

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE

Renato Souza e Silva¹; Viviane Tavares de Moraes²

¹ Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professora da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *O trabalho de iniciação científica realizado, teve como objetivo a obtenção de nanopartículas de cobre, visto que a área de nanotecnologia tem crescido em grandes proporções. A fonte de cobre para o estudo é proveniente da lixiviação por rota sustentável através de processos hidrometalúrgico de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), que resulta em sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). A partir dele, a rota de síntese das nanopartículas de cobre foi a redução química, com o ácido ascórbico como agente redutor para que houvesse um refino nas partículas de cobre da solução pela diferença de potencial.*

Introdução

Com o intenso avanço tecnológico e a constante inovação de equipamentos eletroeletrônicos por parte das grandes empresas, os aparelhos ficaram cada vez mais descartáveis e substituíveis pelos consumidores, o que gera uma enorme quantidade de resíduo de equipamento eletroeletrônico (REEE) ou sucata eletrônica (Hischier *et al.*, 2005) (Yamane *et al.*, 2011). Esses resíduos muitas vezes podem conter metais tóxicos e outras substâncias que são prejudiciais ao meio ambiente se forem descartados de forma incorreta (Espinosa *et al.*, 2015).

A reciclagem desses resíduos segue uma rota hidrometalúrgica sustentável, para a extração seletiva dos metais presentes (Caldas, 2017), (Moraes, 2011) alguns com alto valor agregado (ouro, prata, platina e cobre) (Cui e Zhang, 2008). Para que os processos empregados nessa rota de reciclagem sejam viáveis e lucrativos, surgiu-se a necessidade de valorizar ainda mais os metais que foram separados, tratando-os e agregando valor com o refinamento de suas partículas (Moraes, 2011).

Com o aumento de pesquisas e o grande interesse na área da nanotecnologia, a síntese de nanopartículas de cobre, que é um dos metais mais encontrados nos REEES (Rodrigues, 2007), foi implantada afim de aumentar bruscamente seu valor no mercado, devido as diversas aplicações (Gurav *et al.*, 2014) na engenharia como um todo.

O intuito da síntese de nanopartículas de cobre nesse estudo é, ao mesmo passo, dar uma importância para a reciclagem desse tipo de material, agregar valor ao cobre no final do processo, visto que o método utilizado é simples e utiliza um agente redutor (ácido ascórbico) amplamente conhecido.

Material e Métodos

No estudo foram realizados alguns experimentos, na tentativa de obter as nanopartículas, porém todos seguindo um método predefinido através de um estudo bibliográfico realizado com métodos similares ao utilizado neste trabalho (Espinoza-go *et al.*, 2017).

As etapas adotadas neste trabalho foram:

- Preparação das soluções sintéticas de sulfato de cobre com 2 g.L^{-1} de cobre (como solução precursora) e ácido ascórbico com 10 g.L^{-1} (solução redutora);
- Síntese de nanopartículas de cobre através do processo de redução química
- Caracterização de nanopartículas de cobre

O ensaio realizado utilizava o sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em uma concentração de $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ de cobre e 4 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) p.a.

Esse ensaio foi realizado afim de analisar o comportamento do sulfato de cobre pentahidratado com o hidróxido de amônio, sem a adição de agente redutor, como controle para futuros ensaios.

O ensaio propriamente dito foi realizado com a agitação magnética (sem formação de vórtex), aquecimento de 100mL de sulfato de cobre com 4 mL de hidróxido de amônio, resultando em um pH igual a 11, até a temperatura de 75°C para diminuir a concentração de oxigênio na solução, assim evitando que o produto formado sofra oxidação durante o experimento.

Então a solução foi mantida na condição de agitação até seu total resfriamento e foi lacrada, para evitar uma possível interferência do ar ambiente com a solução. Nesta fase o critério de avaliação é visual através da mudança de cor da solução e formação de precipitado com coloração característica de cobre metálico.

Com a solução final num pH igual a 9 e em temperatura ambiente, foi levada para centrífuga durante cinco minutos à uma velocidade de 18.000 rpm, afim de separar todas as partículas contidas no tubo Falcon.

Para uma análise mais precisa das partículas obtidas no experimento, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS) de bancada. Portanto, se fez necessário a secagem da amostra obtidas após a centrifugação. Após vinte e quatro horas em estufa à 60°C , foram feitas as análises para sua caracterização.

2ºEnsaio

O ensaio realizado utilizava o sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em uma concentração de $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ (pH=5), sem adição de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) com 10 g.L^{-1} .

O ensaio é realizado como foi feito no primeiro, porém neste, utilizamos o ácido ascórbico como agente redutor da reação de oxirredução que ocorrerá com o sulfato de cobre. Para realizar a reação, foi aguardado a estabilização da temperatura a 75°C e foi feita a titulação de 20 mL do agente redutor, ácido ascórbico, na solução de cobre.

A titulação foi realizada em uma taxa de aproximadamente uma gota por segundo, enquanto a solução era mantida na temperatura e agitada na mesma rotação.

Foi adicionado o agente redutor ácido ascórbico 10 g. L^{-1} com vazão aproximada de 1 gota por segundo, totalizando em 20 mL adicionado para a redução do cobre.

Ao término desse processo seu pH era 3, e então a solução foi lacrada, para evitar uma possível interferência do ar ambiente com a solução, mantida na condição de agitação até seu total resfriamento.

Nesta fase o critério de avaliação é visual através da mudança de cor da solução e formação de precipitado com coloração característica de cobre metálico.

A solução final foi levada para centrífuga durante cinco minutos à uma velocidade de 18.000 rpm, afim de separar todas as partículas contidas no tubo Falcon, seguido de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS). Portanto, se fez necessário a secagem da amostra obtidas após a centrifugação. Após vinte e quatro horas em estufa à 60°C , foram feitas as análises para sua caracterização.

3ºEnsaio

O ensaio realizado utilizava o sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em uma concentração de $2,0 \text{ g.L}^{-1}$, hidróxido de amônio (NH_4OH) e ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) com 10 g.L^{-1} .

Mantendo o mesmo método experimental do segundo ensaio, porém foram adicionados 4 mL de hidróxido de amônio, com o intuito de deixar a solução básica, num pH igual a 11.

Foi adicionado o agente redutor ácido ascórbico 10 g. L⁻¹ com vazão aproximada de 1 gota por segundo, totalizando em 20 mL adicionado para a redução do cobre.

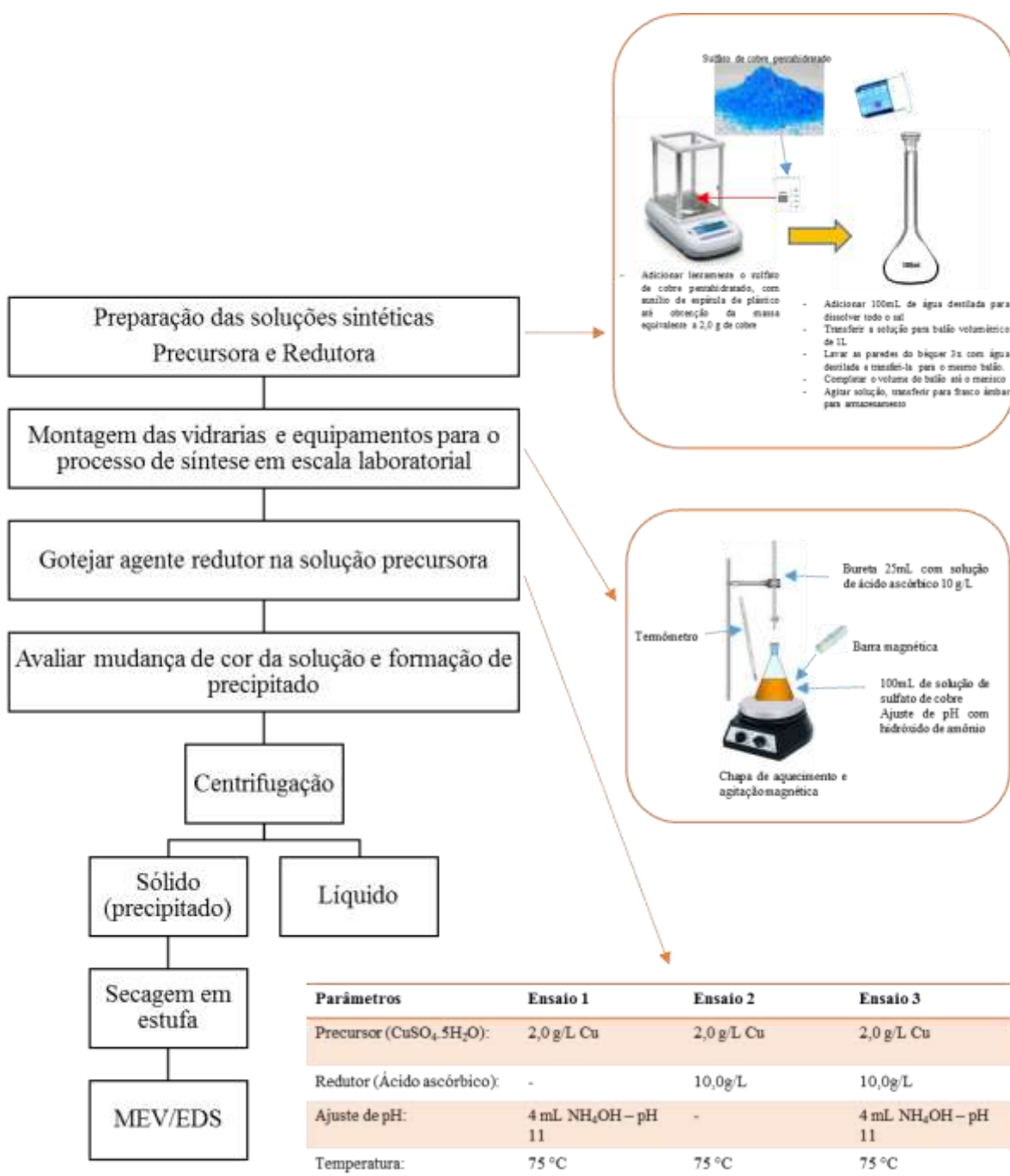
Realizou-se a centrifugação da solução resfriada, a uma velocidade de 18.000 rpm durante um período de 5 minutos.

Foi feito um processo de secagem da amostra durante 24h à uma temperatura de 60°C.

Terminada a centrifugação e a secagem, nas mesmas condições dos ensaios anteriores, esse material foi levado para análise no MEV/EDS.

O resumo das condições dos ensaios e o fluxograma com a rota adotada foi apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma do processo de síntese por redução química e resumo de ensaios.









Desta forma o ensaio 1 é considerado o controle e os ensaios 2 e 3 são as rotas de síntese por redução química.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos foram apresentados através do monitoramento da alteração de cor da solução precursora e da formação de precipitado de coloração laranja metálico característico do cobre metálico. As imagens da solução precursora antes e depois da adição do agente redutor foram apresentadas na Figura 2

Figura 2 – Monitoramento da mudança de cor da solução precursora e formação de precipitado.

Ensaio 1*		
Ensaio 2		
Ensaio 3		
	Solução precursora antes da adição de agente redutor	Solução precursora depois da adição de agente redutor

* Ensaio 1 não teve adição de agente redutor somente foi submetido ao aquecimento.

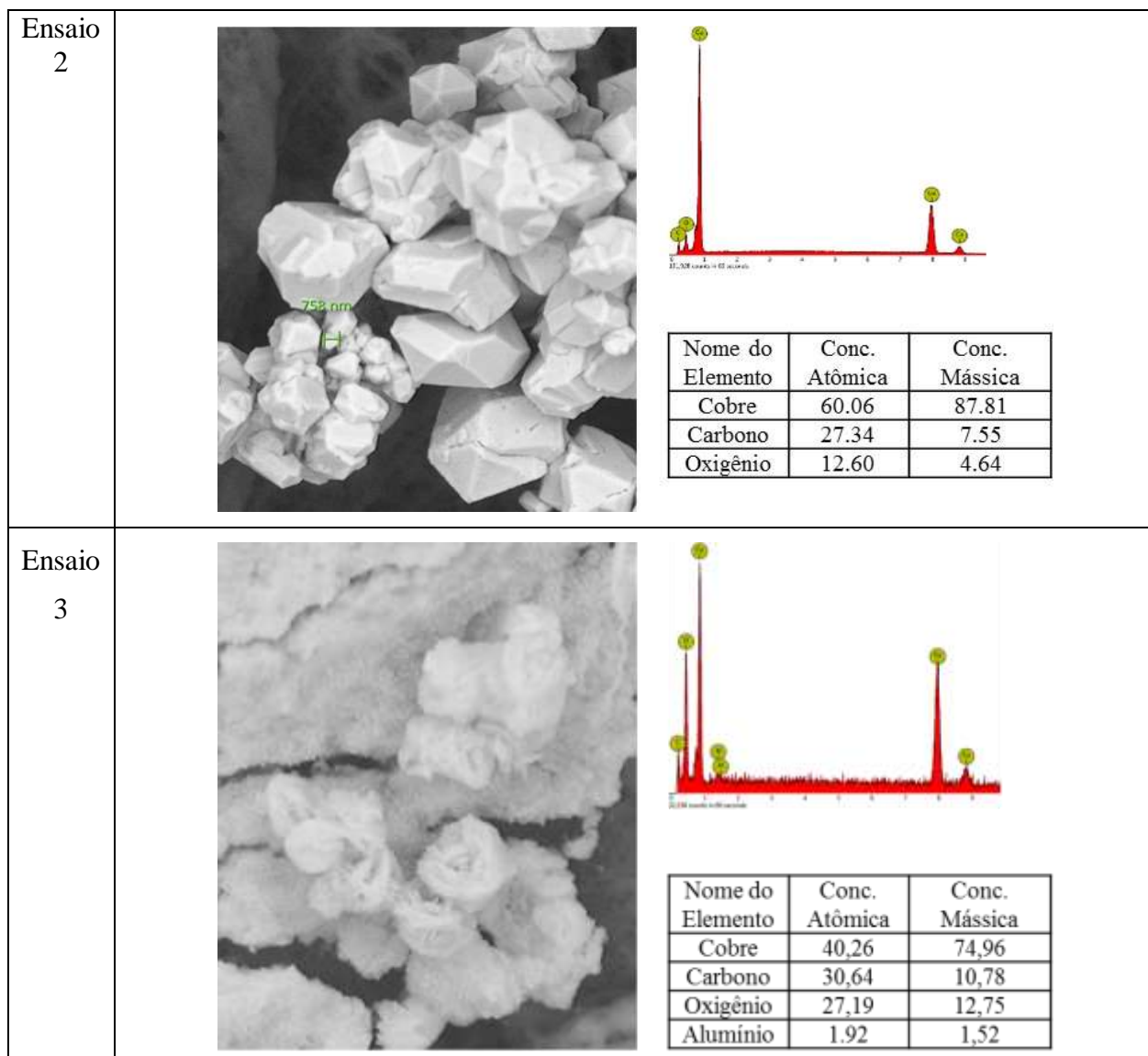
A Figura 2 – Ensaio 1 cuja condição possui o agente precursor de cobre e o hidróxido de amônio evidencia a formação de complexo azul escuro na amostra antes do aquecimento. Ao se manter o aquecimento desta amostra controle nota-se escurecimento da solução possivelmente provocado pela evaporação do hidróxido de amônio, dificultando a formação do complexo com o cobre e, portanto, oxidação do cobre, característico da coloração escura da solução.

Este mesmo comportamento nota-se no Ensaio 3 da Figura 2, cuja principal diferença é a adição do agente redutor. Portanto pode-se concluir que o complexo de cobre formado pela adição de hidróxido de amônio não permite a estabilização da solução precursora permitindo a formação de nanopartículas. Assim o pH na faixa acima de 11 não favorece a redução química do cobre.

A Figura 2 – Ensaio 2 evidencia que essas partículas podem ser compostas pelo cobre metálico (Cu^0) devido a coloração laranja metálico do sólido formado, característico do cobre e pela descoloração azulada da solução, indicando a mudança de espécies formadas de Cu^{2+} para Cu^0 , o que concretiza o processo de redução química.

Com os sólidos obtidos dos ensaios 2 e 3 após a centrifugação foi possível analisar a sua morfologia e a sua composição elementar através do MEV/EDS apresentados na Figura 3.

Figura 3 – Imagens de MEV/EDS dos sólidos pós centrifugação dos ensaios 2 e 3



Observa-se na Figura 3 – Ensaio 2 a formação de partículas cristalinas, características dos metais; o diâmetro das menores partículas obtidas foi da ordem de 750 nm. Este tamanho de partícula caracteriza o material como micropartícula e não nanopartícula. Contudo é possível notar variação extrema do tamanho de partícula na mesma amostra o que indica que o processo sofreu aglomeração de partículas que possivelmente podem ser controladas pela diminuição do tempo de secagem do material na estufa ou ainda a diminuição da concentração de cobre na solução precursora. Pode-se observar que neste ensaio ocorreu a redução de cobre de forma bem sucedida, uma vez que se partiu de uma solução precursora com Cu^{2+} e a análise de EDS semi-quantitativa indica a predominância de cobre com baixo teor de oxigênio, e a morfologia das partículas são características de materiais cristalinos como o cobre metálico.

Já na Figura 3 – Ensaio 3 não se observa a formação de cristais e sim um material amorfo, ainda observa-se na análise semi-quantitativa uma concentração mássica de oxigênio 3 vezes maior que no ensaio 2, caracterizando a formação de um óxido de cobre, com morfologia amorfa. O aparecimento de alumínio na análise semi-quantitativa se deu pelo ruído oriundo do aparelho, onde pode-se notar a linha de base menos linear que a do ensaio 2, também característico de materiais não cristalinos.

O intuito desse estudo, além de sintetizar nanopartículas de cobre, era tentar chegar a uma rota que fosse sustentável e barata, para que pudesse assim, trazer benefícios para a reciclagem dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEEs). Uma possível solução para reduzir o tamanho das partículas, seria utilizar estabilizantes como o Polivinilpirrolidona (PVP) (Gurav *et al.*, 2014) ou a Ciclodextrina (Espinoza-go *et al.*, 2017), porém com essas adições a aplicação da nanopartícula fica limitado, pois para determinados processos a presença dessas substâncias pode ser visto como contaminação do material.

Fatores como concentração do agente precursor, temperatura de síntese e faixas de pH em caráter ácido podem ser variados de forma a reduzir o tamanho das partículas a fim de se obter nanopartículas.

Apesar das diversas condições que podem afetar o tamanho das partículas o processo de redução química do cobre com ácido ascórbico se mostrou viável tecnicamente uma vez que se tem evidências da redução do cobre no ensaio 2. Além disso o reagente usado para a redução química, o ácido ascórbico, tem o custo médio de R\$70,00 (setenta reais o kilo) enquanto que o valor de comercialização de nanopartículas de cobre com diâmetro médio de 50 nm é da ordem de U\$450.000,00 (quatrocentos e cinquenta mil dólares o kilo), o que torna o processo também viável economicamente, viabilizando o processo de reciclagem de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos no Brasil.

Conclusões

Pode-se concluir que o método de redução química da solução de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) com o agente redutor, ácido ascórbico sendo titulado, sob uma leve agitação e à uma temperatura de 75°C ; leva a síntese de partículas de cobre metálico (Cu^0) com uma alta tendência à se aglomerarem e sem um tamanho uniforme entre as partículas, visto que na análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV) houveram partículas com dimensões próximas à nanométrica que eram pretendidas nesse trabalho.

Fatores que podem ter levado a esse tamanho de grão superior ao esperado, foram possíveis reações ocorridas durante os processos realizados anteriormente à análise no MEV, como a elevação da temperatura durante as vinte e quatro horas necessárias para a secagem da amostra.

A redução química com ácido ascórbico 10 g/L com agente precursor de sulfato de cobre pentahidratado na concentração de 2,0 g/l de cobre em pH 11, com a formação de complexo com hidróxido de amônio apresentou a formação de partículas amorfas, cujo

tamanho de partículas não é possível determinar por MEV, com aproximadamente 75 % de cobre e 13 % oxigênio. Concluindo assim que está rota não proporciona a redução do cobre em cobre metálico com tamanho médio de partícula na faixa nanométrica.

A rota que apresentou viabilidade técnica e econômica para a redução química visando a formação de nanopartículas foi com agente precursor sulfato de cobre pentahidratado 2,0 g/L, sem adição de hidróxido de amônio, na faixa de pH de 3 a 5, sob agitação magnética; a 75 °C, com adição de ácido ascórbico 10 g/L com vazão de 1 gota por segundo, centrifugação a 18.000 rpm e secagem em estufa somente de 1h a 60 °C.

Referências Bibliográficas

Caldas, M. P. K. (2017) '*Síntese de nanopartículas de prata a partir do reciclagem de placas de circuito impresso*', p. 154. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2017.

Cui, J. and Zhang, L. (2008) 'Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review', *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3), pp. 228-256. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.001.

Espinosa, D. C. R.; Moraes, V. T. ; Tenório, J. A. S. . *Waste - Recycling Techniques..* 1. ed. Springer, 2015. v. 1. 5p

Espinoza-go, H., Alonso-nu, G. and Sua, J. (2017) 'A green synthesis of copper nanoparticles using native cyclodextrins as stabilizing agents', *Journal of Saudi Chemical Society*. v. 21; 2017: pp. 341-348. doi: 10.1016/j.jscs.2016.10.005.

Gurav, P. *et al.* (2014) 'Stable colloidal copper nanoparticles for a nanofluid: Production and application', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 441, pp. 589-597. doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.10.026.

Hischier, R., Wäger, P. and Gaughhofer, J. (2005) 'Does WEEE recycling make sense from an environmental perspective? The environmental impacts of the Swiss take-back and recycling systems for waste electrical and electronic equipment (WEEE)', *Environmental Impact Assessment Review*, 25(5 SPEC. ISS.), pp. 525-539. doi: 10.1016/j.eiar.2005.04.003.

Moraes, Viviane Tavares de; ESPINOSA, Denise Croce Romano; LUCENA, Luciana . *Gestão de resíduos eletroeletrônicos: uma abordagem prática para a sustentabilidade.* 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda, 2014.

Moraes, Viviane Tavares de. *Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impresso de celulares obsoletos.* 2010. p. 135. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2011

Rodrigues, A. C. '*Impactos Sócio-Ambientais Dos Resíduos De Equipamentos Elétricos E Eletrônicos : Estudo Da Cadeia Pós-Consumo No Brasil.* 2007. p. 1-321. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós graduação em Engenharia de Produção, Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara D'Oeste, 2007.

Yamane, Luciana. Harue; Moraes, Viviane Tavares de.; Espinosa, Denise Croce Romano; Tenório, Jorge Alberto Soares. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management (Elmsford)*, v. 31, p. 2553-2558, 2011.