,5% do Cu e menos de 1% do Zn e do Ni foram recuperados em pH 0,8; com 20% de extratante diluído. Após três contatos em contracorrente e relação A/O de 2:1, 99,1% do Cu foi recuperado junto a 1,1% de Ni e 0,8% de Zn que foram coextraídos, resultando em refinado com 33mg.L⁻¹ de Cu, 3857mg.L⁻¹ de Ni e 6831mg.L⁻¹ de Zn. Na próxima etapa, outro extratante (P204) foi utilizado para recuperar 99,6% do Zn e 99,7% de Ni.

Em seguida, foi realizada a avaliação da relação A/O (Figura 43) da diluição escolhida (20%v/v), para verificar quantos estágios de contato poderiam ser utilizados para a maior extração do Cu.

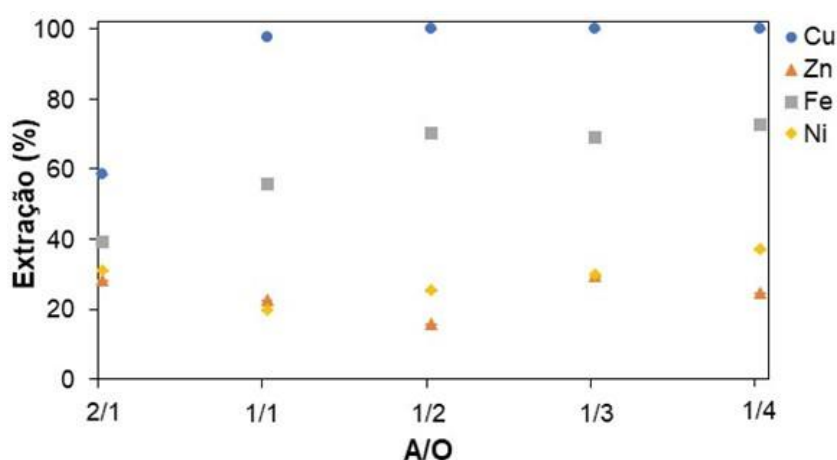


Figura 43: Influência da variação da relação A/O (2/1; 1/1; 1/2; 1/3 e 1/4) na porcentagem de extração do Cu, Zn, Fe e Ni; pH 2,0; tempo de contato de 15 minutos; agitação constante; 20%(v/v) de diluição do Acorga® M5640 em querosene; e a 25°C.

De acordo com a Figura 43, a porcentagem de extração do Cu aumentou junto ao volume da fase orgânica chegando a 100% de extração, após a relação A/O de 1/2. A extração do Cu, Fe, Zn e Ni foram, respectivamente, de cerca de 98%, 56%, 23% e 20% na relação 1/1. Enquanto na relação 1/4 foram de 100%, 73%, 25% e 37%. Ou seja, após a extração total do Cu, os outros metais, preferencialmente extraídos foram o Fe e o Ni, enquanto a extração do Zn mostrou valores aproximados para as relações estudadas.

Wang *et al.* (2019) relataram um efeito semelhante com o uso do mesmo extratante, em que a porcentagem de coextração de Fe também cresceu com a razão A/O, após a saturação do Cu. Eles também mostraram os efeitos de extração do Cu em uma solução multielementar (de lixiviação de RPCIs) e uma solução apenas com o Cu como metal (CuSO_4). Os valores das extrações do Cu para a solução de recuperação dos RPCIs foram inferiores às do Cu em sulfato, pois a concentração de Fe era mais de 9,5 vezes maior a de Cu, mostrando que a concentração dos metais interfere na porcentagem de extração, mesmo havendo seletividade entre eles.

Com a adoção do valor de 20%(v/v), testes com a modificação da relação A/O foram realizados (pH 2,0; tempo de contato de 15min; agitação constante; 25°C) para a elaboração do Diagrama de *McCabe-Thiele* e previsão das etapas necessárias de contatos teóricos para a extração total do Cu (Figura 44). O valor da alimentação de $11,4\text{g.L}^{-1}$ de Cu foi a concentração da solução inicial após a correção do pH da solução.

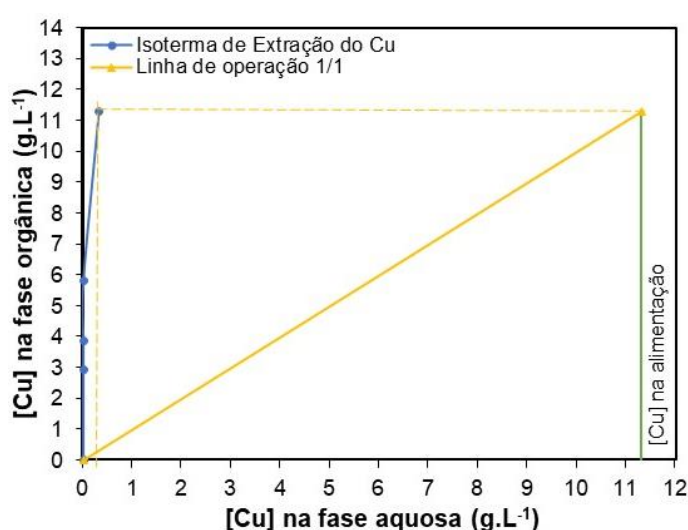


Figura 44: Diagrama de *McCabe-Thiele* elaborado para a estimativa do número de estágios em contracorrente necessários para a extração total do Cu da solução de lixiviação (20%v/v de Acorga® M5640 diluído em querosene); 25°C; 15min de contato e agitação constante; e variação da relação A/O de 1/1, 1/2, 1/3 e 1/4.

Observou-se nas Figura 43 e Figura 44 que 98% do Cu foi extraído com um contato teórico na relação 1/1. Assim, em um estágio, com relação 1/1, a concentração de Cu no refinado seria menor que $0,50\text{g.L}^{-1}$ (Figura 44).

Os coeficientes de separação entre o Cu e o Zn, Fe e o Ni (A/O de 1/1) foram, respectivamente, $S_{\text{Cu/Zn}} = 31,5$; $S_{\text{Cu/Fe}} = 15,1$; e $S_{\text{Cu/Ni}} = 24,2$; e demonstraram que a separação entre o Cu e o Fe é menor em relação aos outros metais contidos na solução. Isso corrobora os resultados de extração alcançados, em que o Cu e Fe são os metais com maior porcentagem de extração.

Diante dos parâmetros avaliados, a condição de extração do Cu com a menor coextração dos outros metais foi: pH 2,0; a 25°C ; 20%(v/v) de Acorga® M5640 diluído; e A/O de 1/1.

5.2.2.4 Extração por solventes: etapa de reextração

No processo de reextração diferentes concentrações de H_2SO_4 (0,5; 1; 2; 3 e 4M) foram utilizadas para a verificação da porcentagem de recuperação de cada metal da fase orgânica (Figura 45). As porcentagens apresentadas de reextração foram calculadas a partir dos valores de extração.

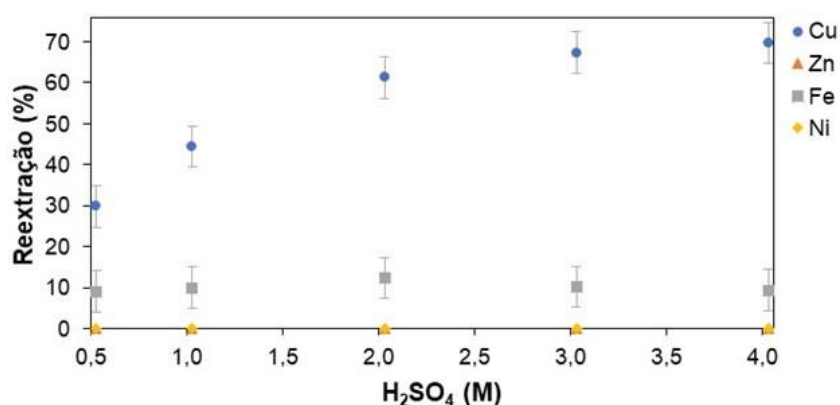


Figura 45: Porcentagem de reextração do Cu, Zn, Fe e Ni de acordo com a variação da concentração de H_2SO_4 (0,5; 1; 2; 3 e 4M); a 25°C ; 15min de contato e agitação constante; e relação A/O de 1/1.

Na reextração (Figura 45), as concentrações constatadas de Ni e do Zn foram inferiores a 10mg.L^{-1} . A reextração do Fe variou dentro dos valores do desvio dos ensaios conduzidos. Apesar do aumento da porcentagem de reextração do Cu ter ocorrido com a concentração do H_2SO_4 de 30% (0,5M) para 61% (2M), as

porcentagens referentes ao uso de 2, 3 e 4M de ácido apresentaram valores dentro do desvio dos testes.

O incremento da porcentagem de reextração conforme o aumento da concentração do ácido pode ser justificado pela maior disponibilidade de íons H^+ na solução de reextração que são trocados, durante o processo, por cátions metálicos contidos na fase orgânica (JIMÉNEZ CORREA, 2015).

Adotou-se o uso do ácido na concentração de 2M para a realização da reextração, pois volumes menores de ácido e NaOH poderiam ser aplicados, respectivamente, para o processo de reextração do Cu e para síntese de CuNPs, posteriormente.

A Figura 46 mostra a variação da reextração dos metais, de acordo com a relação A/O (H_2SO_4 /fase orgânica).

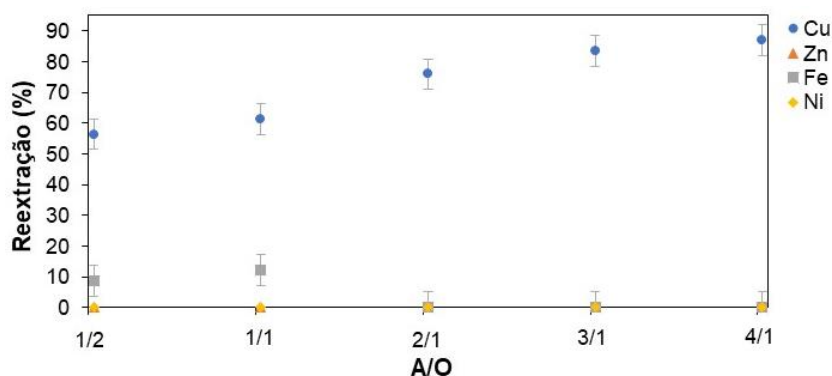


Figura 46: Influência da relação A/O na porcentagem de reextração do Cu, Zn, Fe e Ni; H_2SO_4 (2M); a 25°C; e 15min de contato e agitação constante.

Com os resultados da Figura 46, verificou-se que a reextração do Cu aumentou com o volume da fase aquosa, enquanto a do Fe diminuiu para menos de 10% a partir da relação 2/1 (abaixo da curva de análise química de $10mg.L^{-1}$).

A partir dos dados da Figura 46, o Diagrama de *McCabe-Thiele* (Figura 47) foi obtido para uma estimativa do número contatos teóricos em contracorrente necessários para a reextração total do Cu.

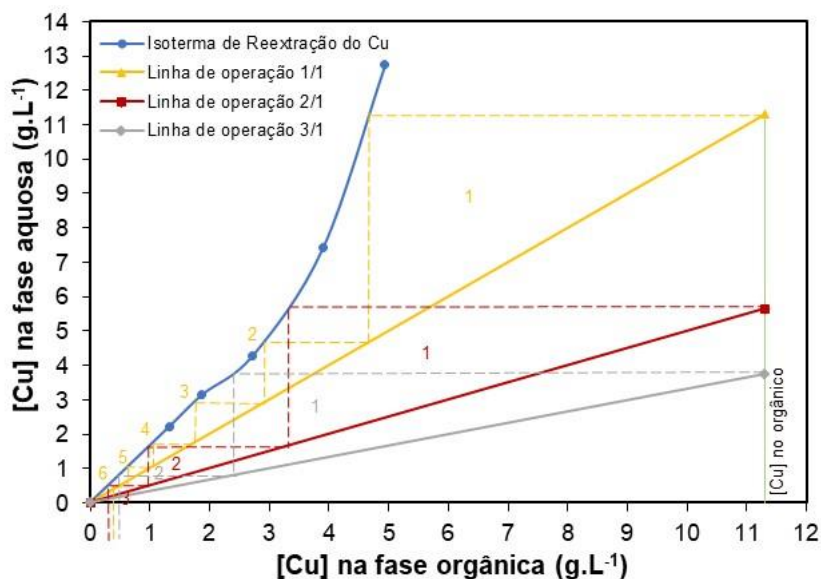


Figura 47: Diagrama de *McCabe-Thiele* elaborado para a estimativa do número de estágios em contracorrente necessários para a reextração total do Cu da fase orgânica (20%v/v de Acorga® M5640 diluído em querosene) para os testes de reextração utilizando H_2SO_4 (2M) na fase aquosa; 25°C; 15min de contato e agitação constante; relação A/O de 1/2, 1/1, 2/1, 3/1 e 4/1.

No Diagrama de *McCabe-Thiele* (Figura 47), a Isoterma de Reextração do Cu (ou Linha de Equilíbrio) e as Linhas de Operação para as razões A/O de 4/1, 3/1, 2/1, 1/1 e 1/2 foram apresentadas. Verificou-se que, com o aumento destas relações, ocorreu a diminuição do número de contatos necessários em contracorrente, sendo, respectivamente, cerca de 2, 3 e 6 estágios para que a concentração do Cu, na fase aquosa, após a reextração, fosse abaixo de $0,50\text{g.L}^{-1}$ (4%), indicando a obtenção de um licor final contendo 96% do Cu. O Diagrama de *McCabe-Thiele* não foi elaborado para o Fe, pois segundo os resultados de reextração com a variação da relação A/O (Figura 46), na relação 3/1 a sua reextração não foi verificada.

A partir destes estudos, um fluxograma geral da purificação do Cu, a partir da extração por solventes foi proposto (Figura 48).

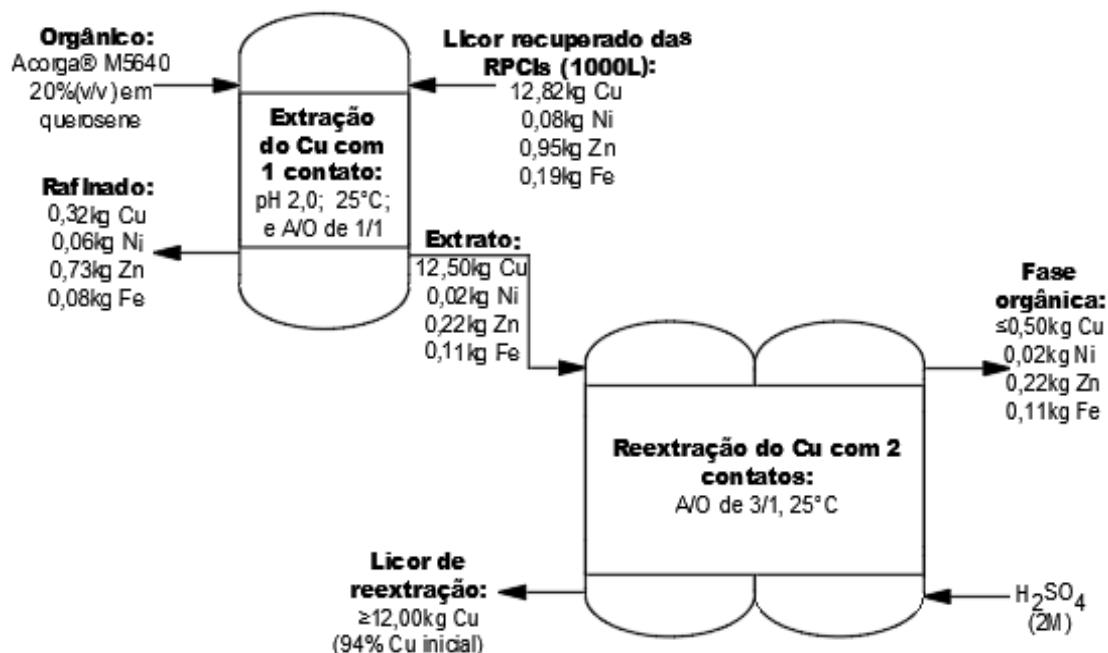


Figura 48: Fluxograma geral de purificação de Cu a partir de 1000L de solução de lixiviação de RPCIs por extração por solventes, com Acorga® M5640, contendo a etapa de extração (pH 2,0; 25°C; A/O 1/1; 15min de agitação e contato; e um estágio de contato) e reextração (utilizando H₂SO₄ 2M; 25°C; 15min de contato e agitação constante; relação A/O de 3/1; e dois estágios), desconsiderando as perdas de material durante o processamento físico.

A Figura 48 mostra o fluxograma proposto do processo de extração por solventes para a purificação do Cu. Os valores apresentados para a massa de Cu da fase orgânica e do licor na reextração foram estimados conforme dados obtidos no *Diagrama de McCabe-Thiele*. De acordo com estes dados, estimou-se que 94% do Cu poderia ser recuperado através do processo de extração por solventes de solução baseada no licor de lixiviação de RPCIs, com extração realizada a 25°C, 15min de contato e agitação constante, relação A/O de 1/1, pH 2, um estágio, 20%(v/v) de extratante diluído; e reextração utilizando H₂SO₄ (2M), 25°C, 15min de contato e agitação constante, relação A/O de 3/1, e dois estágios em contracorrente.

Sole (2008) relatou estudos que poderiam ser adicionados ao processo para a recuperação do Ni e do Zn, como o uso de CYANEX 272 para extração de Ni e D2EHPA para o Zn, incluindo a reextração com NH₃.

5.2.2.5 Rota de purificação proposta para o cobre do licor de lixiviação

Nos dois processos de purificação avaliados anteriormente (troca iônica e extração por solventes) foram utilizadas soluções de sulfato contendo os principais metais presentes no licor de lixiviação do Cu (Fe, Zn e Ni) e soluções compostas por mais de 99% de Cu (pureza) foram obtidas ao fim dos estudos.

No processo de troca iônica, três colunas em sequência foram utilizadas. Estas colunas foram preenchidas com 30cm de altura de resina de grupo funcional bis-picolilamina (53mL); vazão 1,5VL.h⁻¹; pH 0,5 e a 25°C; e eluição com NH₄OH (4M) na mesma vazão. A eluição total de Cu foi de 81,69%; 6,10% de Ni; e 6,11% de Zn, considerando a concentração de alimentação da rota, ou seja, a concentração do licor da segunda etapa de lixiviação. Apesar disso, cerca de 25% do Ni; 42% do Zn; 100% do Fe; e 11% do Cu continuaram adsorvidos na resina.

Na extração por solventes, em pH 2, um estágio, 20%(v/v) Acorga® M5640, relação A/O de 1/1, 25°C e 15min de contato na extração; e reextração em H₂SO₄ (2M), 25°C, 15min, relação A/O de 3/1, e dois estágios em contracorrente, mais de 94% do Cu foi reextraído. Por isso, os parâmetros utilizados na extração por solventes foram aplicados no licor de lixiviação dos RPCIs e mostraram porcentagens de extração e reextração (em relação ao que foi extraído), em um contato, conforme Tabela 14.

Tabela 14: Porcentagens de extração (pH 2,0; 25°C; A/O 1/1; 15min de agitação e contato; e um estágio de contato) e reextração (utilizando H₂SO₄ 2M; 25°C; 15min de contato e agitação constante; relação A/O de 1/1; e um estágio) dos metais.

Etapa (%)	Cu	Fe	Zn	Ni	Ag	Sn
Extração	100	33±2	22±4	28±2	97±2	100 ^(a)
Reextração	73±3	26±8	8±2	25±5	4±3	0 ^(a)

^(a) Valores presentes no refinado (extração) e na fase aquosa (após reextração) <1mg.L⁻¹ (abaixo da curva de calibração usada no ICP).

Através dos resultados apresentados na Tabela 14, verificou-se que as porcentagens de extração do Cu, Ni e do Zn do licor de lixiviação foram semelhantes aos verificados para os estudos com solução de sulfatos utilizando os mesmos parâmetros, respectivamente, cerca de 100%, 22% e 28%. Enquanto o Fe apresentou uma extração na solução de sulfato de cerca de 55%, na solução real essa extração foi menor (33%), isso pode ser atribuído a extração da Ag e do Sn presentes no licor

real de lixiviação (14mg.L^{-1} e 6mg.L^{-1}) e que não estavam na solução com sulfatos e, respectivamente, apresentaram 97 e 100% de extração.

Na reextração também foram observados resultados semelhantes para o Cu (cerca de 70%, Figura 49), em um contato, A/O 1/1, 25°C , 15 min de contato e H_2SO_4 (2M). Enquanto para o Fe a porcentagem de reextração foi maior devido a diminuição da porcentagem extraída, chegando à concentração de 20mg.L^{-1} no licor de reextração. As porcentagens de reextração do Zn e do Ni também puderam ser avaliadas com valores abaixo de 10mg.L^{-1} do Zn e 3mg.L^{-1} do Ni. As concentrações de Ag e Sn na solução de reextração foram inferiores, respectivamente, a $0,50\text{mg.L}^{-1}$ e 1mg.L^{-1} .

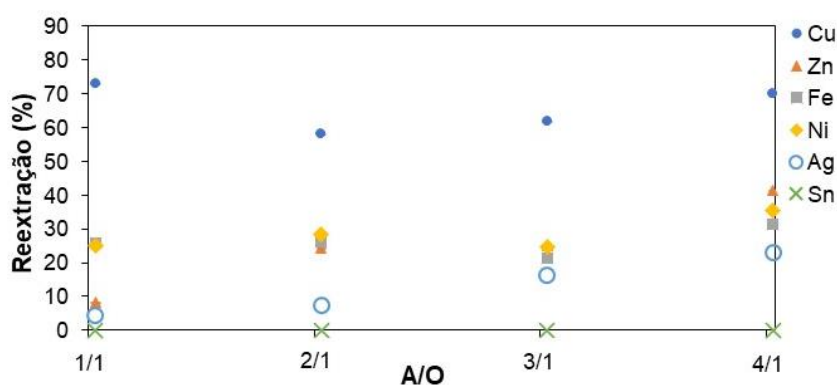


Figura 49: Influência da relação A/O na porcentagem de reextração do Cu, Zn, Fe, Ni, Ag e Sn do licor de lixiviação dos RPCIs; H_2SO_4 (2M); a 25°C ; e 15min de contato e agitação constante.

A solução final de Cu, com um contato na reextração (sem os estudos em contracorrente), relação A/O 1/1, 25°C , 15 min de contato e H_2SO_4 (2M), apresentou mais de 99,60% de pureza (Cu), contendo, de acordo com a quantidade metais presentes em solução; 0,20% de Fe; 0,20% de Zn; e 0,16% de Ni e esta solução foi aplicada para a síntese de nanopartículas de Cu.

Para a reextração total do Cu, conforme observado nos ensaios com a solução de sulfato, dois contatos, com a relação A/O de 3/1 seriam necessárias. O Diagrama de *McCabe-Thiele* foi estudado apenas para o Cu (Figura 50), pois apesar de apresentarem uma porcentagem maior de reextração na relação 3/1 em relação a solução de sulfatos, os outros metais apresentaram concentrações de $9,27\text{mg.L}^{-1}$ Fe; $18,15\text{mg.L}^{-1}$ Zn; $1,48\text{mg.L}^{-1}$ Ni; e $0,23\text{mg.L}^{-1}$ Ag que foram mais de 100 vezes abaixo que a de Cu, por isso os Diagramas não foram elaborados para esses metais.

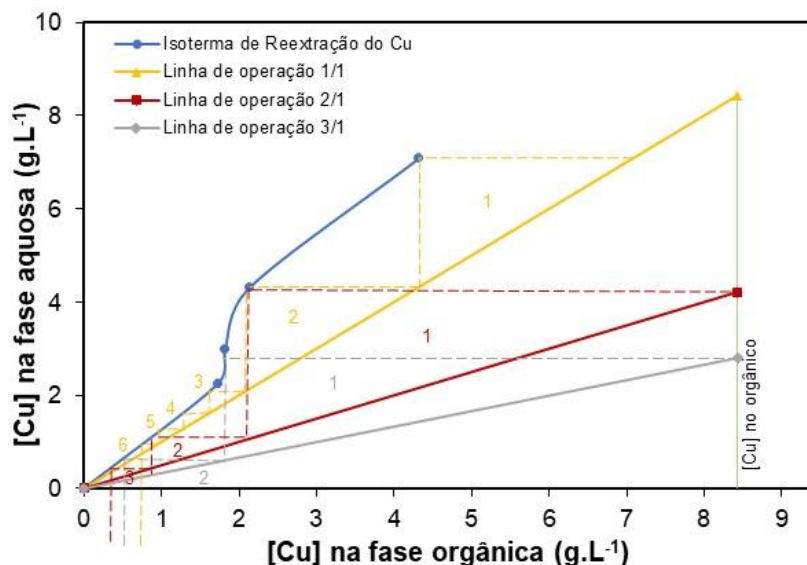


Figura 50: Diagrama de *McCabe-Thiele* obtido a partir da solução real de lixiviação de RPCIs e elaborado para a estimativa do número de estágios em contracorrente necessários para a reextração total do Cu da fase orgânica (20%v/v de Acorga® M5640 diluído em querosene) para os testes de reextração utilizando H_2SO_4 (2M) na fase aquosa; 25°C; 15min de contato e agitação constante; relação A/O de 1/1, 2/1, 3/1 e 4/1.

Através do Diagrama de *McCabe-Thiele* (Figura 50) obtido a partir dos testes de reextração no licor real de lixiviação dos RPCIs verificou-se que o Cu da solução real, em que seriam necessários dois contatos em contracorrente, na relação 3/1, para reextração de 95% do Cu que foi extraído (Figura 51).

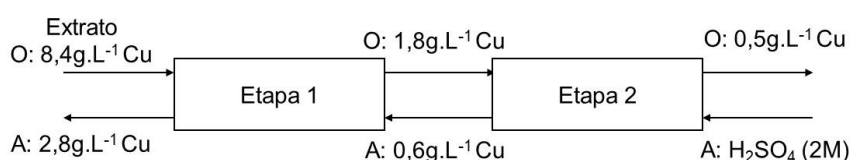


Figura 51: Fluxograma das concentrações teóricas da etapa de reextração de lixiviação dos RPCIs com uso de H_2SO_4 (2M) na fase aquosa; 25°C; 15min de contato e agitação constante; relação A/O de 3/1 e dois contatos em contracorrente.

Assim, uma rota geral para a purificação do licor contendo o Cu foi proposta e é apresentada na Figura 52.

A Figura 52 apresenta a rota de recuperação proposta para o Cu de RPCIs incluindo as etapas sequenciais de quantificação do Cu, Fe, Ni, Zn, Ag, Au e Sn constituintes do resíduo, da recuperação do Cu por lixiviação nas duas etapas, purificação do Cu por extração por solventes, síntese e caracterização e aplicação em das CuNPs produzidas.

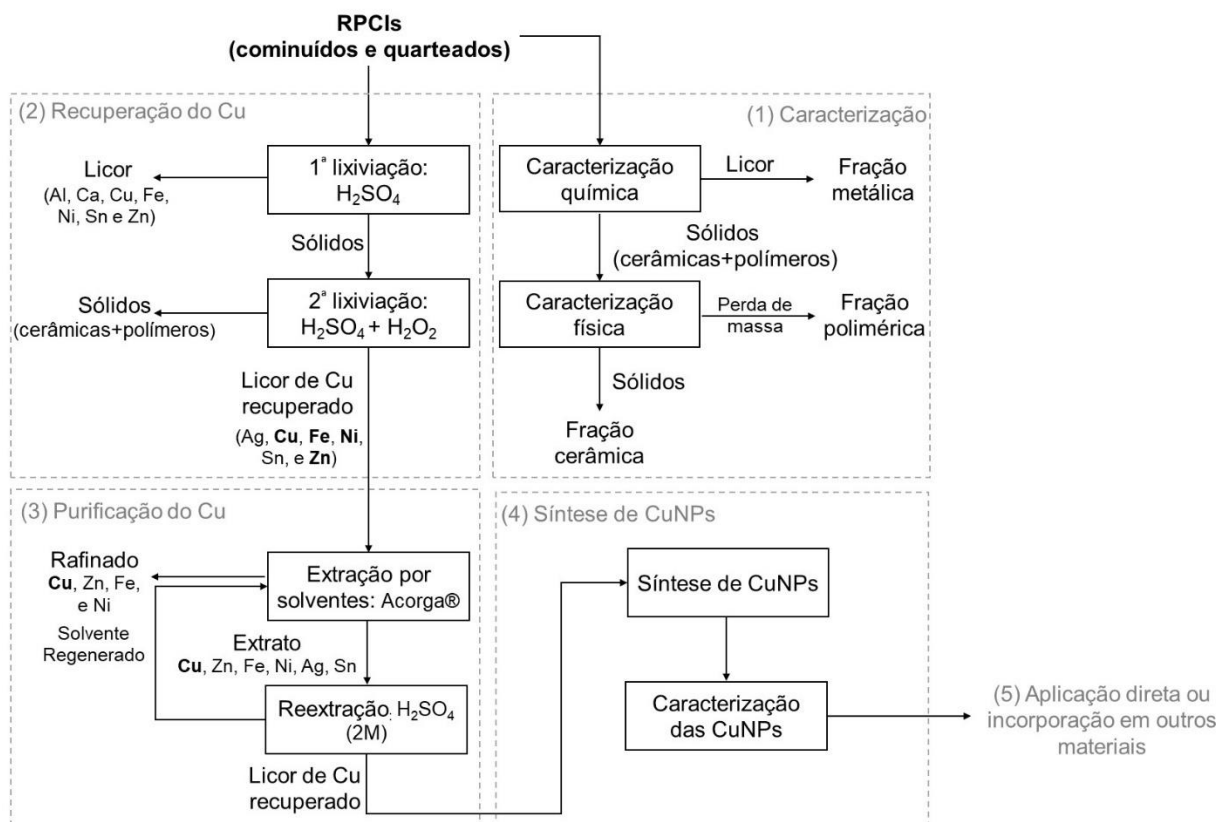


Figura 52: Etapas propostas para a purificação do licor com Cu obtido a partir de RPCIs com (1) caracterização dos principais metais constituintes, (2) recuperação do Cu por lixiviação, (3) purificação com uso de extração por solventes, (4) síntese de CuNPs, e (5) estudos de aplicação das CuNPs.

Os valores de reextração dos outros metais (Fe, Zn, Ni, Ag e Sn) foram estimados com porcentagens semelhantes aos obtidos na relação 4:1 em um contato, que foram valores mais próximos do eixo das ordenadas (maiores reextrações), respectivamente; 31,4%; 41,2%; 35,3%; 23,0% e 0% (DE OLIVEIRA, 2022) para o balanço de massa final do processo apresentado no “item 5.4” deste trabalho.

5.3 Síntese de nanopartículas de cobre

Para avaliação dos principais parâmetros de síntese das CuNPs, como pH, temperatura, concentração da solução redutora e precursora, assim como o tempo de reação, estudos exploratórios ou preliminares com uso de soluções de sulfato foram realizados. A partir destes estudos, uma rota de síntese foi obtida e, posteriormente, foi aplicada no licor de lixiviação dos RPCIs e na solução purificada após extração por solventes.

5.3.1 Estudos exploratórios

Os resultados observados de cor da suspensão, formação e aspecto do precipitado (cor), pH inicial e final, com a aplicação de ácido ascórbico como agente estabilizante e redutor, do primeiro, segundo e terceiro estágios, respectivamente, são apresentados nas Tabelas 15, 16 e 17 e nas imagens de elétrons retro-espalhados e composição química dos precipitados formados no APÊNDICE A.

Tabela 15: Observação da coloração da suspensão e precipitado nos estudos do primeiro estágio (STAG1).

Corrida	Amostra	Temp. (°C)	pH inicial	pH final	Cor final suspensão	Cor precipitado
1	STAG1-C1-1	50±2	3,5	3,5	azul escuro	laranja
	STAG1-C1-2	50±2	4,2	4,2	azul claro	laranja
	STAG1-C1-3	50±2	4,5	4,5	incolor	marrom
	STAG1-C1-4	60±2	3,4	3,4	verde	laranja
	STAG1-C1-5	60±2	3,3	3,3	azul claro	laranja
	STAG1-C1-6	60±2	3,6	3,6	incolor	não formado
	STAG1-C1-7	50±2	3,6	2,0	verde	vermelho
	STAG1-C1-8	50±2	3,8	2,2	amarelo claro	vermelho
	STAG1-C1-9	50±2	4,0	2,7	amarelo claro	não formado
2	STAG1-C2-1	60±2	3,3	1,5	verde	vermelho
	STAG1-C2-2		^(a)	2,2	amarelo escuro	não formado
	STAG1-C2-3		^(a)	1,9	amarelo	não formado
3	STAG1-C3-1	75±2	1,8	2,0	amarelo	vermelho
	STAG1-C3-2		2,2	2,5	amarelo claro	não formado
	STAG1-C3-3		2,2	2,1	amarelo	não formado
	STAG1-C3-4		2,5	2,2	amarelo	não formado
	STAG1-C3-5		12,0	10,1	marrom escuro	preto
	STAG1-C3-6		11,9	10,3	marrom escuro	preto

^(a) Não monitorado.

A amostra STAG1-C2-2 foi destacada com 0,03M de Cu, pois apresentou cor final amarelo escuro e, visualmente, não houve a formação de precipitado, isso poderia indicar a formação de CuNPs (SHANKAR, RHIM, 2014; XIONG et al., 2011). A partir destes resultados, verificou-se que o aumento do pH e da temperatura poderiam favorecer o processo de síntese. Além disso, precipitados foram formados durante a síntese em que a solução precursora contendo 0,3M de Cu foi utilizada.

A temperatura de 65°C e a concentração de Cu de 0,03M foram fixados para todos os testes dos próximos estágios, o redutor foi adicionado a cada 1mL, e a

concentração, volume, pH e tempo de observação foram variados, e, novamente, a cor da solução e a formação de precipitado foram avaliados (Tabela 16).

Tabela 16: Coloração da suspensão e precipitado nos estudos do segundo estágio (STAG2).

Corrida	Amostra	Temp. (°C)	pH inicial	pH final	Cor final suspensão	Cor precipitado
1	STAG2-C1-1	65±2	1,0	1,3	amarelo escuro	não formado
	STAG2-C1-2		7,0	5,8	verde turvo	não formado
	STAG2-C1-3		1,0	0,2	verde escuro	não formado
	STAG2-C1-4		1,0	0,2	amarelo	não formado
	STAG2-C1-5		1,0	1,1	vermelho escuro	vermelho
	STAG2-C1-6		3,0	1,8	vermelho escuro	vermelho
	STAG2-C1-7		5,0	5,2	laranja escuro	vermelho
	STAG2-C1-8		7,0	5,7	vermelho	vermelho
	STAG2-C1-9		11,0	5,9	laranja escuro	vermelho
2	STAG2-C2-1	65±2	1,0	0,9	vermelho	vermelho
	STAG2-C2-2		3,0	1,7	laranja escuro	vermelho
	STAG2-C2-3		5,0	4,9	laranja escuro	vermelho
	STAG2-C2-4		7,0	7,0	laranja escuro	vermelho
	STAG2-C2-5		11,0	5,5	laranja escuro	vermelho
3	STAG2-C3-1	65±2	5,0	5,0	amarelo escuro	vermelho
	STAG2-C3-2		5,0	5,1	marrom escuro	marrom
	STAG2-C3-3		5,0	5,1	amarelo escuro	rosa metálico
	STAG2-C3-4		7,0	5,8	marrom	vermelho
	STAG2-C3-5		7,0	5,7	laranja	vinho
	STAG2-C3-6		7,0	5,7	laranja	rosa metálico
	STAG2-C3-7		11,0	8,0	marrom	amarelo
	STAG2-C3-8		11,0	6,7	marrom escuro	não formado
	STAG2-C3-9		11,0	6,5	marrom escuro	vinho
	STAG2-C3-10		5,0	4,9	amarelo	vermelho
	STAG2-C3-11		5,0	5,1	amarelo escuro	vinho
	STAG2-C3-12		5,0	5,2	marrom	vinho metálico
	STAG2-C3-13		7,0	5,4	amarelo	vermelho
	STAG2-C3-14		7,0	5,6	laranja	vinho
	STAG2-C3-15		7,0	5,5	laranja	rosa metálico
	STAG2-C3-16		11,0	7,0	amarelo	vermelho
	STAG2-C3-17		11,0	6,5	marrom escuro	vinho
	STAG2-C3-18		11,0	6,3	marrom escuro	vinho metálico

O resultado obtido na amostra STAG2-C3-8 (Tabela 16) mostrou a coloração característica de CuNPs e que não houve a formação de precipitados em valor de pH11 em 3h de observação da reação e volumes iguais da solução precursora e redutora.

Por isso, para os testes do terceiro estágio (Tabela 17) o pH inicial adotado foi de 11. A solução redutora (com pH de 1,9) foi adicionada a solução precursora de sulfato (pH 5,0), a cada 1mL até atingir o volume total previsto. Posteriormente, o pH da mistura (pH 2,4) foi modificado para 11, com adição de NaOH da mesma forma, e colocada em uma chapa de aquecimento (80°C) em agitação constante, e uma corrida foi realizada.

Tabela 17: Coloração da suspensão e precipitado nos estudos do terceiro estágio (STAG3).

Amostra	Temp. (°C)	pH _{inicial}	pH _{final}	Período de obs. (h)	Cor final suspensão	Cor precipitado
STAG3-1			6,8	0,5	marrom	
STAG3-2	80±2	11,0	6,8	1	marrom escuro	não formado
STAG3-3			6,7	2	marrom escuro	
STAG3-4			6,6	3	marrom escuro	

No terceiro estágio (Tabela 17) não foi visualizada a formação de precipitado e todas as suspensões finais obtiveram coloração característica de CuNPs.

A observação dos resultados do terceiro estágio foi confirmada através da técnica de UV-Vis, (Figura 53) e MET (Figura 54).

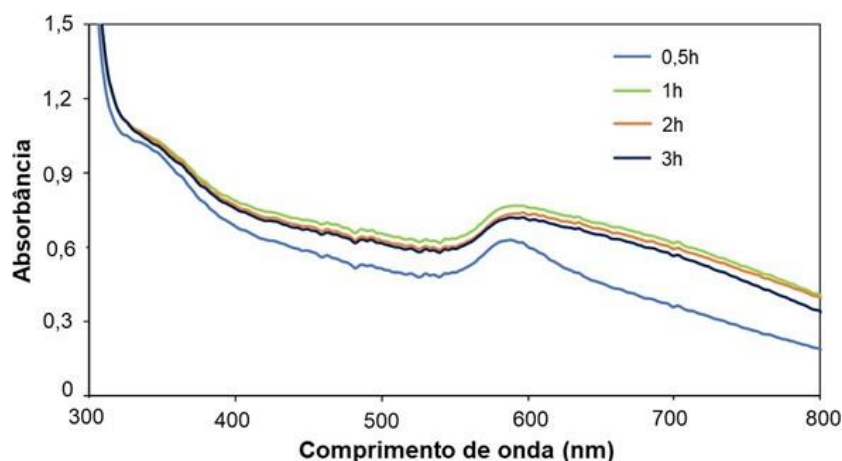


Figura 53: Espectroscopia de UV-Vis para CuNPs para diferentes tempos de aquecimento e agitação, no terceiro estágio (STAG3), temperatura de 80°C; pH de 11; 0,03M de Cu e 0,50M de AA.

Foram verificados picos que representam a LSPR (Figura 53) em comprimentos de onda em torno de 580nm, indicando a possível formação de CuNPs a partir do tempo de aquecimento e agitação de 0,50h (pH de 6,8) (LEE *et al.*, 2020). Estes picos continuaram aparecendo nos tempos de observação de 1, 2 e 3h com a sobreposição

dos espectros e com pH de cerca de 6,7. Assim, possivelmente, não houve aumento na concentração e tamanho das CuNPs formadas entre estes intervalos de tempo (FATHIMA *et al.*, 2018; JAIN *et al.*, 2015). Além disso, também foram verificados picos em 330nm que correspondem ao produto de oxidação do ácido ascórbico (CHEIRMADURAI *et al.*, 2014; XIONG *et al.*, 2011; JAIN *et al.*, 2015).

As imagens obtidas no MET (Figura 54) mostraram a presença de NPs na amostra STAG3-4 de diferentes tamanhos, com dimensões nanométricas e morfologia esférica.

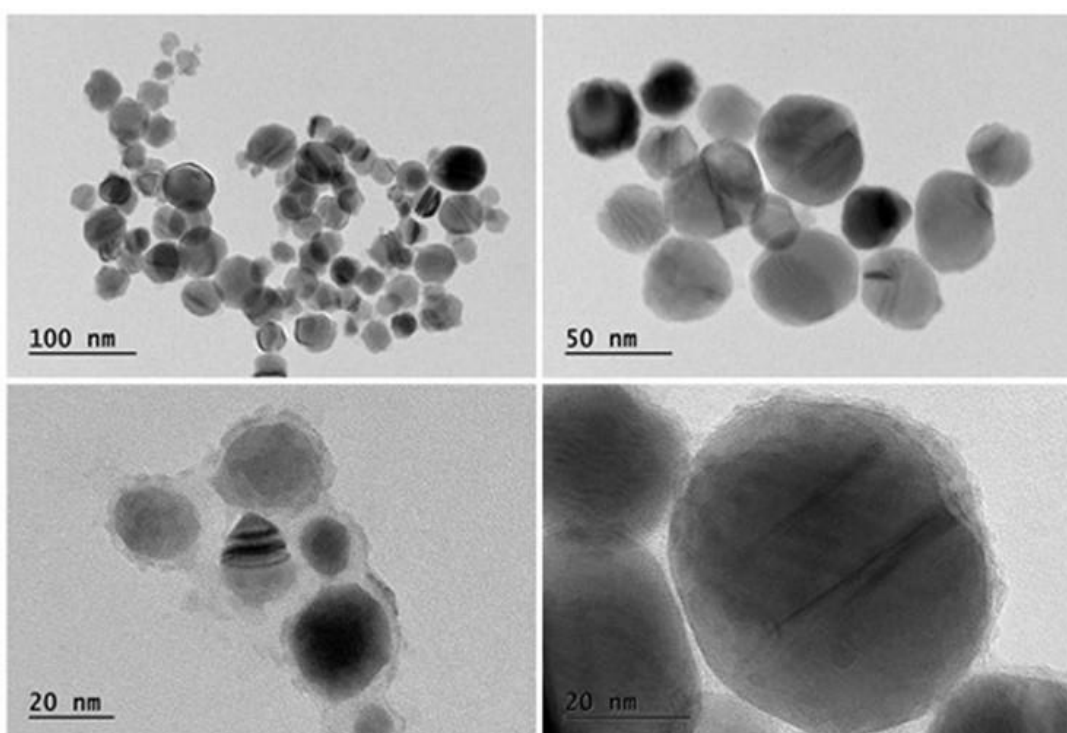


Figura 54: Imagens de MET das CuNPs sintetizadas em 3h a 80°C (STAG3-4).

Através dos resultados obtidos nos estágios dos estudos exploratórios, foram definidas as concentrações do precursor e do agente redutor/estabilizante, assim como o volume, pH e tempo de reação, para a síntese das CuNPs a partir da solução de sulfato.

5.3.2 Síntese e caracterização das nanopartículas de cobre obtidas a partir da solução de sulfato

A Figura 55 apresentam as mudanças de coloração e a Tabela 18 os valores de pH observados ao longo das sínteses em que foram verificadas três temperaturas

de reação 70°C (CuNPs_SULF_70), 80°C (CuNPs_SULF_80) e 90°C (CuNPs_SULF_90) para as mesmas condições estabelecidas anteriormente no STAG3 utilizando a mesma solução precursora de sulfato de cobre.

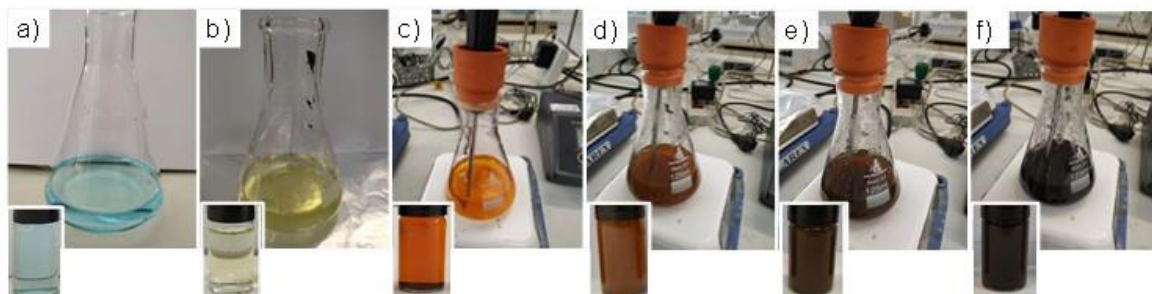


Figura 55: Modificação da coloração das suspensões durante o período de síntese durante 3h para as três amostras estudadas (a) sulfato de cobre (solução precursora); (b) sulfato e AA; (c) modificação do pH para 11; (d) mistura durante o aquecimento e agitação constantes; (e) e (f) coloração final da síntese.

Tabela 18: Coloração e pH das suspensões em diferentes tempos de agitação a quente a 70°C (CuNPs_SULF_70), 80°C (CuNPs_SULF_80) e 90°C (CuNPs_SULF_90), utilizando uma solução de sulfato como precursora.

Amostra	Tempo de agitação quente	Coloração da suspensão	pH final
CuNPs_SULF_70	10min	marrom avermelhado	8,6
	30min	marrom	7,7
	50min	marrom	7,3
	1h	marrom	7,0
	2h	marrom escuro	6,8
	3h	marrom escuro	6,6
CuNPs_SULF_80	10min	marrom	7,3
	30min	marrom escuro	6,8
	50min	marrom escuro	6,7
	1h	marrom escuro	6,7
	2h	marrom escuro	6,5
	3h	marrom escuro	6,5
CuNPs_SULF_90	10min	marrom escuro	7,6
	30min	marrom escuro	7,0
	50min	marrom escuro	7,0
	1h	marrom escuro	7,0
	2h	marrom escuro	6,8
	3h	marrom escuro	6,8

As mudanças de coloração observadas na Figura 55 e Tabela 18 ocorreram para todas as amostras observadas durante 3h de reação: (a) a solução de sulfato de cobre (azul claro) mudou sua cor para (b) amarelo claro, após a adição de AA; (c) laranja, após a modificação do pH para 11; durante o aquecimento e agitação, a

coloração foi alterada para (d) castanho-avermelhado; (e) castanho e (f) castanho escuro.

A formação de CuNPs com uma suspensão marrom escuro ocorreu a partir de 2h para CuNPs_SULF_70; 30min para CuNPs_SULF_80 e 10min para CuNPs_SULF_90, indicando que o aumento da temperatura pode diminuir o tempo de síntese.

A Figura 56 apresenta os espectros UV-Vis para as alíquotas durante a síntese de 3h para as três temperaturas testadas e os valores pH verificados no respectivo tempo.

Os espectros de UV-Vis obtidos (Figura 56), com pico de absorvância em 580nm, corroboraram os resultados inferidos da coloração das suspensões, em que CuNPs poderiam ter sido formadas, nas amostras CuNPs_SULF_70; CuNPs_SULF_80 e CuNPs_SULF_90, respectivamente, a partir de 2h, 30min, 10min de reação.

Além disso, os picos de absorvância dos espectros da síntese CuNPs_SULF_70 (Figura 56a), nos tempos de 2h e 3h, foram coincidentes. O mesmo ocorreu para os períodos de 50min, 1h e 2h para CuNPs_SULF_80 (Figura 56b) e 30min, 50min e 1h, 2h e 3h para CuNPs_SULF_90 (Figura 56c), isso pode indicar que não houve aumento na concentração ou nos diâmetros das CuNPs formados nestes intervalos de tempo (FATHIMA *et al.*, 2018; JAIN *et al.*, 2015; .BEGLETSOVA *et al.*, 2018). Apesar disso, o tempo padronizado para a observação das amostras foi de 3h.

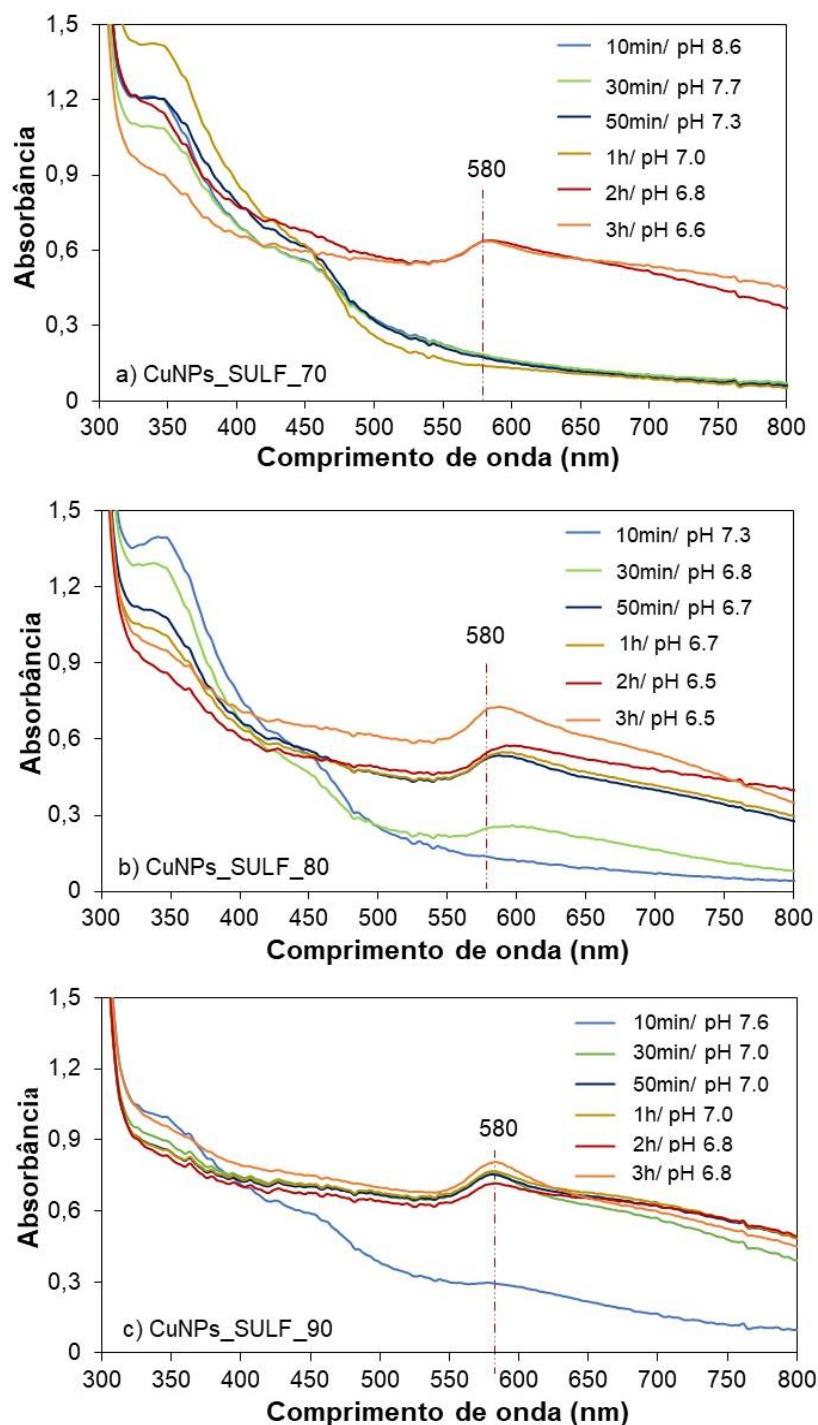


Figura 56: Espectroscopia de UV-Vis para CuNPs para diferentes períodos de aquecimento e agitação, de 10, 30 e 50min e 1,2, e 3h e respectivos valores de pH finais, nas temperaturas de (a) 70°C (CuNPs_SULF_70); (b) 80°C (CuNPs_SULF_80); e (c) 90°C (CuNPs_SULF_90).

Os difratogramas obtidos por DRX de acordo com a base de dados ICDD e COD (N° 9012043) e os resultados das análises por DLS de distribuição de tamanho e tamanho médio dos materiais sintetizados são mostrados na Figura 57.

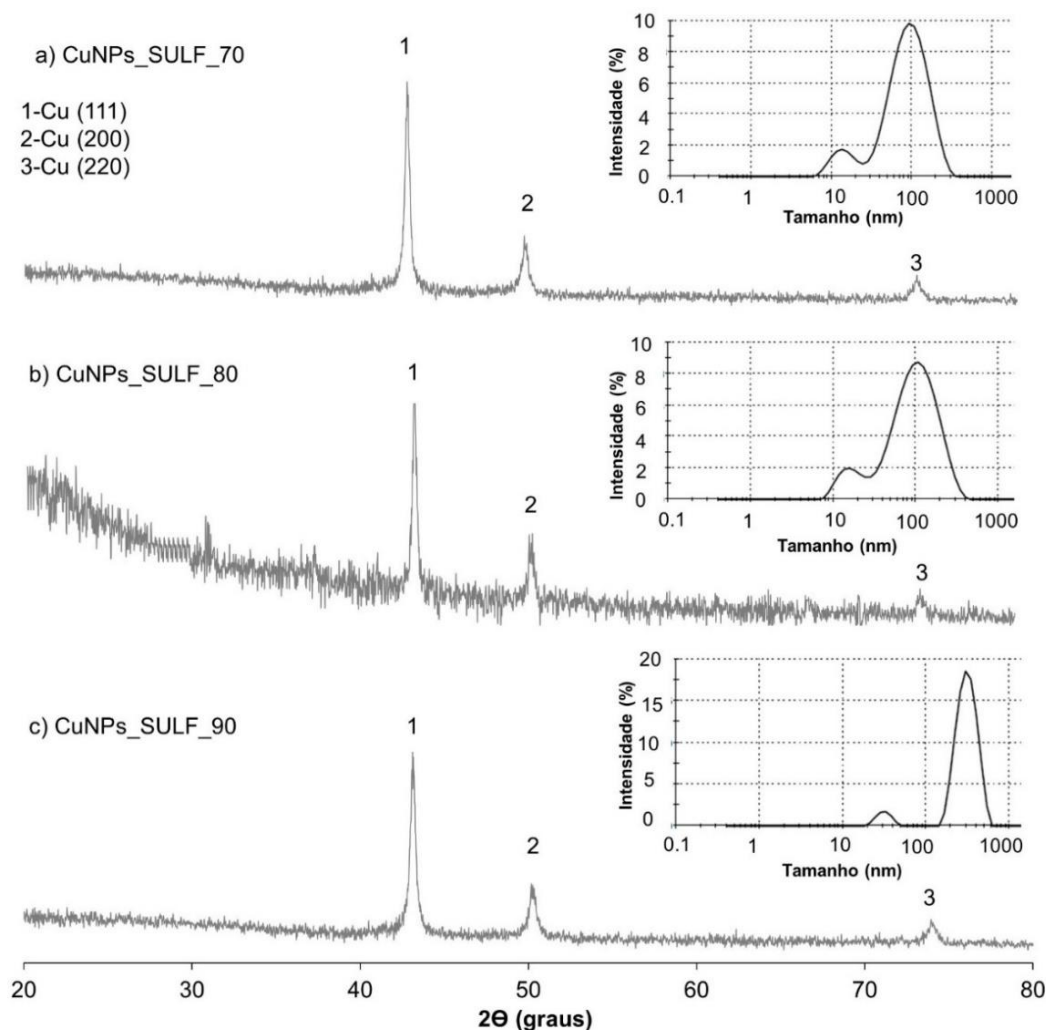


Figura 57: Difratogramas obtidos na análise por DRX e distribuição de tamanhos através da análise por DLS das amostras sintetizadas em 3h, a (a) 70°C (CuNPs_SULF_70); (b) 80°C (CuNPs_SULF_80); e (c) 90°C (CuNPs_SULF_90).

Os picos de difração (Figura 57) foram observados em $2\theta^\circ$ para todas as amostras estudadas em cerca de 43° ; 50° e 74° , que foram atribuídos aos planos de Cu, respectivamente, (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0), indicando que as CuNPs formadas foram compostas principalmente por Cu metálico (CHEIRMADURAI *et al.*, 2014; HEMMATI *et al.*, 2020; JAYARAMBABU *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2020).

Conforme resultados obtidos por DLS, todas as amostras apresentaram mais de uma distribuição de tamanho das partículas. Na CuNPs_SULF_70 (Figura 57a), foram observados picos de 14,60nm e, com maior intensidade, picos de 102,2nm. O alargamento da distribuição, assim como o valor do índice de polidispersividade (PDI) de 0,433; indicaram uma população de alta polidispersividade em relação aos tamanhos de partículas, ou seja, partículas com tamanhos diferentes entre si (BHATTACHARJEE, 2016). PDI menores ou iguais a 0,1 indicam populações

consideradas monodispersas, enquanto maiores ou iguais a 0,4 sugerem distribuições altamente polidispersas, e entre esses valores podem ser moderadamente polidispersas. A dispersividade de tamanhos das NPs indica se as partículas analisadas possuem dimensões aproximadas entre si, por isso se torna um parâmetro importante para avaliar se as propriedades destas partículas são uniformes em toda a amostra para futuras aplicações (CARVALHO, 2019).

De forma semelhante, nas Figura 57 (b) e (c), para as CuNPs_SULF_80 (PDI 0,447) e CuNPs_SULF_90 (PDI 0,542), também foram observadas duas distribuições de tamanho de partículas, sendo elas com, respectivamente; 113,7 (maior intensidade) e 16,18nm; e; 313,4 (maior intensidade) e 31,29nm, com alta polidispersividade. A variação do tamanho das CuNPs sintetizadas a 80°C observada entre a distribuição obtida por DLS e as micrografias (MET, na Figura 54) pode ter ocorrido devido à alta polidispersividade da amostra.

Comparando, as distribuições de tamanho constatadas, as CuNPs_SULF_70 apresentaram tamanhos menores de partículas. A diminuição dos períodos de síntese e o aumento dos diâmetros das partículas pode ser explicado pela taxa de redução de Cu^{2+} que aumenta junto a temperatura de reação. Taxas mais altas de nucleação do Cu, conseqüentemente, podem resultar em um maior número de partículas nucleadas, favorecendo a aglomeração delas (SREEJU *et al.*, 2016).

Além disso, em uma reação de redução intensa, o estabilizante não consegue cobrir a superfície da nanopartícula rapidamente durante seu crescimento. Assim, uma partícula menor que, sem proteção de superfície, pode ser absorvida e crescer na superfície de outra partícula, gerando a aglomeração do material (BLOSI *et al.*, 2011; TAN; CHEONG, 2013).

A Figura 58 mostra os espectros de UV-Vis após 7, 30 e 40 dias e o PZ para amostras de 3h para verificar a tendência de estabilidade das NPs formadas.

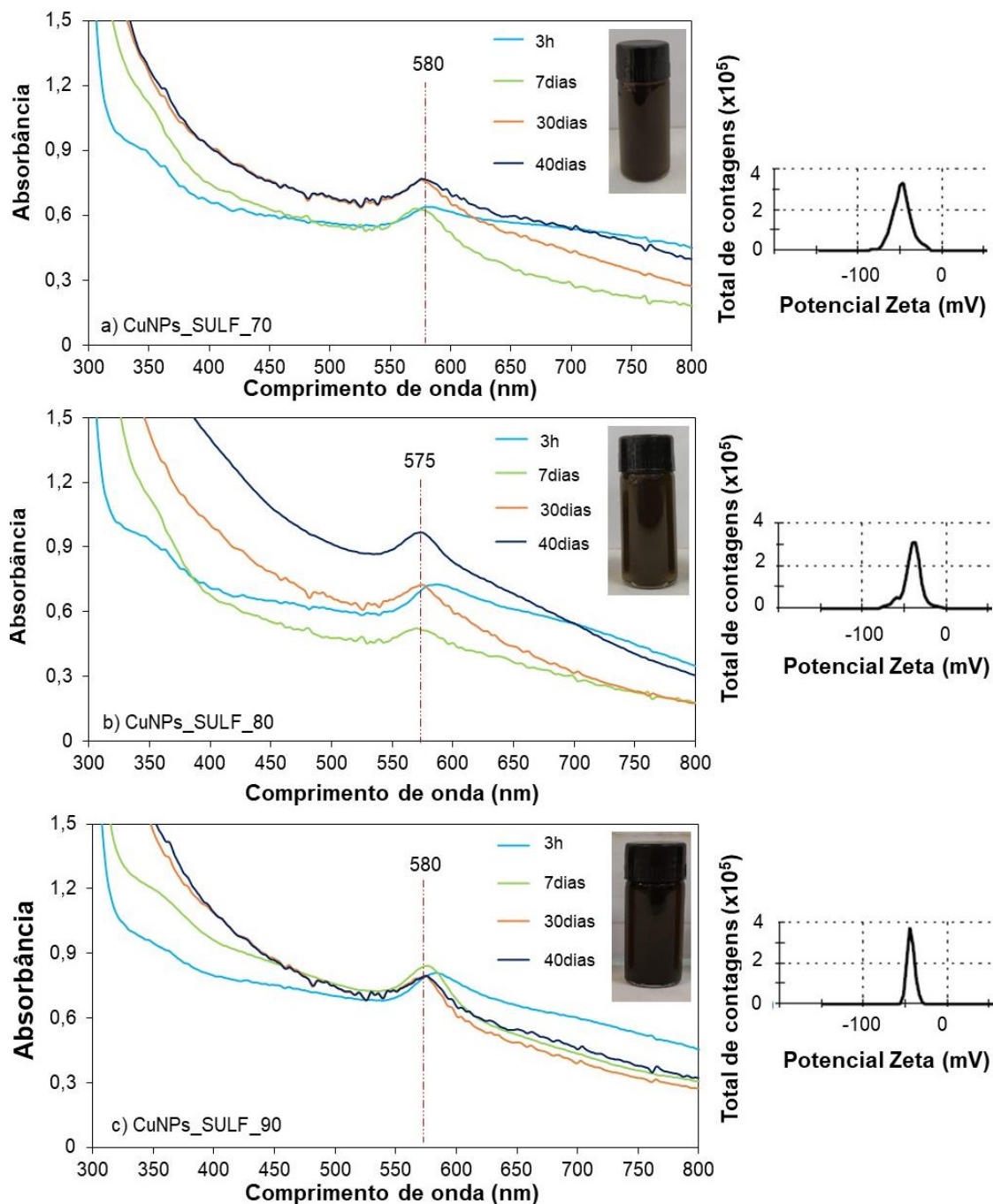


Figura 58: Espectros de UV-Vis das amostras das CuNPs obtidas em diferentes temperaturas e observação dos períodos de síntese após 7, 30 e 40 dias e o PZ das amostras de 3h (a) 70°C (CuNPs_SULF_70); (b) 80°C (CuNPs_SULF_80); e (c) 90°C (CuNPs_SULF_90).

As CuNPs_SULF_70 (Figura 58a) apresentaram picos coincidentes nos espectros observados, assim como os espectros da amostra CuNPs_SULF_90 (Figura 58c) para 30 e 40 dias, indicando a estabilidade destas CuNPs durante estes períodos (JAIN *et al.*, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2017). O pico de absorção das CuNPs_SULF_80 (Figura 58b) para os períodos estudados de 7, 30 e 40 dias foi deslocado para o lado do comprimento de onda mais curto, o que pode ter ocorrido devido à diminuição do diâmetro dessas NPs (RAJESH *et al.*, 2016).

O PZ das CuNPs_SULF_70; CuNPs_SULF_80 e CuNPs_SULF_90 foram (-48,0mV); (-40,5mV) e (-43,4mV), respectivamente. Através destes resultados verificou-se que as CuNPs tenderam a estabilidade (MALVERN, 2004; NAGAR; DEVRA, 2018; RAJESH *et al.*, 2018).

As partículas que têm magnitude de PZ que, em módulo, são maiores que 30mV, têm uma força repulsiva e tendem a se repelir e, portanto, são consideradas, normalmente, como estáveis (MALVERN, 2004; NAGAR; DEVRA, 2018; RAJESH *et al.*, 2018). Além disso, os resultados do PZ confirmaram os resultados apresentados por UV-Vis, em que as amostras CuNPs_SULF_70 e CuNPs_SULF_90 foram mais estáveis quando comparadas às CuNPs_SULF_80.

A conversão do Cu²⁺ para CuNPs foi estimada através da análise química no EDX. As concentrações de Cu que não reagiram para a formação das NPs foram verificadas e mostradas na Tabela 19.

Tabela 19: Resultados caracterização química, realizada por EDX, referente a concentração de Cu²⁺ remanescente no sobrenadante das amostras e conversão em CuNPs.

Amostra	Concentração final em solução (mg.L⁻¹)	Conversão (%)
CuNPs_SULF_70	14,8	99
CuNPs_SULF_80	18,4	98
CuNPs_SULF_90	42,4	98

De acordo com os resultados da Tabela 19, mais de 98% do Cu inicial foi convertido em CuNPs nas três temperaturas estudadas.

A Tabela 20 mostra o comparativo entre as principais características observadas nos resultados das técnicas de caracterização.

Tabela 20: Comparativo entre as observações referentes às CuNPs_SULF_70, 80 e 90 que foram obtidas nas técnicas de caracterização (UV-Vis; DRX; DLS e PZ).

Amostra	Formação (UV-Vis)	Composição (DRX)	Diâmetro dinâmico (DLS)	Dispersão (DLS)	Potencial Zeta (PZ)
CuNPs_SULF_70	2h	Cu	14,60 e 102,2nm	altamente polidisperso (PDI 0,433)	-48,0mV
CuNPs_SULF_80	30min	Cu	16,18 e 113,7nm	altamente polidisperso (PDI 0,477)	-40,5mV
CuNPs_SULF_90	10min	Cu	31,29 e 313,4nm	altamente polidisperso (PDI 0,542)	-43,4mV

Os resultados obtidos na caracterização (Tabela 20) indicaram que CuNPs foram preparadas a partir de a 70°C, apresentaram menor diâmetro dinâmico, foram compostas prioritariamente de Cu e apresentaram estabilidade no período analisado. Assim, os parâmetros definidos para o preparo das NPs a partir o licor real de lixiviação foram: 70°C, 3h, 15mL da solução precursora com 0,03M de Cu, 15mL de 0,50M de AA e pH 11.

5.3.3 Síntese a partir do licor de lixiviação dos RPCIs

Após a escolha dos parâmetros e estabelecimento de uma rota de síntese a partir de uma solução de CuSO₄, o processo foi estudado a partir da utilização do licor de lixiviação da segunda etapa da rota hidrometalúrgica (lixiviação ácida em meio sulfúrico oxidante) dos RPCIs como solução precursora de Cu. Assim, foram testados processos de síntese (1) sem a purificação deste licor (*CuNPs_LIXIV*); e (2) com o licor obtido após o processo de purificação do licor de lixiviação (*CuNPs_PURIF*).

5.3.3.1 Licor sem etapas de purificação como solução precursora

O difratograma obtido por DRX e a variação, ao longo do período de síntese, da coloração da suspensão das CuNPs (*CuNPs_LIXIV*) preparadas a partir do licor real de lixiviação sem purificação são apresentados na Figura 59.

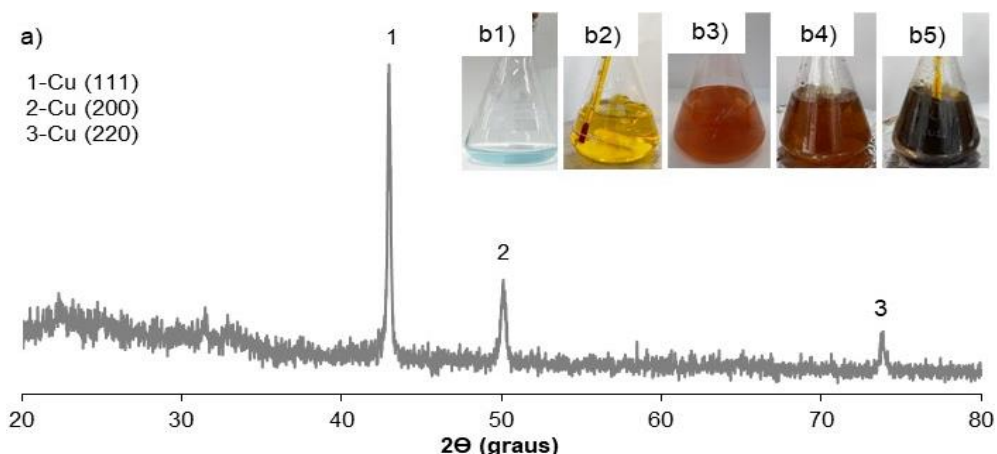


Figura 59: (a) Difratoograma obtido na análise por DRX e coloração da suspensão durante a síntese das CuNPs obtidas a partir do (b1) licor de lixiviação RPCIs diluído (solução precursora); (b2) mistura do AA e licor de lixiviação dos RPCIs; (b3) mistura após a modificação do valor do pH para 11; (b4) mistura durante o aquecimento e agitação constantes; e (b5) coloração final da síntese (CuNPs_LIXIV).

O difratograma obtido por DRX (Figura 59a) evidenciou picos característicos de Cu e a coloração da solução de síntese (Figura 59b1, b2, b3, b4 e b5) também seguiu a sequência descrita para a solução de sulfato ao longo do período de observação e o pH final também foi cerca de 6,7.

A distribuição do tamanho médio das partículas, assim como da distribuição do PZ e as imagens obtidas por FEG são apresentadas na Figura 60.

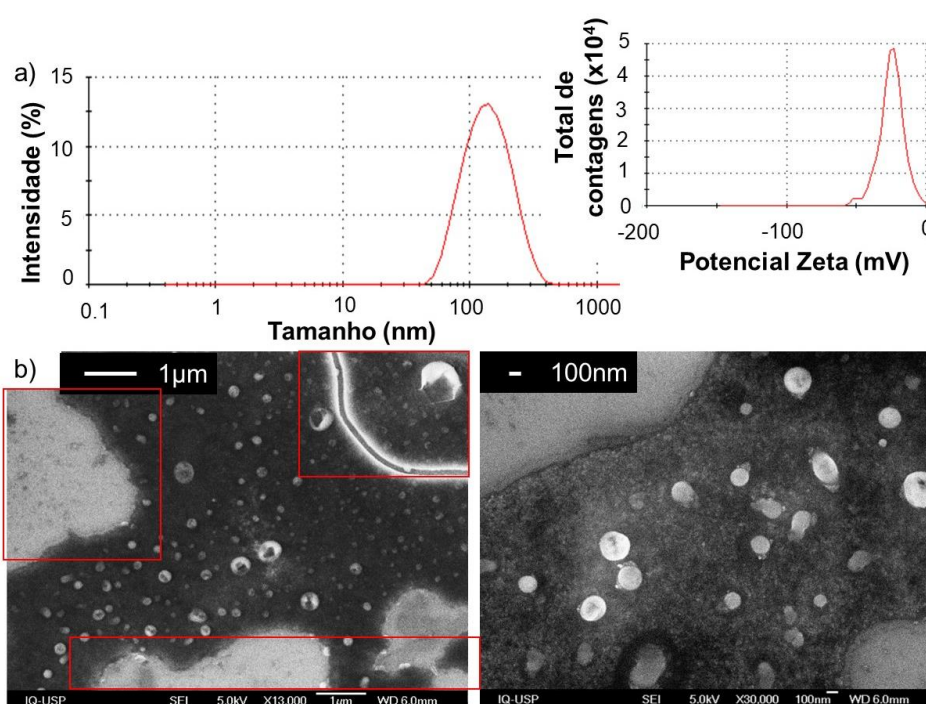


Figura 60: (a) Distribuição de tamanhos, PZ e (b) Imagens de FEG das CuNPs sintetizadas (CuNPs_LIXIV) a partir do licor de lixiviação.

As CuNPs (Figura 60a) apresentaram diâmetro médio de 124,10nm; com distribuição que pode ser considerada monodispersa (PDI de 0,15), e PZ de -24,4mV. As imagens obtidas por FEG (Figura 60b) mostraram partículas de Cu em formato esférico e com dimensões nanométricas. Além disso, outros materiais (nas regiões em vermelho na Figura 60a), que poderiam ser impurezas do processo de lixiviação das placas, foram observados.

5.3.3.2 *Licor com etapas de purificação como solução precursora*

Após a purificação do licor de lixiviação dos RPCIs, o licor de reextração da extração por solventes foi utilizado como solução precursora da síntese de CuNPs (*CuNPs_PURIF*). Devido a acidez do meio (pH -0,2), um volume maior de NaOH de 0,25M foi necessário para atingir o pH inicial de síntese de 11. Por isso, foram testadas sínteses com 0,25M (*CuNPs_PURIF_0,25M*); 0,50M (*CuNPs_PURIF_0, 50M*); e 1M (*CuNPs_PURIF_1M*) de NaOH. Foi realizado o acompanhamento da coloração final da solução de cada síntese e as CuNPs foram caracterizadas por DRX e FEG (Figura 61), DLS e PZ.

A coloração final de todas as soluções de síntese, mostrada na Figura 61, foi marrom escura, indicando a possível formação de CuNPs. Na composição de todas as amostras (Figura 61), picos de Cu, CuO e Cu(OH)₂ foram identificados. As intensidades dos picos de hidróxidos e óxidos obtidos por DRX, assim como a dimensão e número de CuNPs formadas (visualmente) aumentaram junto a concentração de NaOH.

A formação desse material pode ser explicada pela quantidade de hidróxido acrescentada ao processo. Esse volume foi maior, em relação ao processo com o licor de lixiviação (pH 0,5), para mudança do valor do pH inicial o licor purificado (-0,2) para 11. O pH final de cada solução foi verificado, respectivamente, de 6,9; 6,5; e 6,7. As imagens obtidas por FEG mostraram partículas esféricas com diferentes diâmetros, *CuNPs_PURIF_0,25M* abaixo de 100nm e as *CuNPs_PURIF_0,50M* e *CuNPs_PURIF_1M* acima de 100nm. Ao contrário das CuNPs sintetizadas do licor sem purificação (*CuNPs_LIXIV*, Figura 60b), nestas *CuNPs_PURIF* não foram constatadas, visualmente, materiais que poderiam ser considerados impurezas no meio.

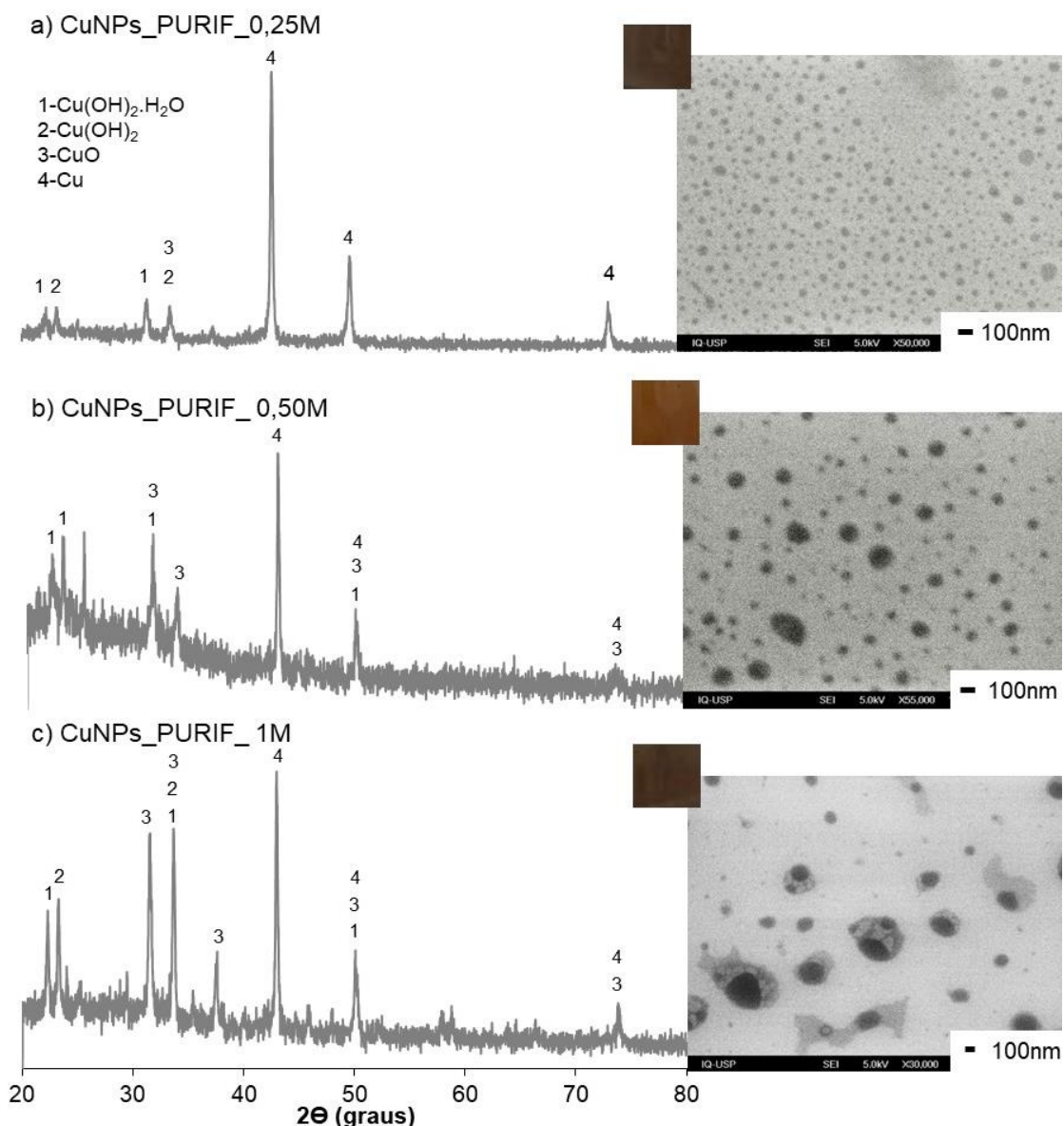


Figura 61: Difratogramas obtidos na análise por DRX, coloração da solução ao fim de 3h de síntese das e FEG das CuNPs obtidas a partir do licor de reextração dos RPCIs com a utilização de NaOH (a) CuNPs_PURIF_0,25M; (b) CuNPs_PURIF_0,50M e (c) CuNPs_PURIF_1M.

Os diâmetros das amostras CuNPs_PURIF_0,25M; CuNPs_PURIF_0,50M e CuNPs_PURIF_1M foram, respectivamente; 84,08nm (com alta polidispersividade, PDI 1,0); 138,50nm (moderadamente polidispersa; PDI 0,301); 199,4 e 60,69nm (moderadamente polidispersa; PDI 0,293) e o potencial Zeta (-24,5mV), (-26,8mV) e (-24,0mV). A polidispersividade pode ser justificada pelo aumento da taxa de nucleação do Cu, que pode favorecer a aglomeração e o crescimento em períodos diferentes das CuNPs (BLOSI *et al.*, 2011).

As principais observações realizadas após a caracterização das CuNPs a partir do licor real de lixiviação dos RPCIs purificado e sem purificação são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Caracterização das nanopartículas sintetizadas a partir do licor real sem purificação (CuNPs_LIXIV) e após purificação (CuNPs_PURIF) empregando as técnicas de caracterização DRX, DLS e FEG.

Amostra	Composição (DRX)	Diâmetro dinâmico (DLS)	Dispersão (DLS)	Zeta (PZ)
CuNPs_PURIF_0,25M	Cu, CuO e Cu(OH) ₂	84,08nm	altamente polidispersa (PDI 1,00)	-24,5mV
CuNPs_PURIF_0,50M	Cu, CuO e Cu(OH) ₂	138,50nm	moderadamente polidispersa (PDI 0,301)	-26,8mV
CuNPs_PURIF_1M	Cu, CuO e Cu(OH) ₂	60,69 e 199,4nm	moderadamente polidispersa (PDI 0,293)	-24,0mV
CuNPs_LIXIV	Cu	124,10nm	monodispersa (PDI 0,15)	-24,4mV

Através dos resultados da Tabela 21, foi possível observar que houve a formação de CuNPs com o uso de ambas as soluções precursoras, ou seja, a partir do licor com e sem o processo de purificação por extração por solventes.

As nanopartículas produzidas do processo sem a purificação (CuNPs_LIXIV) apresentaram diâmetros mais uniformes e sua composição foi, predominantemente, de cobre metálico. Apesar disso, as nanopartículas com a purificação (CuNPs_PURIF) são mais estáveis com relação à oxidação em relação a estas NPs.

Os valores de PZ obtidos para todas as amostras (com e sem purificação) foram próximos entre si e abaixo de 30mV (em módulo), indicando uma necessidade de avaliação da estabilidade dessas NPs formadas ao longo do tempo. Esta avaliação pode ser realizada em estudos futuros através do acompanhamento por DLS e verificação do PZ das amostras.

Outro aspecto importante está relacionado a avaliação da pureza das soluções em que estas NPs estão dispersas, visto que, geralmente, elas são comercializadas com grau acima de 99% (US RESEARCH NANOMATERIALS, 2023).

Diante disso, a solução de lixiviação sem o processo de extração por solventes (com 91,2% de Cu) deveria ser purificada anteriormente ao processo de síntese ou

após, antes da sua aplicação, para garantia de nanopartículas de maior qualidade, sem a presença de outras impurezas em solução. De acordo com Limayem *et al.* (2004), alguns métodos de purificação dessas nanopartículas antes da sua aplicação para remoção de impurezas como polímeros e estabilizantes potencialmente tóxicos, incluem a diálise, filtração em gel, evaporação sob pressão reduzida e ultracentrifugação.

Assim, etapas para a avaliação da pureza desses meios, contendo as nanopartículas e aplicação dos processos para posterior purificação das nanopartículas sintetizadas, poderiam ser avaliados.

5.4 Fluxograma final do processo

A partir dos estudos realizados, os fluxogramas esquemáticos da extração do cobre e síntese das CuNPs são apresentados sem (Figura 62) e com (Figura 63).

O fluxograma mostra um rendimento teórico de 99% de formação de NPs, em que a quantidade final de nanopartículas foi estimada de acordo conversão das NPs produzidas com sulfato de cobre. A partir de 1000kg de resíduo desmantelado, a massa de nanopartículas de cobre obtidas da solução sem e com purificação do licor de lixiviação poderia chegar, respectivamente, a 238kg e 229kg.

O valor do cobre metálico a granel chega a US\$8.143,00.t⁻¹ (LME, 2023) enquanto o valor de nanopartículas de óxido de cobre (com 99% de pureza e 80nm) podem chegar cerca de US\$1,80.g⁻¹, ou seja US\$1.800.000,00.t⁻¹ (US RESEARCH NANOMATERIALS, 2023). Isso demonstra, em relação aos valores dos materiais, o potencial de estudo da reciclagem de metais de resíduos eletroeletrônicos como fonte secundária para obtenção de matéria prima, principalmente na forma de nanopartículas, agregando valor ao processo.

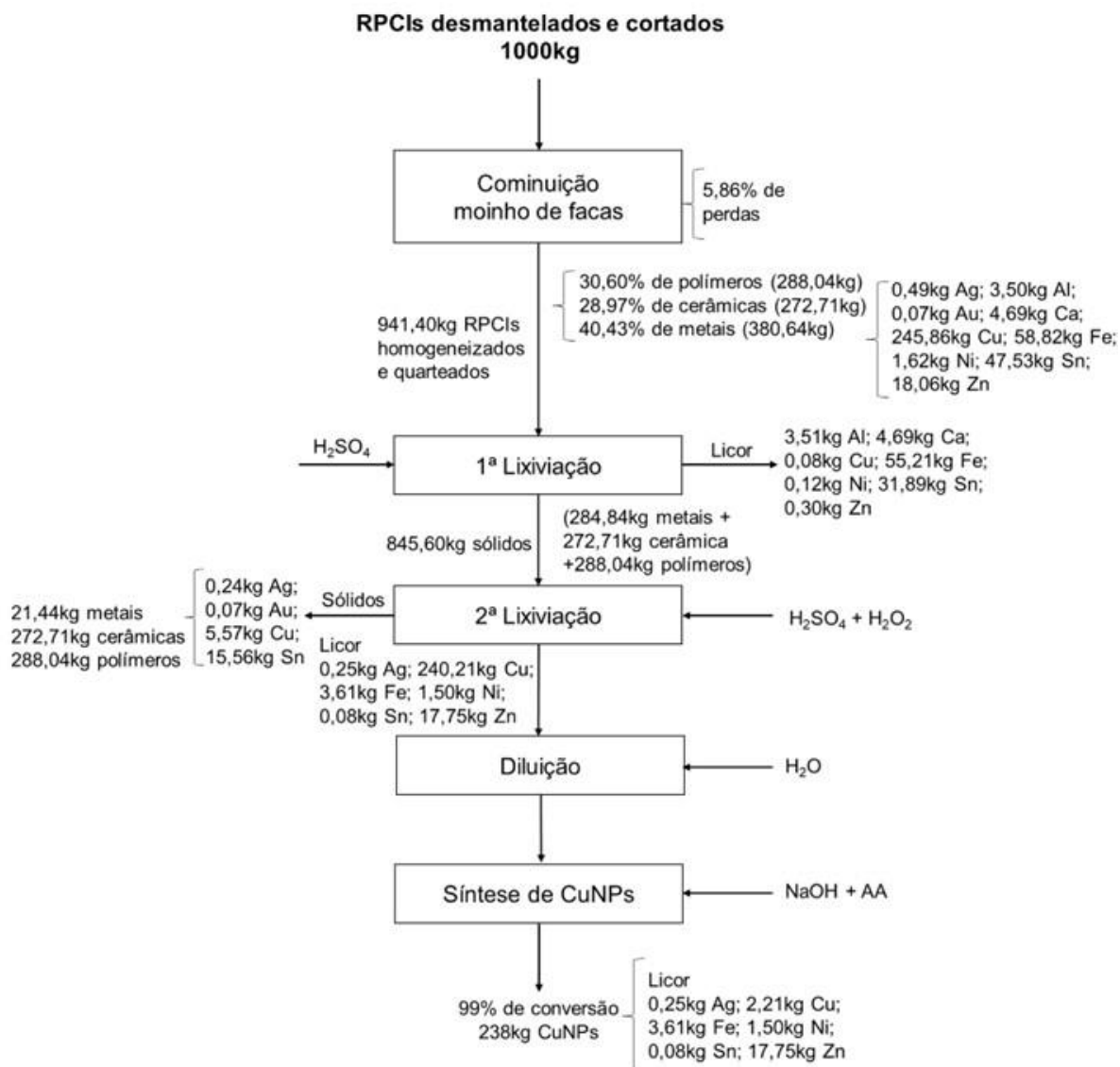


Figura 62: Fluxograma geral do processo com balanço de massa teórico das etapas de extração de Cu e síntese de CuNPs **sem a etapa de purificação**.

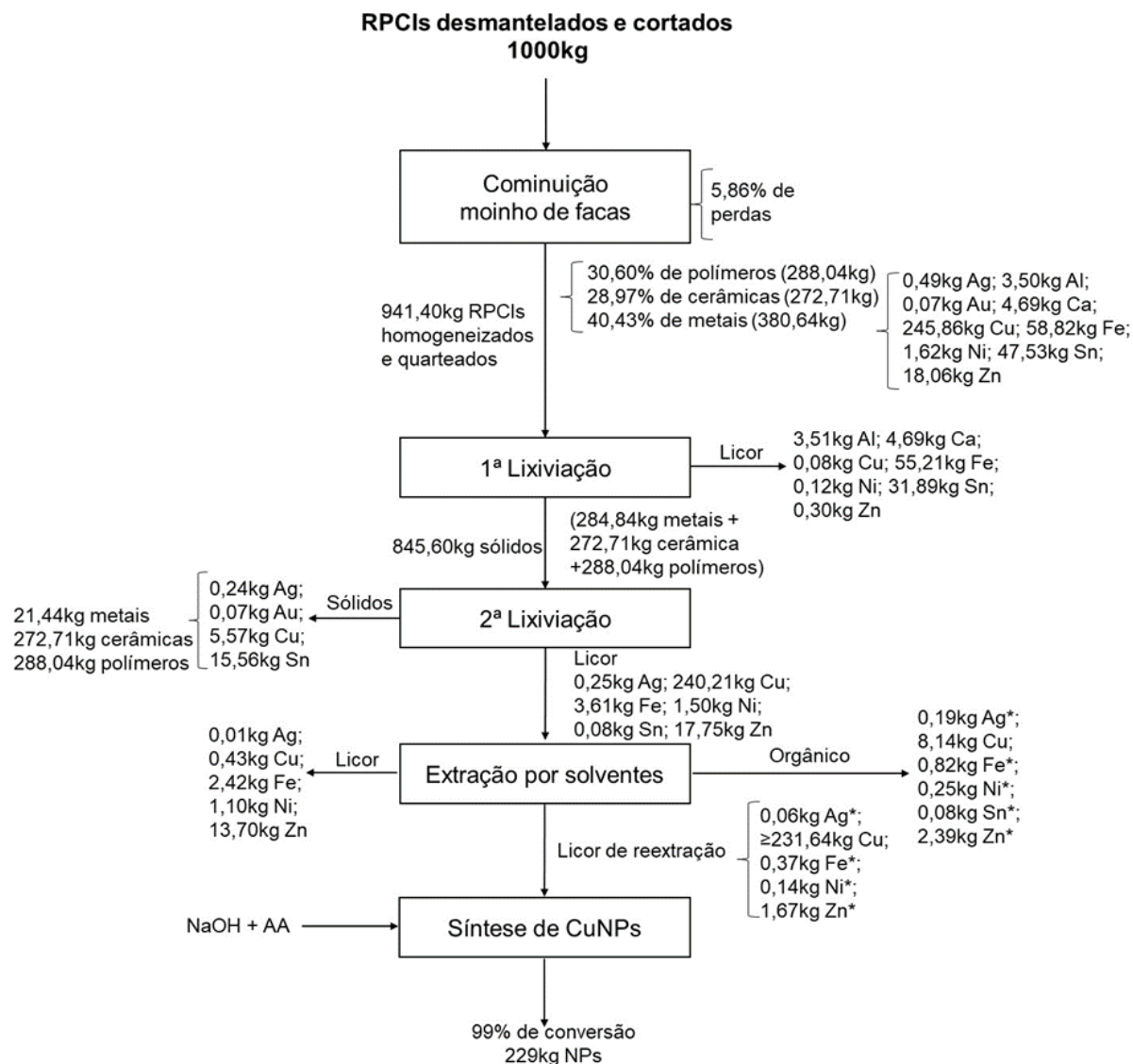


Figura 63: Fluxograma geral do processo com balanço de massa teórico das etapas de extração de Cu e síntese de CuNPs **com a etapa de purificação**.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

1. O principal constituinte metálico, em relação a massa total de RPCIs, foi o cobre com 26,12%.
2. A rota hidrometalúrgica definida em estudos anteriores foi aplicada com a adaptação da relação sólido/líquido, conforme a quantidade de metais presentes na sucata (1/22), e foi possível extrair 98% do Cu.
3. O uso de resinas de troca iônica do grupo funcional bis-picolilamina em três colunas associadas em série proporcionou a obtenção de uma solução eluída (em NH_4OH) contendo cerca de 82% da massa de cobre contido no licor de lixiviação e com menos de 0,56% de Zn e 0,04% de Ni como contaminantes.
4. A técnica utilizada para a purificação do licor de lixiviação foi a extração por solvente com Acorga® M5640 nas condições: diluição de 20%(v/v) em querosene, A/O de 1/1, 25°C e 15min de contato na extração; e reextração em H_2SO_4 (2M), 25°C, 15min, relação A/O de 3/1, e dois estágios teóricos em contracorrente. Através dessa técnica, uma solução contendo mais de 95% do cobre do licor de lixiviação poderia ser obtida (99,2% de cobre em relação aos outros metais).
5. A partir de uma solução precursora de sulfato de cobre (0,03M), pH 11, 0,5M de AA e temperaturas de 70°C, 80°C e 90°C, nanopartículas predominantemente compostas de cobre metálico e estáveis, até o período avaliado de 40 dias, foram sintetizadas com conversões acima de 98% do Cu^{2+} em CuNPs.
6. Os trabalhos de síntese a partir de materiais secundários observados na literatura apresentaram o emprego de diferentes reagentes para síntese, incluindo reagentes potencialmente tóxicos, de modificação do pH, redutores e estabilizantes. No presente trabalho, o ácido ascórbico atuou tanto como agente redutor quanto como agente estabilizante (de aglomeração e oxidação) das nanopartículas produzidas a partir da solução de sulfato de cobre.
7. Os resultados obtidos na caracterização das partículas sintetizadas indicaram que as nanopartículas que foram preparadas a partir de a 70°C, apresentaram menor diâmetro dinâmico, foram compostas prioritariamente de cobre e apresentaram estabilidade no período analisado. Assim, os parâmetros definidos para o preparo das nanopartículas a partir o licor real de lixiviação sem e com a etapa

de purificação foram: 70°C, 3h, 15mL da solução precursora com 0,03M de Cu, 15mL de 0,50M de AA e pH 11.

8. Após os estudos dos parâmetros com a solução precursora de sulfato, as nanopartículas de cobre foram obtidas a partir da solução multielementar de lixiviação das placas de circuito impresso sem purificação, contendo principalmente os metais Cu, Ni, Zn, Sn, Fe e Ag. Apesar disso, para a comercialização dessas NPs, pode ser necessária a purificação deste licor anteriormente ao processo de síntese para obtenção de nanopartículas de maior qualidade.

9. Os mesmos parâmetros de síntese foram aplicados na solução purificada por extração por solventes e foram obtidas nanopartículas de óxido de cobre, cobre e hidróxido de cobre com 84,08nm e alta polidispersividade (PDI 1,00). Essas nanopartículas poderiam ser aplicadas, em diferentes materiais, como em resistores cerâmicos, sensores de gás, em semicondutores e como catalisadores.

10. Estudos posteriores para aplicação e avaliação da estabilidade ao longo do tempo das nanopartículas produzidas com uso dos licores como precursores podem ser realizados para complementação dos resultados apresentados neste trabalho.

11. Assim, este trabalho mostra que existem oportunidades para a síntese de nanopartículas a partir da extração e purificação do cobre do resíduo de placa de circuito impresso, podendo contribuir para a proteção ambiental e resultando em benefícios econômicos e sociais, através de uma abordagem a partir do desenvolvimento sustentável para a produção de nanomateriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELBASIR, S. M.; EL-SHELTAWY, C. T.; ABDO, D. M. Green Processes for Electronic Waste Recycling: A Review. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 4, p. 295–311, 2018.

ABHINAV K, V.; RAO R, V. K.; KARTHIK, P. S.; SINGH, S. P. Copper conductive inks: synthesis and utilization in flexible electronics. **RSC Advances**, v. 5, n. 79, p. 63985–64030, 2015.

AGARWAL, S.; REIS, M. T. A.; ISMAEL, M. R. C.; CORREIA, M. J. N.; CARVALHO, J. M. R. Modeling of the Extraction Equilibrium of Copper from Sulfate Solutions with Acorga M5640. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 30, p. 536–551, 2012.

AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. ABDI. **Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos: Análise de Viabilidade Técnica e Econômica**. Brasília. 2013.

AHIRWAR, R.; TRIPATHI, A. K. E-waste management: A review of recycling process, environmental and occupational health hazards, and potential solutions. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 15, p. 100409, 2021.

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 2020.

AL-HAKKANI, M. F. Biogenic copper nanoparticles and their applications: A review. **SN Applied Sciences**, v. 2, p. 505, 2020.

ALAM, M. A.; TABASSUM, M.; MOSTOFA, S.; KUMAR BISHWAS, R.; SARKAR, D.; AKTER JAHAN, S. The effect of precursor concentration on the crystallinity synchronization of synthesized copper nanoparticles. **Journal of Crystal Growth**, v. 621, p. 127386, 2023.

ALIPRANDINI, P. **O uso da extração por solventes para tratamento de licor de lixiviação de minério limonítico de níquel**. 2017.116p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

ANASTOPOULOS, I.; BHATNAGAR, A.; LIMA, E. C. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 954–962, 2016.

ANU MARY EALIA, S.; SARAVANAKUMAR, M. P. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 263, p. 032019, 2017.

ASHIQ, A.; KULKARNI, J.; VITHANAGE, M. Hydrometallurgical Recovery of Metals From E-waste. *In: Electronic Waste Management and Treatment Technology*. Elsevier Inc., 2019. p. 225–246.

ATTAH-KYEI, D.; AKDOGAN, G.; DORFLING, C.; ZIETSMAN, J.; LINDBERG, D.; TESFAYE, F.; REYNOLDS, Q. Investigation of waste PCB leach residue as a reducing agent in smelting processes. **Minerals Engineering**, v. 156, p. 106489, 2020.

AWASTHI, A. K.; LI, J. An overview of the potential of eco-friendly hybrid strategy for metal recycling from WEEE. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 126, p. 228–239, 2017.

BAIG, N.; KAMMAKAKAM, I.; FALATH, W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, v. 2, p. 1821–1871, 2021.

BALDÉ, C. P., FORTI, V., GRAY, V., KUEHR, R., STEGMANN, P. **The Global E-waste Monitor - 2017**. Bonn/Geneva/Vienna: International Telecommunication Union (United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), 2017. 116 p.

BALDÉ, C. P.; D'ANGELO, E.; LUDA, V.; DEUBZER, O.; KUEHR, R. **Global Transboundary E-waste Flows Monitor – 2022**. Bonn, Germany. United Nations Institute for Training and Research (UNITAR), 2022.

BANERJEE, E. R. **Nanomaterials and Biomedicine**. Singapore: Springer Singapore, 2020. 145 p.

BAO, S.; HAWKER, W.; VAUGHAN, J. Scandium Loading on Chelating and Solvent Impregnated Resin from Sulfate Solution. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 36, p. 1532–2262, 2017.

BAYDA, S.; ADEEL, M.; TUCCINARDI, T.; CORDANI, M.; RIZZOLIO, F. The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical-physical applications to nanomedicine. **Molecules**, v. 25, p. 1–15, 2020.

BEGLETSOVA, N.; SELIFONOVA, E.; CHUMAKOV, A.; AL-ALWANI, A.; ZAKHAREVICH, A.; CHERNOVA, R.; GLUKHOVSKOY, E. Chemical synthesis of copper nanoparticles in aqueous solutions in the presence of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate. **Colloids and Surfaces A**, v. 552, p. 75–80, 2018.

BEHNAMFARD, A.; SALARIRAD, M. M.; VEGLIO, F. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. **Waste Management**, v. 33, p. 2354–2363, 2013.

BHATT, R. R.; SHAH, B. A. Sorption studies of heavy metal ions by salicylic acid-formaldehyde-catechol terpolymeric resin: Isotherm, kinetic and thermodynamics. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, p. 414–426, 2015.

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

BIÇER, M.; ŞIŞMAN, I. Controlled synthesis of copper nano/microstructures using

ascorbic acid in aqueous CTAB solution. **Powder Technology**, v. 198, p. 279–284, 2010.

BIRLOAGA, I.; DE MICHELIS, I.; FERELLA, F.; BUZATU, M.; VEGLIÒ, F. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. **Waste Management**, v. 33, n. 4, p. 935–941, 2013.

BISWAS, A.; BAYER, I. S.; BIRIS, A. S.; WANG, T.; DERVISHI, E.; FAUPEL, F. Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: Techniques , applications & future prospects. v. 170, p. 2–27, 2012.

BLOEMEN, M. **Immunomagnetic separation of bacteria by iron oxide nanoparticles**. 2015. KU Leuven – Faculty of Science, 2015.

BLOSI, M.; ALBONETTI, S.; DONDI, M.; MARTELLI, C.; BALDI, G. Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles. **J Nanopart Res (2011)**, p. 127–138, 2011.

BOTELHO JUNIOR, A. B.; JIMÉNEZ CORREA, M. M.; ESPINOSA, D. C. R.; DREISINGER, D.; TENÓRIO, J. A. S. Recovery of Cu(II) from nickel laterite leach using prereduction and chelating resin extraction: Batch and continuous experiments. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 4, p. 924–929, 2019a.

BRAIBANT, B.; BOURGEOIS, D.; MEYER, D. Three-liquid-phase extraction in metal recovery from complex mixtures. **Separation and Purification Technology**, v. 195, p. 367–376, 2018.

BRASIL. **Lei Nº 6.938**, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. 1981.

BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. **Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes**. 2005.

CADIOLI, L. P.; SALLA, L. D. Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia. **Revista de Ciências Exatas e Tecnologia**, p. 98–105, 2015.

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

CALDAS, M. P. K.; MARTINS, T. A. G.; DE MORAES, V. T.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Synthesis of Ag nanoparticles from waste printed circuit board. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 106845, 2021.

CARVALHO, M. A. de. **Estudo da síntese de nanopartículas de prata para aplicação na reciclagem de placas de memória de computadores obsoletos**. 2019. 95 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São

Paulo, São Paulo, 2019.

CENCI, M. P.; SCARAZZATO, T.; MUNCHEN, D. D.; DARTORA, P. C.; VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M.; DIAS, P. R. Eco-Friendly Electronics—A Comprehensive Review. **Advanced Materials Technologies**, p. 1–34, 2021.

CEPRIÁ, G.; ARANDA, C.; PÉREZ-ARANTEGUI, J.; LACUEVA, F.; CASTILLO, J. R. Voltammetry of immobilised microparticles: A powerful analytical technique to study the physical and chemical composition of brass. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 513, n. 1, p. 52–58, 2001.

CHEIRMADURAI, K.; BISWAS, S.; MURALI, R.; THANIKAIVELAN, P. Green synthesis of copper nanoparticles and conducting nanobiocomposites using plant and animal sources. **RSC Advances**, v. 4, p. 19507–19511, 2014.

CHRISTIAN, P.; VON DER KAMMER, F.; BAALOUSHA, M.; HOFMANN, T. Nanoparticles: Structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. **Ecotoxicology**, v. 17, n. 5, p. 326–343, 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. CONAMA. **Resolução CONAMA nº401**. Diário Oficial da União, 731–736. 2008.

CUCCHIELLA, F.; D'ADAMO, I.; LENNY KOH, 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, H.; ANDERSON, C. G. Literature Review of Hydrometallurgical Recycling of Printed Circuit Boards (PCBs). **Journal of Advanced Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1–11, 2016.

DĄBROWSKI, A.; HUBICKI, Z.; PODKOŚCIELNY, P.; ROBENS, E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. **Chemosphere**, v. 56, p. 91–106, 2004.

DAVIES, J. C. **Nanotechnology Oversight of Next Generation**. 2009.

DE ANDRADE, L. M.; DE CARVALHO, M. A.; CALDAS, M. P. K.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Recovery of copper and silver of printed circuit boards from obsolete computers by one-step acid leaching. **Detritus**, v. 14, p. 86–91, 2021.

DE OLIVEIRA, R. P. **Recuperação de ítrio a partir de resíduo de lâmpadas de LED tubulares por rota hidrometalúrgica**. 2022. 146 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

DE OLIVEIRA, R. P.; BENVENUTI, J.; ESPINOSA, D. C. R. A review of the current progress in recycling technologies for gallium and rare earth elements from light-emitting diodes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 145, p. 111090, 2021.

DEEPATANA, A.; TANG, J. A.; VALIX, M. Comparative study of chelating ion

exchange resins for metal recovery from bioleaching of nickel laterite ores. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 1280–1289, 2006.

DEEPATANA, A.; VALIX, M. Comparative adsorption isotherms and modeling of nickel and cobalt citrate complexes onto chelating resins. **Desalination**, v. 218, p. 334–342, 2008.

DEMIRKIRAN, N.; TANAYDIN, M. K. Recovery of Cu(II) by Acorga M5640 After Leaching of Malachite Ore in Perchloric Acid Solutions. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 7, p. 495–505, 2021.

DENG, Z.; ORABY, E. A.; EKSTEEN, J. J. Cu adsorption behaviours onto chelating resins from glycine-cyanide solutions: Isotherms, kinetics and regeneration studies. **Separation and Purification Technology**, v. 236, p. 116280, 2020.

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.

DIN, M. I.; REHAN, R. Synthesis, Characterization, and Applications of Copper Nanoparticles. **Analytical Letters**, v. 50, n. 1, p. 50–62, 2017.

DINIZ, C. V.; DOYLE, F. M.; CIMINELLI, V. S. T. Effect of pH on the adsorption of selected heavy metal ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin DOWEX M-4195. **Separation Science and Technology**, v. 37, n. 14, p. 3169–3185, 2014.

DIZGE, N.; KESKINLER, B.; BARLAS, H. Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 915–926, 2009.

Dowex™ M4195. Disponível em: <<http://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-M-4195-L.pdf>>. Acesso em: 23 out. 2023.

DUAN, H.; WANG, D.; LI, Y. Green chemistry for nanoparticle synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 16, p. 5778–5792, 2015.

EL-NASR, R. S.; ABDELBASIRB, S. M.; KAMEL, A. H.; HASSAN, S. S. M. Environmentally friendly synthesis of copper nanoparticles from waste printed circuit boards. **Separation and Purification Technology**, v. 230, p. 115860, 2020.

ESPINOSA, D. C. R.; DE OLIVEIRA, R. P.; MARTINS, T. A. G. Recycling Technologies – Hydrometallurgy. In: HOLUSZKO, M. E.; KUMAR, A.; ESPINOSA, D. C. **Electronic Waste: Recycling and Reprocessing for a Sustainable Future**. WILEY-VCH GmbH, 2022. p. 165–187.

EUROPEAN COMMISSION. **Critical raw materials**. Disponível em: <https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en>. Acesso em: 23 out. 2023.

FATHIMA, J. B.; PUGAZHENDHI, A.; OVES, M.; VENIS, R. Synthesis of eco-friendly copper nanoparticles for augmentation of catalytic degradation of organic dyes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 260, p. 1–8, 2018.

FORNARO, A.; COICHEV, N. Ácido L-ascórbico: reações de complexação e de óxido-redução com alguns íons metálicos de transição. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 643–650, 1998.

FORTI, V.; BALDÉ, C. P.; KUEHR R., G. B. **The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential**, 1–119 p, 2020.

FORTI, V. **O crescimento do lixo eletrônico e suas implicações globais**, 2019.

FREE, M. L. Separation of Dissolved Metals. *In: Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*. p. 183–217, 2013.

FRIEDLANDER, L. R.; WEISBROD, N.; GARB, Y. J. Climatic and soil-mineralogical controls on the mobility of trace metal contamination released by informal electronic waste (e-waste) processing. **Chemosphere**, v. 232, p. 130–139, 2019.

FU, X.; CAI, J.; ZHANG, X.; LI, W.-D.; GE, H.; HU, Y. Top-down fabrication of shape-controlled, monodisperse nanoparticles for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 132, p. 169–187, 2018.

GARCIA, M. V. D. Síntese , caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis. **Universidade Estadual de Campinas, Campinas**, p. 77, 2011.

GAUTAM, P.; DE, A. K.; SINHA, I.; BEHERA, C. K.; SINGH, K. K. Waste to wastewater treatment: Synthesis of CuO nanoparticles from discarded printed circuit boards for the removal of Methylene Blue under visible light. **Materials Today: Proceedings**, 2023.

GEONMONOND, R. S.; SILVA, A. G. M. DA; CAMARGO, P. H. C. Controlled synthesis of noble metal nanomaterials: motivation, principles, and opportunities in nanocatalysis. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, v. 90, p. 719–744, 2018.

GHOOGOMU, J. N.; NOUFAME, T. D.; KETCHA, M. J.; NDI, N. J. Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Solutions by Kaolinite and Metakaolinite Materials. **British Journal of Applied Science & Technology**, v. 3, n. 4, p. 942–961, 2013.

GHOSH, B.; GHOSH, M. K.; PARHI, P.; MUKHERJEE, P. S.; MISHRA, B. K. Waste Printed Circuit Boards recycling: An extensive assessment of current status. **Journal of Cleaner Production**, v. 94, p. 5–19, 2015.

GIESE, E. C.; XAVIER, L. H.; OTTONI, M.; ARAUJO, R. A. **Cooperativas e a gestão de resíduos eletroeletrônicos**. Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCTI, 2021. 60 p.

GIGLIOTTI, M.; SCHMIDT-TRAUB, G.; BASTIANONI, S. The Sustainable

Development Goals. **Encyclopedia of Ecology**. 2. ed. Elsevier, 2019. p. 426–431.

GOIA, D. V.; GOIA, D. V. Preparation and formation mechanisms of uniform metallic particles in homogeneous solutions. p. 451–458, 2004.

GOMES, H. I.; JONES, A.; ROGERSON, M.; GREENWAY, G. M.; LISBONA, D. F.; BURKE, I. T.; MAYES, W. M. Removal and recovery of vanadium from alkaline steel slag leachates with anion exchange resins. **Journal of Environmental Management**, v. 187, p. 384–392, 2017.

GONÇALVES, G. A. de S.; CARVALHO, T. C. de; GARJULLI, F.; CARVALHO, M. S. de; ESPINOSA, D. C. R. Adsorption of Niobium and Tantalum Contained in a Tin Slag Leachate by Ion Exchange Resins: Equilibrium Isotherms, Kinetic and Thermodynamic Studies. **Journal of Sustainable Metallurgy**, n. 0123456789, 2023.

GOVINDRAO, P.; GHULE, N. W.; HAQUE, A.; KALASKAR, M. G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 53, p. 101174, 2019.

GRINSTEAD, R. R. Selective absorption of copper, nickel, cobalt and other transition metal ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resin XFS 4195. **Hydrometallurgy**, v. 12, p. 387–400, 1984.

GUAJARDO-PACHECO, M. J.; MORALES-SÁNCHEZ, J. E.; GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, J.; RUIZ, F. Synthesis of copper nanoparticles using soybeans as a chelant agent. **Materials Letters**, v. 64, n. 12, p. 1361–1364, 2010.

GUO; WANG, H.; LIANG, W.; FU, J.; YI, X. Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB). **Waste Management**, n. 9–10, p. 2161–2166, 2011.

GUPTA, C. K. **Chemical Metallurgy principles and practice**. Wiley-VCH, 2003. 1–811 p.

GUPTA, C. K.; MUKHERJEE, T. K. **Hydrometallurgy in extraction processes**. 1st. ed. New York: CRC Press, 1990. v. 21–280 p.

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

GUZMAN, A.; ARROYO, J.; VERDE, L.; RENGIFO, J. Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles/Polyvinyl Chloride (Cu NPs/PVC) Nanocomposites. **Procedia Materials Science**, v. 9, p. 298–304, 2015.

HAMERSKI, F.; KRUMMENAUER, A.; BERNARDES, A. M.; VEIT, H. M. Improved settings of a corona-electrostatic separator for copper concentration from waste printed circuit boards. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p.

102896, 2019.

HAVLIK, T. **Hydrometallurgy: Principles and application**. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2008. 1–551 p.

HAVLIK, T.; ORAC, D.; PETRANIKOVA, M.; MISKUFOVA, a. Hydrometallurgical treatment of used printed circuit boards after thermal treatment. **Waste Management**, v. 31, n. 7, p. 1542–1546, 2011.

HEMMATI, S.; AHMEDA, A.; SALEHABADI, Y.; ZANGENEH, A.; ZANGENEH, M. M. Synthesis, characterization, and evaluation of cytotoxicity, antioxidant, antifungal, antibacterial, and cutaneous wound healing effects of copper nanoparticles using the aqueous extract of Strawberry fruit and L-Ascorbic acid. **Polyhedron**, v. 180, p. 114425, 2020.

HERMIDA-MONTERO, L. A.; PARIONA, N.; MTZ-ENRIQUEZ, A. I.; CARRIÓN, G.; PARAGUAY-DELGADO, F.; ROSAS-SAITOA, G. Aqueous-phase synthesis of nanoparticles of copper/copper oxides and their antifungal effect against *Fusarium oxysporum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 380, p. 120850, 2019.

HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. Introduction to Nanoparticles. *In: Microwaves in Nanoparticle Synthesis*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. p. 1–24.

HUBAU, A.; MINIER, M.; CHAGNES, A.; JOULIAN, C.; SILVENTE, C.; GUEZENNEC, A.-G. Recovery of metals in a double-stage continuous bioreactor for acidic bioleaching of printed circuit boards (PCBs). **Separation and Purification Technology**, v. 238, p. 116481, 2020.

HUYNH, G.-H.; CHEN, T.-L.; HSU, C.-H.; CHEN, Y.-H.; CHIANG, P.-C. Process integration of E-waste carbonization and High-gravity rotating packed bed for optimal gold recovery and the fine particles reduction. **Separation and Purification Technology**, v. 241, p. 116686, 2020.

IPEA. **TD 2768 - Minerais estratégicos e críticos : uma visão internacional e da política mineral brasileira** Texto para Discussão 26 maio 2022. Disponível em: <https://portalantigo.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/TDs/220526_217116_td_2768_web.pdf>. Acesso em: 9 out. 2023.

JAHAN, I.; ERCI, F.; ISILDAK, I. Facile microwave-mediated green synthesis of non-toxic copper nanoparticles using *Citrus sinensis* aqueous fruit extract and their antibacterial potentials. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 61, p. 102172, 2021.

JAIN, S.; JAIN, A.; KACHHAWAH, P.; DEVRA, V. Synthesis and size control of copper nanoparticles and their catalytic application. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 25, n. 12, p. 3995–4000, 2015.

JANIN, A.; BLAIS, J. F.; MERCIER, G.; DROGUI, P. Selective recovery of Cr and Cu in leachate from chromated copper arsenate treated wood using chelating and acidic

ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 1099–1105, 2009.

JAYARAMBABU, N.; AKSHAYKRANTH, A.; VENKATAPPA RAO, T.; VENKATESWARA RAO, K.; RAKESH KUMAR, R. Green synthesis of Cu nanoparticles using Curcuma longa extract and their application in antimicrobial activity. **Materials Letters**, v. 259, p. 126813, 2020.

JEEVANANDAM, J.; BARHOUM, A.; CHAN, Y. S.; DUFRESNE, A.; DANQUAH, M. K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 9, p. 1050–1074, 2018.

JEON, S.; ITO, M.; TABELIN, C. B.; PONGSUMRANKUL, R.; TANAKA, S.; KITAJIMA, N.; SAITO, A.; PARK, I.; HIROYOSHI, N. A physical separation scheme to improve ammonium thiosulfate leaching of gold by separation of base metals in crushed mobile phones. **Minerals Engineering**, v. 138, p. 168–177, 2019.

JIMÉNEZ CORREA, M. M.; SILVAS, F. P. C.; ALIPRANDINI, P.; DE MORAES, V. T.; DREISINGER, D.; ESPINOSA, D. C. R. Separation of copper from a leaching solution of printed circuit boards by using solvent extraction with D2EHPA. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 3, p. 919–930, 2018.

JIMÉNEZ CORREA, M. M. **Separação de cobre, níquel e cobalto de um licor produzido na lixiviação de minério laterítico de níquel usando resinas quelantes**. 2019. 177 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

JIMÉNEZ CORREA, M. M. **Separação e purificação de metais presentes em placas de circuito impresso de computadores descartados utilizando-se extração por solventes**. 2015. 151 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

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.

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

KENTISH, S. E.; STEVENS, G. W. Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. **Chemical Engineering Journal**, v. 84, p. 149–159, 2001.

KHAN, A.; RASHID, A.; YOUNAS, R.; CHONG, R. A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles. **International Nano Letters**, v. 6, p. 21–26, 2016.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908–931, 2019.

KHANNA, P. K.; GAIKWAD, S.; ADHYAPAK, P. V.; SINGH, N.; MARIMUTHU, R. Synthesis and characterization of copper nanoparticles. **Materials Letters**, v. 61, p. 4711–4714, 2007.

KIMLING, J.; MAIER, M.; OKENVE, B.; KOTAIDIS, V.; BALLOT, H.; PLECH, A. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 32, p. 15700–15707, 2006.

KOŁODYŃSKA, D.; FILA, D.; HUBICKI, Z. Static and dynamic studies of lanthanum(III) ion adsorption/desorption from acidic solutions using chelating ion exchangers with different functionalities. **Environmental Research**, v. 191, p. 110171, 2020.

KOŁODYŃSKA, D.; HUBICKI, Z.; FILA, D. Recovery of rare earth elements from acidic solutions using macroporous ion exchangers. **Separation Science and Technology**, v. 54, n. 13, p. 2059–2076, 2019.

KOŁODYŃSKA, D.; SOFIŃSKA-CHMIEL, W.; MENDYK, E.; HUBICKI, Z. DOWEX M 4195 and LEWATIT ® MonoPlus TP 220 in Heavy Metal Ions Removal from Acidic Streams. **Separation Science and Technology**, v. 49, p. 2003–2015, 2014.

KRISHNA, J. V. J.; DAMIR, S. S.; VINU, R. Pyrolysis of electronic waste and their mixtures: Kinetic and pyrolysate composition studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105382, 2021.

KUMAR, A.; HOLUSZKO, M. E.; SONG, S. Recycling Technologies – Physical Separation. *In*: HOLUSZKO, M. E.; KUMAR, A.; ESPINOSA, D. C. **Electronic Waste: Recycling and Reprocessing for a Sustainable Future**. [s.l.] WILEY-VCH GmbH, 2021. p. 95–134.

KUMAR, A.; HOLUSZKO, M.; ESPINOSA, D. C. R. E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 122, p. 32–42, 2017.

KUMAR, V.; LEE, J.; JEONG, J.; JHA, M. K.; KIM, B. su; 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, 25, 2015.

LEE, H.; MISHRA, B. Selective recovery and separation of copper and iron from fine materials of electronic waste processing. **Minerals Engineering**, v. 123, p. 1–7, 2018.

LEE, Y.; KIM, K.; SHIN, I.; SHIN, K. S. Antioxidative metallic copper nanoparticles prepared by modified polyol method and their catalytic activities. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22, p. 8, 2 jan. 2020.

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

LI, J.; LIANG, C.; MA, C. Bioleaching of gold from waste printed circuit boards by *Chromobacterium violaceum*. p. 529–539, 2015.

LIMAYEM, I.; CHARCOSSET, C.; FESSI, H. Purification of nanoparticle suspensions by a concentration/diafiltration process. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 1–9, 2004.

LIU, Q. M.; YASUNAMI, T.; KURUDA, K.; OKIDO, M.; QING-MING, L. I. U.; YASUNAMI, T.; KURUDA, K.; OKIDO, M.; LIU, Q. M.; 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 (English Edition)**, v. 22, n. 9, p. 2198–2203, 2012.

LONDON BULLION MARKET ASSOCIATION (LBMA). **International prices for gold, silver, platinum and palladium**. Disponível em: <<https://www.lbma.org.uk/prices-and-data/precious-metal-prices>>. Acesso em: 9 out. 2023.

LONDON METAL EXCHANGE (LME). **Non-ferrous metals**. Disponível em: <<https://www.lme.com/en/Metals/Non-ferrous>>. Acesso em: 9 out. 2023.

LUQMAN, M. **Ion Exchange Technology I: Theory and Materials**. 531–550 p. 2012.

MALVERN. **Zetasizer Nano Series User Manual**. 2004.

MARRA, A.; CESARO, A.; RENE, E. R.; BELGIORNO, V.; LENS, P. N. L. Bioleaching of metals from WEEE shredding dust. **Journal of Environmental Management**, v. 210, p. 180–190, 2018.

MARTINS, T. A. G.; CALDAS, M. P. K.; DE MORAES, V. T.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Recovering metals from motherboard and memory board waste through sulfuric leaching. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, 2021.

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, L. D.; FRENA, M.; MADUREIRA, L. A. S.; RICHTER, P.; ROSERO-MOREANO, M.; CARASEK, E. Development of an eco-friendly method for the determination of total polychlorinated biphenyls in solid waste by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5042–5048, 2018.

MESKERS, C. E. M.; HAGELÜKEN, C.; VAN DAMME, G. Green recycling of EEE: Special and precious metal recovery from EEE. **TMS Annual Meeting**, p. 1131–1136, 2009.

MIGUEL, C. Síntese e Caracterização de Nanopartículas FeOx/Au/Ag em Multicamada Nucleo-concha. p. 139, 2012.

MIR, S.; DHAWAN, N. Characterization and Evaluation of Recycling Potential for Discarded Laptops. **Mining, Metallurgy and Exploration**, v. 38, p. 2117–2131, 2021.

MOHINDRU, J. J.; GARG, U. K. International journal of engineering sciences & research technology green synthesis of copper nanoparticles using tea leaf extract. **International Journal of Engineering Sciences & Research Technology**, v. 6, n. 7, p. 307–311, 2017.

MORAES, V. T. De. **Recuperação de Metais a Partir do Processamento Mecânico e Hidrometalúrgico de Placas de Circuito Impressos de Celulares Obsoletos**. 2011. 135 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

MORCALI, M. H.; ZEYTUNCU, B.; BAYSAL, A.; AKMAN, S.; YUCEL, O. Adsorption of copper and zinc from sulfate media on a commercial sorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1655–1662, 2014.

MOURDIKOU DIS, S.; PALLARES, R. M.; THANH, N. T. K. Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. **Nanoscale**, v. 10, n. 27, p. 12871–12934, 2018.

MUSEU BRITÂNICO. **The Lycurgus Cup**. Disponível em: <https://www.britishmuseum.org/collection/object/H_1958-1202-1>. Acesso em: 11 jul. 2021.

NAGAR, N.; DEVRA, V. Green synthesis and characterization of copper nanoparticles using *Azadirachta indica* leaves. **Materials Chemistry and Physics**, v. 213, p. 44–51, 2018.

NASROLLAHZADEH, M.; ISSAABADI, Z.; SAJADI, S. M. Green synthesis of Cu/Al₂O₃ nanoparticles as efficient and recyclable catalyst for reduction of 2,4-dinitrophenylhydrazine, Methylene blue and Congo red. **Composites Part B: Engineering**, v. 166, p. 112–119, 2019.

NATIONAL NANOTECHNOLOGY INITIATIVE (NNI). **What Is Nanotechnology?** Disponível em: <<https://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>>. Acesso em: 10 jul. 2021a.

NATIONAL NANOTECHNOLOGY INITIATIVE (NNI). **Figura nano área superficial**. Disponível em: <<https://www.nano.gov/nanotech-101/special>>. Acesso em: 12 jul. 2021b.

NAZAR, N.; BIBI, I.; KAMAL, S.; IQBAL, M.; NOUREN, S.; JILANI, K.; UMAIR, M.; ATA, S. Cu nanoparticles synthesis using biological molecule of *P. granatum* seeds extract as reducing and capping agent: Growth mechanism and photo-catalytic activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 1203–1210, 2018.

NETO, I. F. F.; SOARES, H. M. V. M. Sequential separation of Ag, Al, Cu and Pb from a multi-metal leached solution using a zero waste technology. **Separation Science and Technology**, 2018.

NETO, I. F. F.; SOUSA, C. A.; BRITO, M. S. C. A.; FUTURO, A. M.; SOARES, H. M.

V. M. A simple and nearly-closed cycle process for recycling copper with high purity from end life printed circuit boards. **Separation and Purification Technology**, v. 164, p. 19–27, 2016.

NISKA, K.; ZIELINSKA, E.; RADOMSKI, M. W.; INKIELEWICZ-STEPNIAK, I. Metal nanoparticles in dermatology and cosmetology: Interactions with human skin cells. **Chemico-Biological Interactions**, v. 295, p. 38–51, nov. 2018.

NNAJI, C. C.; AGIM, A. E.; MAMA, C. N.; EMENIKE, P. C.; OGAREKPE, N. M. Equilibrium and thermodynamic investigation of biosorption of nickel from water by activated carbon made from palm kernel chaff. **Scientific Reports**, v. 11, p. 1–20, 2021.

NOGUEIRA, F. dos S. **Teores de ácido L-ascórbico em frutas e sua estabilidade em sucos**. 2011. 2011.

NOZARI, I.; AZIZI, A. An Investigation into the Extraction Behavior of Copper from Sulfate Leach Liquor Using Acorga M5640 Extractant: Mechanism, Equilibrium, and Thermodynamics. **Mining, Metallurgy and Exploration**, v. 37, n. 5, p. 1673–1680, 2020.

OGUNNIYI, I. O.; VERMAAK, M. K. G.; GROOT, D. R. Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations. **Waste Management**, v. 29, p. 2140–2146, 2009.

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 modeling. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017.

OLIVEIRA, R. A. DE. **Estudo sobre a conversão, formação e desenvolvimento de nanopartículas de prata pelo método de Turkevich Modificado**. 2013. 109 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

OTHMAN, I. N. S. K. · N.; NOAH, N. F. M.; SULIMAN, S. S. Recovery of copper and silver from industrial e-waste leached solutions using sustainable liquid membrane technology: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, p. 66445–66472, 2023.

PART, F.; ZECHA, G.; CAUSON, T.; SINNER, E.-K.; HUBER-HUMER, M. Current limitations and challenges in nanowaste detection, characterisation and monitoring. **Waste Management**, v. 43, p. 407–420, 2015.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2010.

PEIRIS, S.; MCMURTRIE, J.; ZHU, H.-Y. Metal nanoparticle photocatalysts: emerging processes for green organic synthesis. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 2, p. 320–338, 2016.

PEREZ, I. D.; ANES, I. A.; BOTELHO JUNIOR, A. B.; ESPINOSA, D. C. R. Comparative study of selective copper recovery techniques from nickel laterite leach waste towards a competitive sustainable extractive process. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 1, p. 100031, 2020a.

PEREZ, I. D.; BOTELHO JUNIOR, A. B.; ALIPRANDINI, P.; ESPINOSA, D. C. R. Copper recovery from nickel laterite with high-iron content: A continuous process from mining waste. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, p. 957–968, 2020b.

PEREZ, I. D.; JIMÉNEZ CORREA, M. M.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Effect of the pH on the Recovery of Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} by Purolite S950. *In*: **TMS Annual Meeting & Exhibition: Energy Technology 2018**. p. 385–393. 2018.

PEREZ, J. P. H.; FOLENS, K.; LEUS, K.; VANHAECKE, F.; VAN DER VOORT, P.; DU LAING, G. Progress in hydrometallurgical technologies to recover critical raw materials and precious metals from low-concentrated streams. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 142, p. 177–188, 2019.

PETTER, P. M. H.; VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. **Waste Management**, v. 34, p. 475–482, 2014.

PHUL, R.; KAUR, C.; FAROOQ, U.; AHMAD, T. Ascorbic acid assisted synthesis, characterization and catalytic application of copper nanoparticles. **Material Science & Engineering International Journal**, v. 2, n. 4, p. 90–94, 2018.

PIKE, S. D.; WHITE, E. R.; REGOUTZ, A.; SAMMY, N.; PAYNE, D. J.; WILLIAMS, C. K.; SHAFFER, M. S. P. Reversible Redox Cycling of Well-Defined, Ultrasmall Cu/Cu₂O Nanoparticles. **ACS Nano**, 2017.

PINTO, R. J. B. **Compósitos de polímeros naturais e nanopartículas metálicas**. p. 209, 2012.

PRADHAN, S. Green Synthesis of Copper Nanoparticles Using Aloe Vera and Its characterization. **International Journal of Information Research and Review**, v. 05, n. 04, p. 5410–5414, 2018.

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, n. 8, p. 6989–7008, 2017.

Purolite® S950. Disponível em: <https://www.lenntech.com/products/Purolite-Resin/S950/S-950-Chelation-Resins/index.html?gclid=Cj0KCQiAmpyRBhC-ARIsABs2EAo8ROEm-bN9t0SRV59_D4Ftl43upv0GdpGqYdQALJ_d2dty-3-adv0aAui9EALw_wcB>. Acesso em: 3 nov. 2023.

QIN, Y.; JI, X.; JING, J.; LIU, H.; WU, H.; YANG, W. Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction. **Colloids and Surfaces A:**

Physicochemical and Engineering Aspects, v. 372, n. 1–3, p. 172–176, 2010.

RAELE, M. P.; DE PRETTO, L. R.; ZECELL, D. M. Soldering mask laser removal from printed circuit boards aiming copper recycling. **Waste Management**, v. 68, p. 475–481, 2017.

RAFIQUE, M.; TAHIR, M. B.; RAFIQUE, M. S.; HAMZA, M. History and fundamentals of nanoscience and nanotechnology. *In: **Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications***. Elsevier Inc., 2020. p. 1–25.

RAJESH, K. M.; AJITHA, B.; ASHOK KUMAR REDDY, Y.; SUNEETHA, Y.; SREEDHARA REDDY, P. Synthesis of copper nanoparticles and role of pH on particle size control. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, p. 1985–1991, 2016.

RAJKUMAR, S.; ELANTHAMILAN, E.; WANG, S.-F.; CHRYSO, H.; BALAN, P. V. D.; MERLIN, J. P. One-Pot Green Recovery of Copper Oxide nanoparticles from Discarded Printed Circuit Boards for electrode material in Supercapacitor Application. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 180, p. 106180, 2022.

RAMOS, A. R.; TAPIA, A. K. G.; PIÑOL, C. M. N.; LANTICAN, N. B.; DEL MUNDO, M. L. F.; MANALO, R. D.; HERRERA, M. U. Effects of reaction temperatures and reactant concentrations on the antimicrobial characteristics of copper precipitates synthesized using L-ascorbic acid as reducing agent. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 4, n. 66–71, 2019.

Refractive index database. Disponível em: < <http://refractiveindex.info>>. Acesso em: 3 ago. 2021.

RILEY, A. L.; PEPPER, S. E.; CANNER, A. J.; BROWN, S. F.; OGDEN, M. D. Metal recovery from jarosite waste—A resin screening study. **Separation Science and Technology**, 2017.

ROCCHETTI, L.; AMATO, A.; BEOLCHINI, F. Printed circuit board recycling: A patent review. **Journal of Cleaner Production**, v. 178, p. 814–832, 2018.

RYDBERG, J. et al. **Solvent Extraction: Principles and Practice**. 2nd. ed. New York: MARCEL DEKKER, 1992. 1–480 p.

S.A., R. B. **Ficha de Informação de Segurança do Produto Químico (FISPQ): ACORGA® M5640 SOLVENT EXTRACTION REAGENT**. 2023.

SAELI, M. **Nanotechnology in Construction**. 2011. University of Palermo, 2011.

Safety data sheet. Disponível em: < <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/specification-sheet/ALDRICH/774081>>. Acesso em: 3 ago. 2021.

SALEH, T. A. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. **Environmental Technology & Innovation**, v. 20, p. 101067, 2020.

SAMARGHANDI, M. R.; HADI, M.; MOAYEDI, S.; ASKARI, F. B. Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon. **Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.**, v. 6, n. 4, p. 285–294, 2009.

SÁNCHEZ-LÓPEZ, E.; GOMES, D.; ESTERUELAS, G.; BONILLA, L.; LOPEZ-MACHADO, A. L.; GALINDO, R.; CANO, A.; ESPINA, M.; ETTCHETO, M.; CAMINS, A.; SILVA, A. M.; DURAZZO, A.; SANTINI, A.; GARCIA, M. L.; SOUTO, E. B. Metal-Based Nanoparticles as Antimicrobial Agents: An Overview. **Nanomaterials**, v. 10, n. 292, p. 1–39, 2020.

SÃO PAULO. **Lei 13.576**, de 06 de julho de 2009. Projeto Institui normas e procedimentos para a reciclagem, gerenciamento e destinação final de lixo tecnológico, São Paulo, 2009.

SATHIYAVIMAL, S.; VASANTHARAJ, S.; VEERAMANI, V.; SARAVANAN, M.; RAJALAKSHMI, G.; KALIANNAN, T.; AL-MISNED, F. A.; PUGAZHENDHI, A. Green chemistry route of biosynthesized copper oxide nanoparticles using Psidium guajava leaf extract and their antibacterial activity and effective removal of industrial dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105033, 2021.

SCHMAL, M. **Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2016.

SENGUPTA, A. K.; ZHU, Y.; HAUZE, D. Metal(II) Ion Binding onto Chelating Exchangers with Nitrogen Donor Atoms: Some New Observations and Related Implications. **Environmental Science and Technology**, v. 25, p. 481–488, 1991.

SETHURAJAN, M.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; FONTANA, D.; AKCIL, A.; DEVECI, H.; BATINIC, B.; LEAL, J. P.; GASCHÉ, T. A.; ALI KUCUKER, M.; KUČHTA, K.; NETO, I. F. F.; SOARES, H. M. V. M.; CHMIELARZ, A. Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes - a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 49, p. 212–275, 2019.

SHANKAR, S.; RHIM, J. W. Effect of copper salts and reducing agents on characteristics and antimicrobial activity of copper nanoparticles. **Materials Letters**, v. 132, p. 307–311, 2014.

SIDDIQI, K. S.; HUSEN, A. Current status of plant metabolite-based fabrication of copper/copper oxide nanoparticles and their applications: a review. **Biomaterials Research**, v. 24, p. 11, 2020.

SILVA, L. P.; BONATTO, C. C.; PEREIRA, F. D.; SILVA, L. D.; ALBERNAZ, V. L.; POLEZ, V. L. P. **Nanotecnologia Verde Para Síntese De Nanopartículas Metálicas**. 967–1011 p. 2017.

SILVAS, F. P. C. **Utilização de hidrometalurgia e biohidrometalurgia para reciclagem de placas de circuito impresso**. 2014. 139 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

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

SOFIŃSKA-CHMIEL, W.; KOŁODYŃSKA, D. Purolite S 940 and Purolite S 950 in heavy metal ions removal from acidic streams. **Separation Science and Technology**, v. 51, n. 15–16, p. 2528–2538, 2016.

SOFIŃSKA-CHMIEL, W.; KOŁODYŃSKA, D. Application of ion exchangers for the purification of galvanic wastewater from heavy metals. **Separation Science and Technology**, v. 53, n. 7, p. 1097–1106, 2018.

SOLE, K. C. Solvent extraction in the hydrometallurgical processing and purification of metals: Process design and selected applications. **Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials**, n. January, p. 141–200, 2008.

SOOMRO, R. A.; SYED TUFAIL HUSSAIN SHERAZI, S.; MEMON, N.; SHAH, M. R.; KALWAR, N. H.; HALLAM, K. R.; SHAH, A. Synthesis of air stable copper nanoparticles and their use in catalysis. **Advanced Materials Letters**, v. 5, n. 4, p. 191–198, 2014.

SOUZA, A. G. O.; ALIPRANDINI, P.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Scandium Extraction from Nickel Processing Waste Using Cyanex 923 in Sulfuric Medium. **Jom**, v. 71, n. 6, p. 2003–2009, 2019.

SOUZA, R. G. **E-waste situation and current practices in Brazil**. [s.l.] INC, 2019. 377–396 p.

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

SRIDHAR, V.; VERMA, J. K. Extraction of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of manganese-bearing sea nodules using LIX 984N and ACORGA M5640. **Minerals Engineering**, v. 24, n. 8, p. 959–962, 2011.

SSNANO. **Copper Nanoparticles/Nanopowder (Cu, 99.9% 100~130nm)**. Disponível em: <<https://ssnano.com/inc/sdetail/copper-nanoparticles-nanopowder--cu--99-9--100-130nm-/21194>>. Acesso em: 4 nov. 2023a.

SSNANO. **Gold Au Nanoparticles/ Nanopowder 99.99% 50-100 nmder_50_100nm_0115CY**. Disponível em: <<https://ssnano.com/inc/sdetail/gold-au-nanoparticles--nanopowder-99-99--50-100-nm/229>>. Acesso em: 11 nov. 2023b.

SSNANO. **Silver Ag Nanoparticles/ Nanopowder (Ag, 99.95 %, 100 nm)**. Disponível em: <https://ssnano.com/inc/sdetail/silver_nanoparticles/236>. Acesso em: 8 nov. 2023c.

SUÁREZ-CERDA, J.; ESPINOZA-GÓMEZ, H.; ALONSO-NÚÑEZ, G.; RIVERO, I. A.; GOCHI-PONCE, Y.; FLORES-LÓPEZ, L. Z. A green synthesis of copper nanoparticles using native cyclodextrins as stabilizing agents. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, n. 3, p. 341–348, 2017.

SUDHA, P. N.; SANGEETHA, K.; VIJAYALAKSHMI, K.; BARHOUM, A. Chapter 12 - Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market. *In: Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*. Elsevier Inc., 2018. p. 44.

SURAMWAR, N. V.; THAKARE, S. R.; KHATY, N. T. One pot synthesis of copper nanoparticles at room temperature and its catalytic activity. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1807–S1812, 2016.

SWAIN, N.; MISHRA, S. A review on the recovery and separation of rare earths and transition metals from secondary resources. **Journal of Cleaner Production**, v. 220, p. 884–898, 2019.

TABELIN, C. B.; PARK, I.; PHENGSART, T.; JEON, S.; VILLACORTE-TABELIN, M.; ALONZO, D.; YOO, K.; ITO, M.; HIROYOSHI, N. Copper and critical metals production from porphyry ores and E-wastes: A review of resource availability, processing/recycling challenges, socio-environmental aspects, and sustainability issues. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 170, p. 105610, 2021.

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, n. 4, 2013.

TANAYDIN, M. K.; DEMIRKIRAN, N. Kinetic models for the extraction of copper by Acorga M5640 after leaching of malachite ore in perchloric acid solutions and the stripping of copper from loaded organic phase. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 37, p. 399–414, 2020.

TANG, X. F.; YANG, Z. G.; WANG, W. J. A simple way of preparing high-concentration and high-purity nano copper colloid for conductive ink in inkjet printing technology. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 360, n. 1–3, p. 99–104, 2010.

TATARIANTS, M.; YOUSEF, S.; SAKALAUŠKAITĖ, S.; DAUGELAVIČIUS, R.; DENAFAS, G.; BENDIKIENE, R. Antimicrobial copper nanoparticles synthesized from waste printed circuit boards using advanced chemical technology. **Waste Management**, v. 78, p. 521–531, 2018.

TAVAKOLI, H.; SEPEHRAN, H.; SEMNANI, F.; SAMADFAM, M. Recovery of uranium from UCF liquid waste by anion exchange resin CG-400: Breakthrough curves, elution behavior and modeling studies. **Annals of Nuclear Energy**, v. 54, p. 149–153, 2013.

TESFAYE, F.; LINDBERG, D.; HAMUYUNI, J.; TASKINEN, P.; HUPA, L. Improving urban mining practices for optimal recovery of resources from e- waste. **Minerals**

Engineering, v. 111, p. 209–221, 2017.

THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. v. 3, n. 1, 2014.

THE NEW YORK TIMES. Disponível em: <www.nytimes.com/imagepages/2005/02/21/science/20050222_NANO1_GRAPHIC.html>. Acesso em: 11 jul. 2021.

THOTA, S.; WANG, Y.; ZHAO, J. Colloidal Au–Cu alloy nanoparticles: synthesis, optical properties and applications. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 2, p. 1074–1089, 2018.

TOMA, H. E. **Nanotecnologia Molecular -Materiais e Dispositivos**. São Paulo: Blucher, 2016. 334 p.

TRAMPPO. **Processo Tramppo**. Disponível em: <<http://www.tramppo.com.br/tecnologia/>>. Acesso em: 4 nov. 2023.

TUNCUK, A.; STAZI, V.; AKCIL, A.; YAZICI, E. Y.; DEVECI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering journal**, v. 25, p. 28–37, 2012.

TUNSU, C.; PETRANIKOVA, M.; GERGORI, M.; EKBERG, C.; RETEGAN, T. 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.

UMER, A.; NAVEED, S.; RAMZAN, N.; RAFIQUE, M. S.; IMRAN, M. A green method for the synthesis of Copper Nanoparticles using L-ascorbic acid. **Revista Matéria**, v. 19, n. 03, p. 197–203, 2014.

UNITED NATIONS. **Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development**. 2016.

US RESEARCH NANOMATERIALS, I. **Copper Oxide CuO Nanopowder /Nanoparticles (CuO, 99%, 80nm)**. Disponível em: <<https://www.us-nano.com/inc/sdetail/485>>. Acesso em: 4 nov. 2023.

USKOKOVIC, V. Nanotechnologies :What we do not know. **Technology in Society**, v. 29, p. 43–61, 2007.

VALODKAR, M.; MODI, S.; PAL, A.; THAKORE, S. Synthesis and anti-bacterial activity of Cu, Ag and Cu-Ag alloy nanoparticles: A green approach. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 3, p. 384–389, 2011.

VEIT, H. M.; JUCHNESKI, N. C. de F.; SCHERER, J. Use of Gravity Separation in Metals Concentration from Printed Circuit Board Scraps. **Metallurgy and materials**, v. 67, n. 1, p. 73–79, 2014.

VINCO, J. H.; BOTELHO JUNIOR, A. B.; DUARTE, H. A.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Purification of an iron contaminated vanadium solution through ion exchange resins. **Minerals Engineering**, v. 176, 2022a.

VINCO, J. H.; BOTELHO JUNIOR, A. B.; DUARTE, H. A.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Kinetic modeling of adsorption of vanadium and iron from acid solution through ion exchange resins. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 32, p. 2438–2450, 2022b.

WANG, B.; CHEN, S.; NIE, J.; ZHU, X. Facile method for preparation of superfine copper nanoparticles with high concentration of copper chloride through photoreduction. **RSC Advances**, v. 4, p. 27381–27388, 2014.

WANG, F.; ZHAO, Y.; ZHANG, T.; ZHANG, G.; YANG, X.; HE, Y.; WANG, L.; DUAN, C. Metals recovery from dust derived from recycling line of waste printed circuit boards. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 452–457, 2017.

WANG, L. L.; LI, Q.; SUN, X.; WANG, L. L. Separation and recovery of copper from waste printed circuit boards leach solution using solvent extraction with Acorga M5640 as extractant. **Separation Science and Technology**, v. 54, n. 8, p. 1302–1311, 2019.

WANG, P.; ZENG, W.; XU, S.; DU, G.; ZHOU, J.; CHEN, J. Current challenges facing one-step production of L-ascorbic acid. **Biotechnology Advances**, v. 36, p. 1882–1899, 2018.

WARD, B. **Development , synthesis and characterization of multifunctional nanomaterials**. 2014. KU Leuven – Faculty of Science, 2014.

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, n. 5, p. 595–601, 2015.

WILSON, A. M.; BAILEY, P. J.; TASKER, P. A.; TURKINGTON, J. R.; GRANT, R. A.; LOVE, J. B. Solvent extraction: The coordination chemistry behind extractive metallurgy. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 123–134, 2014.

WOŁOWICZ, A.; HUBICKI, Z. The use of the chelating resin of a new generation Lewatit MonoPlus TP-220 with the bis-picolylamine functional groups in the removal of selected metal ions from acidic solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 493–508, 2012.

WOŁOWICZ, A.; HUBICKI, Z. Removal of vanadium by ion exchange resins from model and real solutions from spent V₂O₅ catalyst. **Hydrometallurgy**, 2022.

WU, S. Preparation of fine copper powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCC. **Materials Letters**, p. 1125–1129, 2007.

XAVIER, L.H., OTTONI, M. S.O., GOMES, C. F., ARAUJO, R.A., BICOV, N., NOGUEIRA, M., ESPINOSA, D., TENÓRIO, J. **Guia de desmontagem de resíduos**

de equipamentos eletroeletrônicos. Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM, 2020. 42 p.

XAVIER, L. H.; OTTONI, M. **Economia circular e mineração urbana: resíduos de equipamentos eletroeletrônicos.** Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCTIC, 2019. 20 p.

XAVIER, L. H. CONTADOR, L.; FREITAS, E.; SIERPE, R.; MOFATI, L.; LAIO DE OLIVEIRA, M.; FONTES, A. **Diagnóstico da mineração urbana dos resíduos eletroeletrônicos no Brasil : Projeto Minare.** Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCTI, 2023. 138 p.

XAVIER, L. H.; OTTONI, M. **Mineração Urbana: Conceitos e análise do potencial dos resíduos eletroeletrônicos.** 1. ed. Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCTI, 2021. 197 p.

XIONG, J.; WANG, Y.; XUE, Q.; WU, X. Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using l-ascorbic acid. **Green Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 900–904, 2011.

YAMANE, L. H.; DE 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**, v. 31, n. 12, p. 2553–2558, 2011.

YANG, H.; LIU, J.; YANG, J.; Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 393-400, 2011.

YOKOYAMA, S.; MOTOMIYA, K.; TAKAHASHI, H.; TOHJI, K. Green synthesis of Cu micro/nanoparticles for low-resistivity Cu thin films using ascorbic acid in aqueous solution. **J. Mater. Chem. C**, v. 4, n. 31, p. 7494–7500, 2016.

YOUSEF, S.; TATARIANTS, M.; BENDIKIENE, R.; KRIUKIENE, R.; DENAFAS, G. A new industrial technology for closing the loop of full-size waste motherboards using chemical-ultrasonic-mechanical treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 140, p. 367–379, 2020.

YOUSEF, S.; TATARIANTS, M.; BENDIKIENE, R.; DENAFAS, G. Mechanical and thermal characterizations of non-metallic components recycled from waste printed circuit boards. **Journal of Cleaner Production**, v. 167, p. 271–280, 2017.

YOUSEF, S.; TATARIANTS, M.; TICHONOVAS, M.; BENDIKIENE, R.; DENAFAS, G. Recycling of bare waste printed circuit boards as received using an organic solvent technique at a low temperature. **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 780–788, 2018.

YUXIN, Z.; TING, S.; HONGYU, C.; YING, Z.; ZHI, G.; SUIYI, Z.; XINFENG, X.; HONG, Z.; YIDI, G.; YANG, H. Stepwise recycling of Fe, Cu, Zn and Ni from real electroplating sludge via coupled acidic leaching and hydrothermal and extraction routes. **Environmental Research**, v. 216, p. 114462, 2023.

ZAGORODNI, A. A. **Ion Exchange Materials: Properties and Applications**. 1–477 p. 2007.

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

ZENG, X.; HUO, X.; XU, X.; LIU, D.; WU, W. E-waste lead exposure and children's health in China. **Science of The Total Environment**, v. 734, p. 139286, 2020.

ZHANG, D.; YANG, H. Gelatin-stabilized copper nanoparticles: Synthesis, morphology, and their surface-enhanced Raman scattering properties. **Physica B: Condensed Matter**, v. 415, p. 44–48, 2013.

ZHANG, G.; HE, Y.; FENG, Y.; ZHANG, T.; WANG, H.; ZHU, X. Recovery of residual metals from fine nonmetallic fractions of waste printed circuit boards using a vibrated gas-solid fluidized bed. **Separation and Purification Technology**, v. 207, p. 321–328, 2018.

ZHANG, L.; XU, Z. A Review of Current Progress of Recycling Technologies for Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment. **Journal of Cleaner Production**, v. 127, p. 19–36, 2016.

ZHANG, Q.; ZHANG, K.; XU, D.; YANG, G.; HUANG, H.; NIE, F.; LIU, C.; YANG, S. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. **Progress in Materials Science**, v. 60, n. 1, p. 208–337, 2014.

ZHANG, R.; KHALIZOV, A.; WANG, L.; HU, M.; XU, W. Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 3, p. 1957–2011, 2012.

ZHAO, K.; WANG, J.; KONG, W.; ZHU, P. Facile Green synthesis and characterization of copper nanoparticles by aconitic acid for catalytic reduction of nitrophenols. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 103517, 2020.

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.

APÊNDICE A - IMAGENS OBTIDAS POR ELÉTRONS RETRO-ESPALHADOS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PRECIPITADOS FORMADOS NOS ESTUDOS EXPLORATÓRIOS DE SÍNTESE DE CuNPs

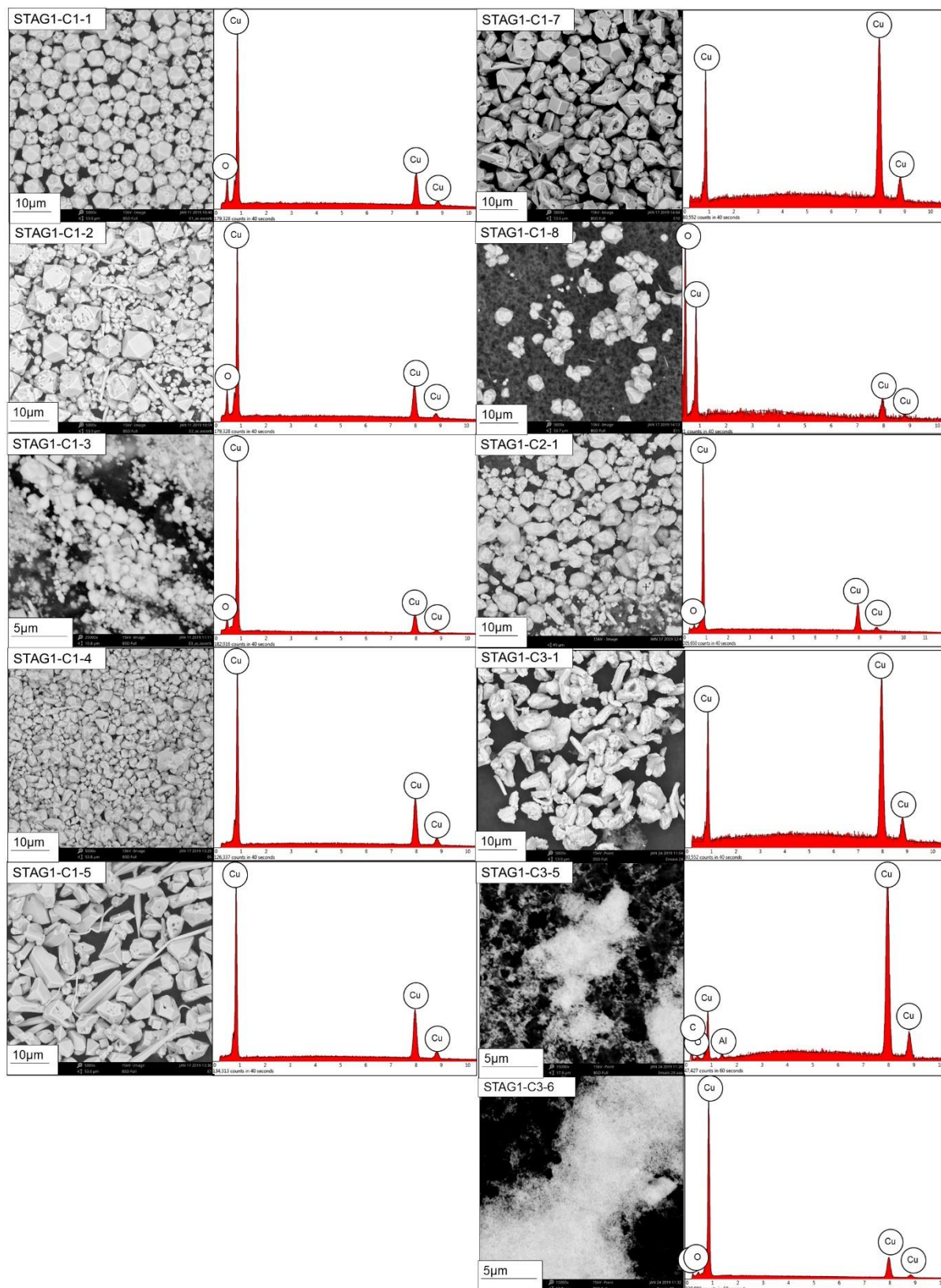


Fig. 1: Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados e a composição química dos testes realizados no primeiro estágio (STAG1, nas C1, C2 e C3).

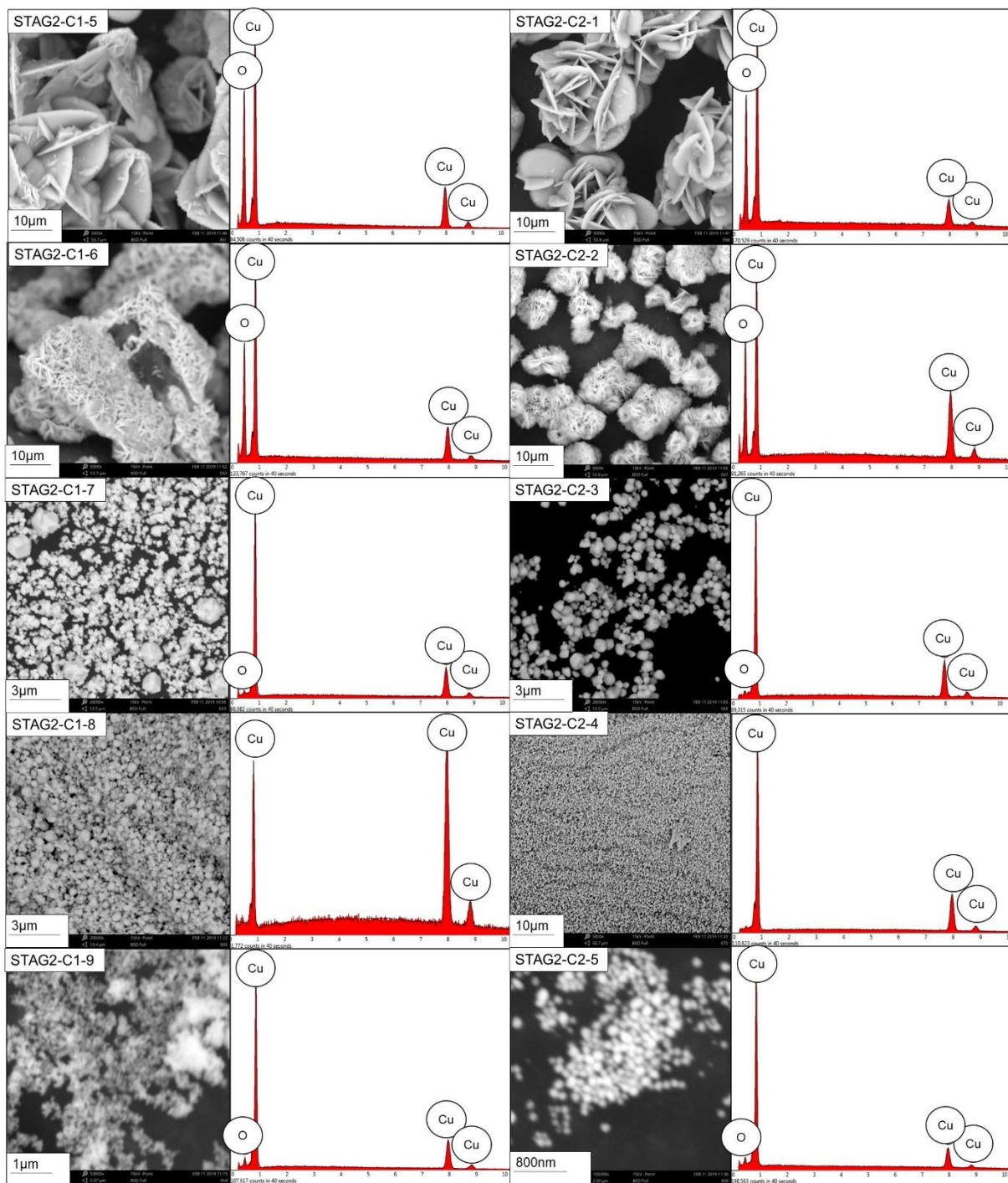


Fig. 2: Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados e a composição química dos testes realizados no segundo estágio (STAG2, nas C1 e C2).

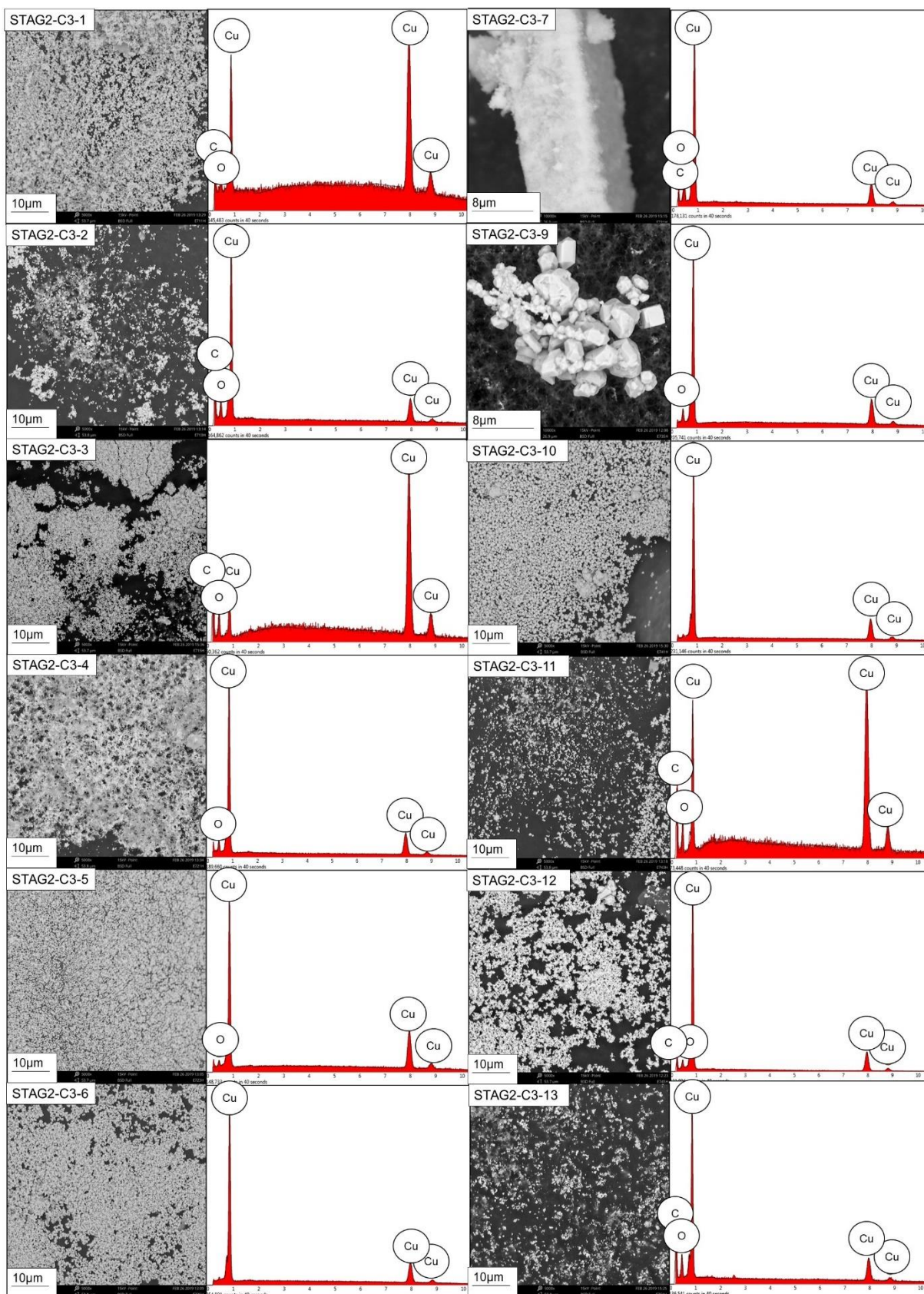


Fig. 3: Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados e a composição química dos testes realizados no segundo estágio (STAG2, até a C3-13).

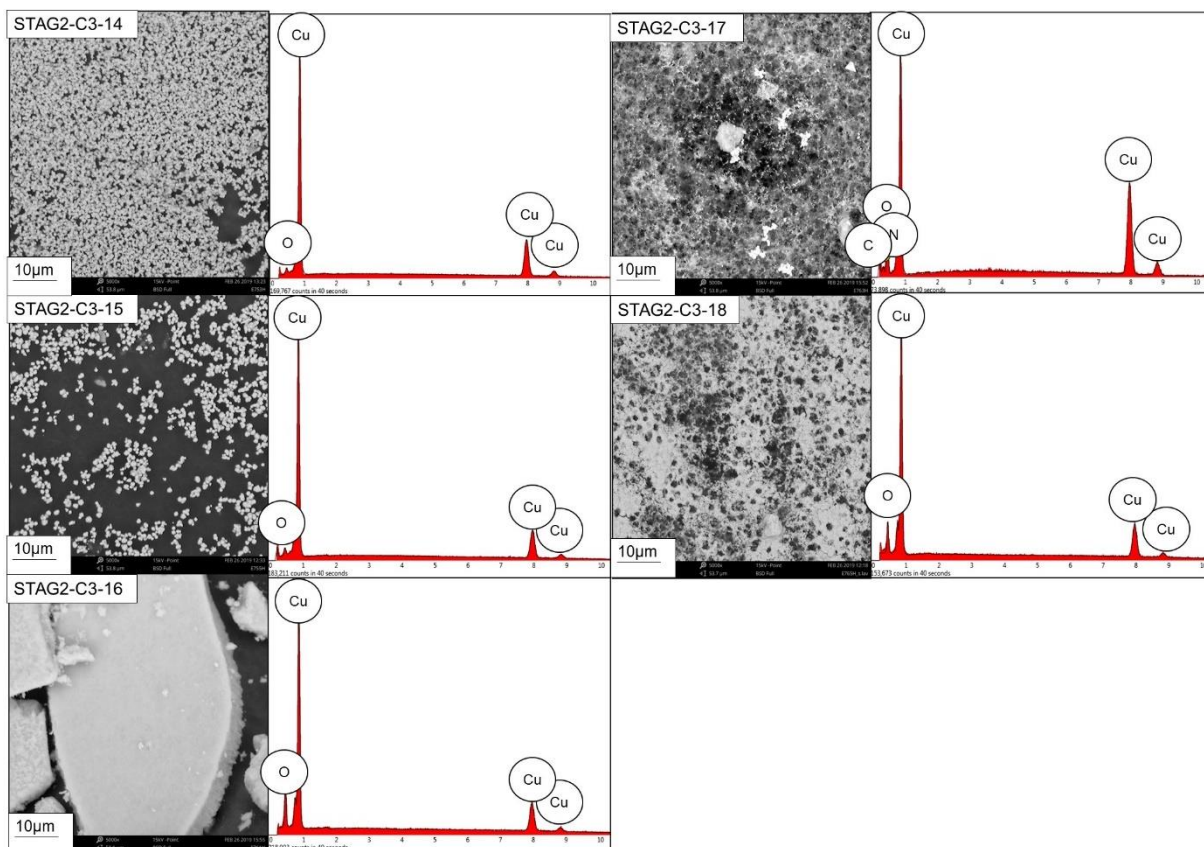


Fig. 3: Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados e a composição química dos testes realizados no segundo estágio (STAG2, até a C3-18).