

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO ELETROQUÍMICO PARA A OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE

Milena Santiago Santos ¹; Viviane Tavares de Moraes ²

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

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

Resumo. *O desenvolvimento tecnológico exige cada vez mais a utilização de nanomateriais para viabilizar tecnicamente e economicamente a fabricação de novos produtos, com novas aplicações e com amplitude nas propriedades dos materiais. Com o advento da Indústria 4.0 a tendência de consumo de sensores eletrônicos se torna cada vez maior e com isso a necessidade de nanomateriais. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um processo de eletrolixiviação, seguido da redução química para a produção de nanopartículas de cobre, que podem atender desde sensores eletrônicos a tecidos antibacterianos e próteses de silicone biocompatíveis. Os resultados foram a identificação dos parâmetros do processo de eletrolixiviação de cobre para se obter nanopartículas de cobre.*

Introdução

Diante da crescente evolução tecnológica e o aumento da sua demanda os Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEEs), comumente conhecidos como lixos eletrônicos ou sucata, ganham destaque nos dias atuais crescendo cerca de 3% a 5% ao ano ¹. O impacto que os REEEs descartados incorretamente causam ao meio ambiente e a saúde humana são preocupantes, pois são compostos por materiais de baixo índice de decomposição como metais não ferrosos (bromo, cádmio, mercúrio, cobre, etc.), vidros (lâmpadas fluorescentes, por exemplo) e polímeros (plástico, óleo, pneu, lubrificantes, entre outros) ¹. Em uma tonelada de REEEs aproximadamente 17% é composta por cobre, índice considerado alto comparado com os outros metais não ferrosos. Cerca de 3,1% dos REEEs são constituídos por placas de circuito impresso (PCI) ², assim este tipo de material está presente na maior parte dos eletroeletrônicos ³. As PCIs são laminas compostas em sua maior parte de metais não ferrosos, mais precisamente 28% são metais ⁴. O cobre apresenta quantidade média de 14% nas PCIs, é o metal mais presente nas placas de circuito impresso ².

No Brasil o tema REEEs foi abordado recentemente no âmbito político e implantou-se a Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei 12.305/10 aprovada em 2010, que trata a destinação correta dos REEEs, apesar do tema ter um aspecto importante a Lei criada é muito abrangente deixando em alto a categorização dos resíduos, assim a definição exata dos componentes e as normas que visam o descarte responsável dos resíduos varia em diferentes estados ¹. A Associação Brasileira da Indústria Eletroquímica (ABIEE) caracterizam os equipamentos em eletrônicos e eletrodomésticos ⁵, que por sua vez são divididos em linha branca, verde, marrom e azul. Os equipamentos que são característicos da linha branca são os equipamentos de cozinha, refrigerados e área de serviço. A linha verde é caracterizada por equipamentos de informática e telecomunicação. Equipamentos de áudio e vídeo são classificados como linha marrom. Ferramentas elétricas e equipamentos portáteis constituem a linha azul ⁶. A União europeia pioneira quando o assunto é REEEs caracteriza os resíduos em 10 categorias e mais de 100 tipos de equipamentos ¹. Suas normas são muito mais restritivas que as do Brasil, já que este tema é discutido desde meados da década de 80, assim há leis mais efetivas e claras referentes à destinação, descarte e caracterização dos resíduos ³.

A contaminação por metais é alarmante, pois muitas vezes são irreversíveis. Como exemplo de impacto negativo dos resíduos ao meio ambiente pode-se citar a biomagnificação, onde o contato do mercúrio com o solo contamina águas subterrâneas, a partir desta há um efeito em cadeia, a contaminação se espalha pela flora, mares e rios acumulando-se em organismos vivos, afetando assim a cadeia alimentar deste meio ⁵.

O cobre apresenta propriedades ricas em benefícios, a sua facilidade de ser encontrado no meio ambiente e suas características flexíveis, torna um metal essencial nos dias atuais. É um mineral que ajuda no controle de pragas, apresenta características antibactericidas e condutoras assim pode ser trabalhado na biorremediação⁷ ou até mesmo para a produção de próteses de silicone biocompatíveis. Entretanto o despejo incorreto neste metal ao meio ambiente é altamente danoso, a contaminação por cobre em seres humanos pode causar sérios danos à saúde, podendo causar câncer e em alguns casos levar a morte^{7,8}.

Como rota alternativa as tragédias ambientais e danos à saúde, pode-se encontrar a reciclagem dos REEes, que podem ser feita de diversas maneiras. Primeiramente é necessário fazer uma triagem dos materiais, separando materiais reutilizáveis dos não reutilizáveis. Os materiais reutilizáveis são encaminhados para doações. Materiais não reutilizáveis são encaminhados para fazer a separação dos seus componentes. Vidros e polímeros são devidamente separados e reciclados. As PCIs sofrem uma separação mais minuciosa já que são compostas em sua maior parte por metais. Estas separações podem ser feitas por processos mecânicos, pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos e eletrometalúrgicos².

Os processos eletrometalúrgicos, são processos que envolvem a eletrólise de materiais para serem purificados². Como uma de suas principais vantagens, pode-se recuperar cerca de, 99% dos metais e a diminuição do uso de produtos químicos acarretando na diminuição dos custos³. Este processo ocorre de maneira não espontânea, assim ocorrem reações de oxidação-redução, onde há a dissociação de partículas metálicas e a eletrodeposição das mesmas no cátodo. A oxidação ocorre no anodo, o metal é dissolvido e através de forças atráentes, as partículas são depositadas no cátodo, neste eletrodo considera-se que ocorre a redução. Este processo é utilizado principalmente na purificação do cobre. Os métodos de eletrorefino e eletro-obtenção são os mais comuns a serem encontrados².

O eletrorefino é utilizado para metais fundidos que apresenta baixo índice de impurezas. O metal é colocado no eletrodo denominado como anodo, e ao decorrer da eletrólise este metal é depositado sobre o cátodo. No catodo normalmente é utilizado eletrodos compostos por Ag, Pt, Au e etc. As partículas provenientes do anodo podem formar uma camada no fundo da célula. Na eletro-obtenção o anodo é um composto insolúvel e inerte como Pb, Sn e Ca na presença de uma solução aquosa de sal metálico como eletrófilo que provem de uma lixiviação ou extração do solvente, ou seja proveniente de processos hidrometalúrgicos. Uma corrente elétrica é aplicada no íon metálico, assim ocorre a deposição no cátodo².

A nanotecnologia vem ganhando cada vez mais destaque nos dias atuais por comportamento químico, físico-químico, de fácil manipulação e maleáveis diferentes das partículas com tamanhos maiores⁹. Norio Taniguchi em 1974 fundou o termo nanotecnologia, com o propósito de integrar uma nova tecnologia que abrangesse a engenharia em microescala³. Nos dias atuais este assunto ganha cada vez mais força, o investimento no campo de nanotecnologia cresce em grande escala ao redor do mundo, os maiores investidores do mundo são os EUA, Europa e Japão, cada país investe cerca de US\$ 1 trilhão nesta nova área⁹.

Partículas caracterizadas com tamanho entre 1 e 100 nm em no mínimo uma dimensão, podem ser camadas de nano. Richard Feynman foi um físico renomado no século XX, que conseguiu prever que a nanotecnologia era útil em diversas áreas. Anos depois tecnologias para a medição das partículas foram sendo desenvolvidas como os microscópios. Para as nanopartículas os microscópios precisam ter uma resolução atômica, pode-se encontrar esta resolução nas técnicas de microscopia de força atômica e transmissão eletrônica, que são as mais utilizadas na atualidade, com resolução de 10 a 100nm³.

A síntese de nanopartículas pode ser feitas por processos físicos e químicos. Os processos físicos, que também podem ser chamados de Top-down (“de cima para baixo”), baseiam-se na diminuição de materiais em escalas macroscópicas em escalas nanométricas. Este processo pode ocorrer por meio da moagem dos materiais ou pela nanolitografia, que é basicamente um processo onde há a manipulação de átomos e moléculas³.

Os processos químicos, também conhecidos como Bottom-up (“de baixo para cima”), são processos minuciosos. Neste processo as nanopartículas podem ser obtidas pelos métodos coloidal ou eletroquímico. O método coloidal é o mais comum e mais utilizado, consiste na formação da partícula em meio líquido, proveniente de uma reação de um agente redutor uma solução saturada de um composto metálico, normalmente um sal ³.

Em processos químicos algumas variáveis termodinâmicas e cinéticas são cruciais para a formação de nanopartículas, como a temperatura e as concentrações dos reagentes. A formação das nanopartículas pode ser classificada em duas etapas, primeiramente a nucleação das partículas e logo em seguida o crescimento dos núcleos formados. A nucleação das partículas ocorre após a reação de redução entre o agente redutor e o sal metálico, formando aglomerados (clusters) de átomos formados pelo choque entre as partículas. O problema na formação de nanopartículas em meio aquoso é a tendência das partículas se aglomerarem, já que os clusters tendem a aumentarem buscando sua estabilização, assim podem formar partículas maiores do que o esperado para o tamanho de uma nanopartícula. Um agente estabilizante é uma alternativa para que as partículas não se agreguem e formem colóides, assim pode ser utilizado os métodos devido a forças cinéticas e devido a forças eletrostáticas ³.

As aplicações para a nanotecnologia são vastas, como a nanomedicina por exemplo. Este tema é considerado um grande avanço, não só tecnológico como para a saúde humana. Próteses e implantes podem ser feitos a partir de nanotecnologia, tecidos, órgão e até mesmo implantes de células nervosas podem ser feitas através dos nanomateriais ⁹. O cobre por possuir características antibactericidas, apresentam grande destaque neste assunto.

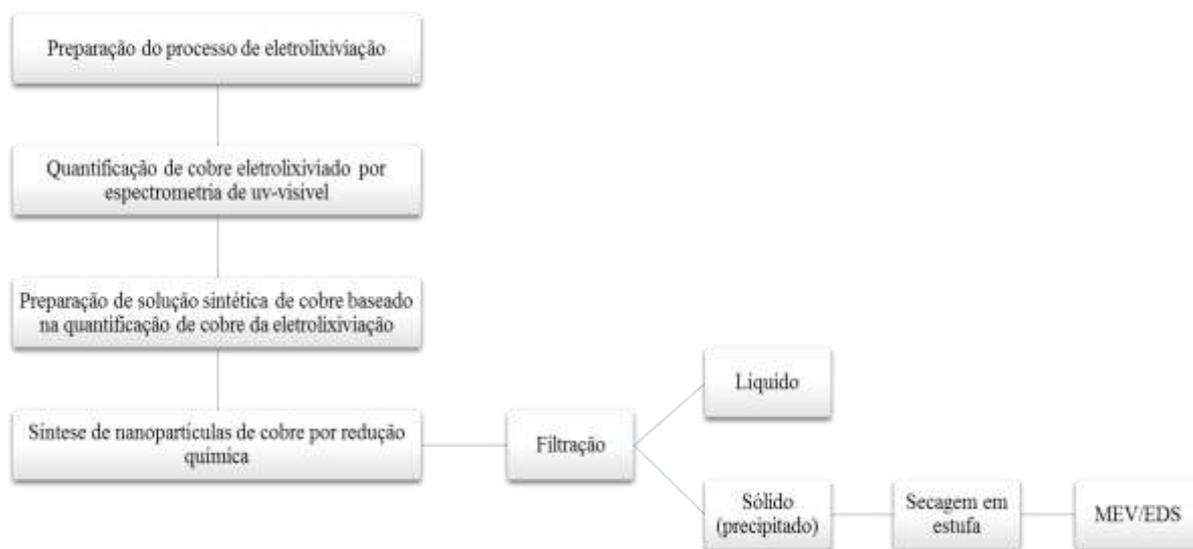
Material e Métodos

O processo de síntese de nanopartículas de cobre visa recuperar cobre de resíduo de equipamento eletroeletrônico REEEs incentivando o mecanismo de logística reversa desses produtos.

Atualmente os processos de recuperação de materiais provenientes de REEEs demandam de tecnologia e custos para o beneficiamento dos materiais. Alguns estudos visam a recuperação de ouro e prata de alto valor agregado para subsidiar o processo de reciclagem de REEEs. Tendo em vista que nos REEEs o metal que se encontra em maior quantidade é o cobre (cerca de 9,7%) ³ e que a nanopartículas deste metal pode substituir algumas aplicações que utilizam nanopartículas de prata, que em geral com o tamanho médio de 50 nm custa cerca de U\$450.000,00 (quatrocentos e cinquenta mil dólares o kilo) ¹⁰.

Dentro deste contexto se criou a proposta de obter uma fonte de cobre sem custo, proveniente dos REEEs; utilizar rotas hidrometalúrgicas para recuperação seletiva de cobre obtidas por processos de química verde; agregar valor ao produto final na forma de nanopartículas de cobre visando obter renda para manter o processo de reciclagem de REEEs e incentivar a logística reversa. O processo simplificado do fluxo de ensaios adotados neste trabalho estão apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Fluxo de ensaios



No estudo foram realizados alguns experimentos preliminares a fim de se avaliar as melhores condições para a síntese de nanopartículas de cobre.

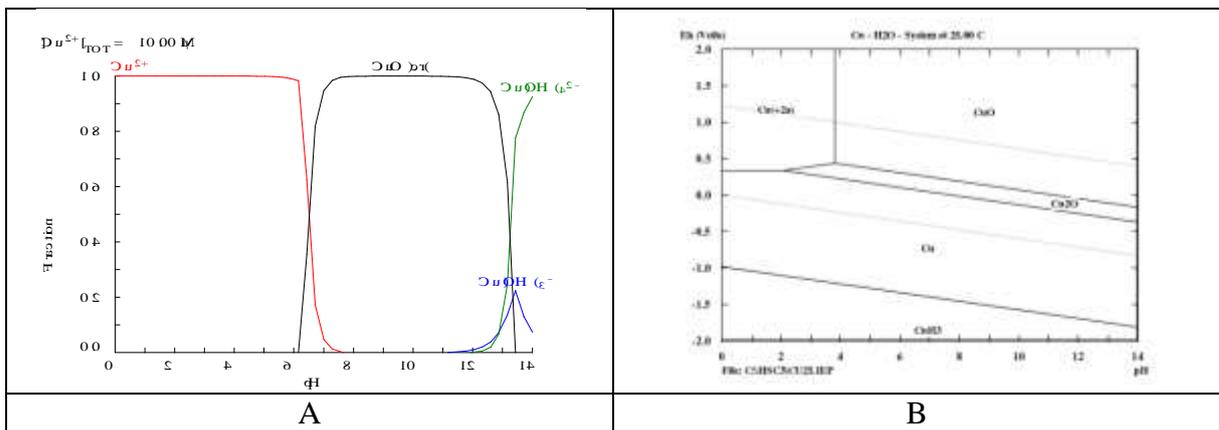
Para a síntese de nanopartículas de cobre foram usados: agente precursor, que é a solução de cobre com hidróxido de amônio; agente redutor, que é a solução de ácido ascórbico. Os parâmetros monitorados foram: aspecto visual da solução de cobre; formação de precipitado; variação de pH e ORP (potencial de oxi-redução) após a adição de ácido ascórbico na solução precursora; análise de espectrometria de uv-visível como método de caracterização de nanopartículas de cobre, assim como já é feito com nanopartículas de prata^{4, 11}; e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva.

Iniciou-se os ensaios de síntese de nanopartículas de cobre através da variação de pH, onde se fixou a concentração da solução de cobre em 5g/L, preparada com sulfato de cobre pentahidratado. Os valores de pH testados foram pH 3,5; que é a faixa de pH da solução de sulfato de cobre 5g/L sem adição de agente para regular pH; pH neutro fazendo-se uso de hidróxido de amônio p.a.; e pH 12 também com adição de hidróxido de amônio. Optou-se pelo hidróxido de amônio para ajustar o pH para evitar a inclusão de outro íon em solução como o sódio, se tivesse a adição de hidróxido de sódio, além disso o hidróxido de amônio é uma base fraca e se torna mais fácil fazer o ajuste de pH, sem a necessidade de preparação de solução estoque diluída para fazer o ajuste de pH.

Avaliando o diagrama de especiação e o de pH/potencial (Pourbaix) nas Figura 3A e 2B, respectivamente. Na Figura 2A observa-se as fases solúveis de cobre na faixa de pH abaixo de 6 e acima de 12, isto é, somente nestas faixas de pH é possível ter cobre solúvel em solução e, portanto, passível de ser reduzido quimicamente.

Na faixa de pH entre 6 e 12 o cobre pode estar na forma de óxido ou um precipitado de hidróxido e, portanto, refratário, com baixa probabilidade de reação. Na Figura 2B observa-se as fases solúveis de cobre em pH abaixo de 4 e potencial acima de 0,35 V, nas demais condições de pH e potencial não se observa fase solúvel de cobre que poderia ocorrer a reação de redução química.

Figura 2 – Diagrama de especiação e diagrama de potencial/pH



Como agente redutor foi selecionado o ácido ascórbico por ser um reagente utilizado na redução química de metais, barato, não perigoso, não explosivo, não controlado pelo exército e pelo Polícia Federal, comparado ao borohidreto de sódio e ao metabissulfito de sódio.

Nos ensaios preliminares de variação de concentração de agente redutor observou-se que ao utilizar 5 g/L e 10g/L de ácido ascórbico a solução precursora contendo cobre mudava de cor azul (do complexo de sulfato de tetraminocobre (II)) para amarelo ¹², podendo indicar que o processo de redução química do cobre foi bem-sucedido, porém no dia seguinte a solução estava novamente azul, o que podia indicar que não havia ácido ascórbico suficiente para a completar a redução química. Em seguida foi realizado ensaio com a concentração de 15g/L de ácido ascórbico para reagir com 5g/L de cobre, que manteve a solução com coloração amarelada por 15 dias. Desta forma foi fixada a concentração de 15g/L de ácido ascórbico.

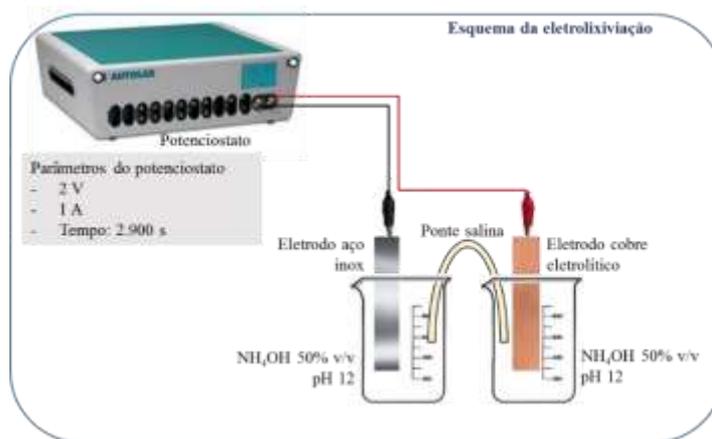
Para se desenvolver um processo de reciclagem de REEs iniciou-se pela simulação com amostras sintéticas. A rota de reciclagem estudada foi a obtenção eletroquímica do complexo de sulfato de tetraminocobre (II) pela eletrolixiviação de cobre metálico, em seguida a solução contendo o complexo de cobre foi reduzido quimicamente com ácido ascórbico ^{4, 12}.

Processo de eletrolixiviação de cobre

Para a o processo de eletrolixiviação do cobre, usou-se uma serpentina composta por cobre metálico e um fragmento de aço inox 304 com largura de 2,9 cm, raio de 8,018 mm e espessura 4,189 mm. Antes de começar os ensaios, as peças de aço inox e de cobre foram devidamente preparadas, sendo assim lixadas para a retirada dos óxidos superficiais. Em seguida foram pesadas com o auxílio de uma balança analítica. Com as peças devidamente limpas, encaixou se as mesmas nos eletrodos do equipamento potenciostato. A peça de cobre foi colocada no eletrodo de trabalho do equipamento e a peça de aço inox, foi colocada no contra eletrodo.

Uma solução de 50% em volume de hidróxido de amônio e 50% em volume de água, foi preparada para dar origem a solução precursora de cobre. Esta solução foi separada em dois béqueres contendo 0,150 L em cada um, uma ponte salina composta por cloreto de potássio, agar agar e água foi colocada em contato com a solução dos dois béqueres. O eletrodo contendo a serpentina de cobre foi colocado em um béquer e o eletrodo contendo a peça de aço inox no outro. Com o esquema pronto conforme a Figura 3 o equipamento foi ligado e programado para que passasse uma corrente de 1 A e uma tensão de 2 V em um tempo de 2.900 segundos. Estas condições foram testadas previamente até se determinar a melhor condição para oxidação do cobre.

Figura 3 – Esquema do processo de eletrolixiviação do cobre em meio alcalino.



A eletrolixiviação ocorre no béquer onde está o eletrodo de cobre a direita na Figura 3. Ao se aplicar o potencial de oxidação do cobre, este em contato com o hidróxido de amônio disponível na solução forma o complexo azul escuro de sulfato de tetraminocobre (II), formando assim a solução precursora para a redução química de nanopartículas.

Processo de redução química para a síntese de nanopartículas de cobre.

Tomando como base os valores obtidos por Moraes (2010) no processo hidrometalúrgico de reciclagem de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) foi preparada solução sintética de sulfato de cobre¹³. A concentração de cobre obtida por Moraes (2011) foi de 20g/L e neste trabalho adotou-se 5g/L de cobre, uma vez que elevadas concentrações podem formar precipitados e não nanopartículas de cobre^{11, 12}. Para se formar a mesma solução proveniente da eletrolixiviação, a solução sintética foi preparada com 50 % em volume de hidróxido de amônio.

Como solução redutora foi preparada solução de ácido ascórbico com concentração de 15g/L em temperatura ambiente.

A realização dos ensaios montou se um sistema de aparelhagem, conforme a Figura 4, onde 50 mL de ácido ascórbico foram colocados em uma bureta para que a solução fosse gotejada, em uma velocidade de uma gota por segundo, na solução de cobre 5g/L com hidróxido de amônio.

Figura 4 – Esquema do processo de síntese de nanopartículas de cobre por redução química.



Neste ensaio adicionou-se o hidróxido de amônio até pH igual a 12 para preparar a solução de cobre 5 g/L, esta solução mudou sua coloração para um azul mais escuro, conforme Figura 4.

Após a adição do hidróxido de amônio na solução, ligou-se a agitação magnética e iniciou o gotejamento de 50 mL de ácido ascórbico na solução. Depois da adição do agente redutor na solução, houve uma mudança de coloração.

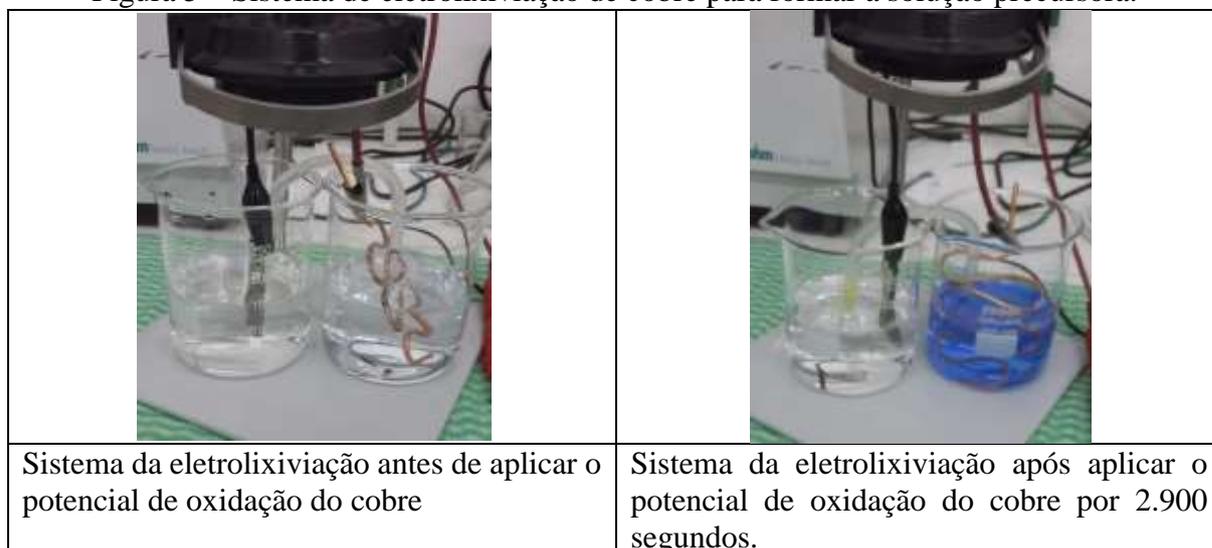
A amostra foi filtrada em membrana de nitrato de celulose com porosidade de 0,22 μm em bomba a vácuo para análise do sólido em MEV/EDS, a fim de se caracterizar as nanopartículas de cobre através de MEV/EDS.

Resultados e Discussão

Processo de eletrolixiviação de cobre.

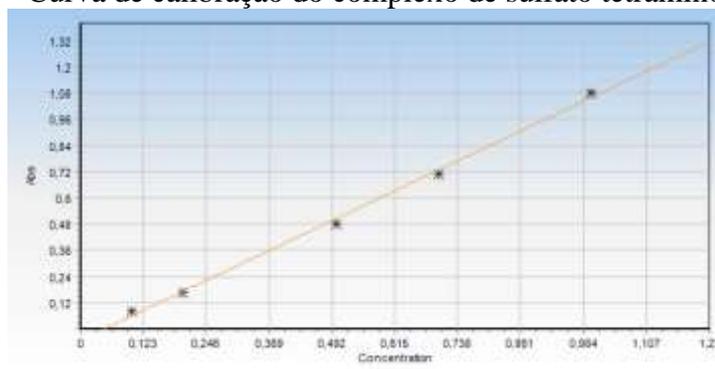
Ao iniciar o processo de eletrolixiviação de cobre identifica-se a alteração da coloração onde se encontra o eletrodo de cobre imerso, de translúcido para azul escuro, coloração característica do complexo de sulfato de tetraminocobre (II). A evolução do processo de eletrolixiviação pode ser observado pela mudança de cor da imagem representada na Figura 5.

Figura 5 – Sistema de eletrolixiviação de cobre para formar a solução precursora.



A concentração de cobre da amostra eletrolixiviada foi determinada a partir da curva de calibração feita em um equipamento de espectrometria de Uv-Visível. As soluções utilizadas para a curva de calibração foram feitas com solução de hidróxido de amônio 50 % em volume variando a concentração de cobre em 0,1 g/L; 0,2 g/L; 0,5 g/L; 0,7 g/L e 1,0 g/L, os resultados da curva de calibração foram apresentados na Figura 6.

Figura 6 – Curva de calibração do complexo de sulfato tetraminocobre (II)



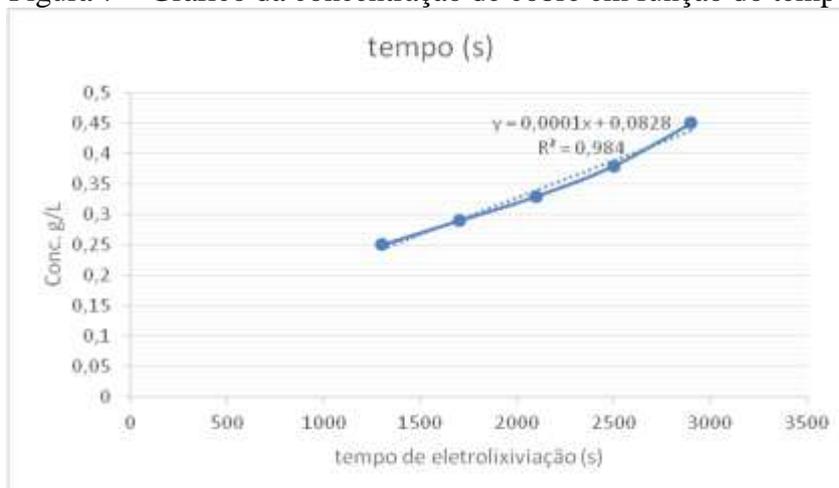
Após o processo de eletrolixiviação do cobre, foi possível observar a influência do tempo da eletrolixiviação na concentração de cobre na solução. Foram retiradas alíquotas da eletrolixiviação a cada 400 segundos, estas alíquotas foram analisadas pelo espectrômetro de Uv-Visível e comparadas com a curva de calibração, citada anteriormente, assim foi possível construir uma tabela com a variação do tempo e suas respectivas absorbâncias e concentração de cobre, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Variação do Tempo e sua Absorbância e Concentração de cobre.

Tempo (s)	Absorbância (637nm)	Concentração (g/L)
1300	0,2276	0,25
1700	0,2731	0,29
2100	0,3149	0,33
2500	0,3758	0,38
2900	0,4449	0,45

A partir dos resultados obtidos na Tabela 1, foi feito um gráfico da concentração de cobre obtida na eletrolixiviação em função do tempo, conforme a Figura 7.

Figura 7 – Gráfico da concentração de cobre em função do tempo



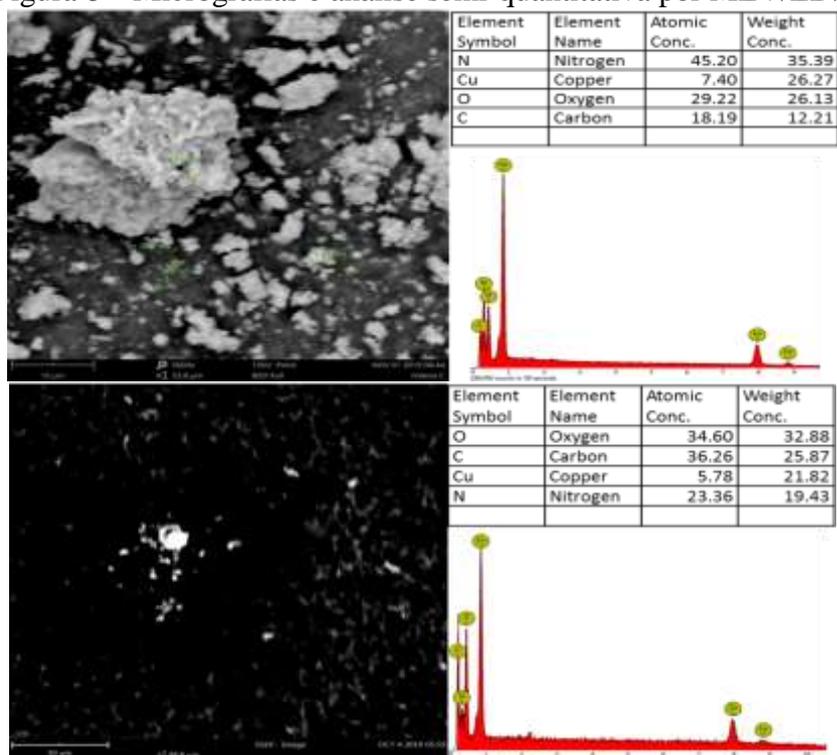
Com a equação da reta (Figura 7), onde “x” é o tempo de eletrolixiviação e “y” a concentração de cobre, pode-se estimar o tempo teórico de eletrolixiviação que pode-se chegar a uma concentração de 1 g/L de cobre presente na forma de sulfato tetraminocobre (II), assim isolando o “x” e adotando que para a formação de nanopartículas de cobre pela rota química é necessário a concentração de 1 g/L de cobre em solução, estima-se um tempo de 9.172 segundos de eletrolixiviação, ou seja, 2,5 horas teórica de eletrolixiviação para se obter a solução precursora de cobre. Este tempo teórico é estimado, uma vez que a massa do eletrodo de cobre muda conforme ocorre a eletrolixiviação.

O eletrodo de cobre foi pesado, antes e após o procedimento, onde m é igual a 21,52 g foi a massa encontrada antes do procedimento e 21,45 g foi a massa encontrada após o procedimento, assim há perda de massa durante o processo de eletrolixiviação, que corresponde a massa de cobre em solução.

Processo de redução química para a síntese de nanopartículas de cobre.

A solução final foi filtrada e analisada no equipamento MEV, conforme Figura 8.

Figura 8 – Micrografias e análise semi-quantitativa por MEV/EDS



O processo de síntese de nanopartículas de cobre através da redução química com ácido ascórbico foi realizado em duplicata e portanto duas varreduras de MEV/EDS foram realizadas, conforme apresentado na Figura 8.

Na primeira imagem de MEV/EDS da Figura 8 pode-se realizar as medidas de tamanhos médios de algumas partículas, que chegaram a variar de 378 nm a 1,54 μm , contendo residual do complexo de cobre, uma vez que o sólido obtido na síntese é pouco lavado para evitar a oxidação do cobre. Contudo não se identificou a presença de enxofre que indicaria fortemente a presença do complexo de sulfato de tetraminocobre (II), portanto pode ser um indício de formação de cobre metálico.

Já na segunda imagem de MEV/EDS da Figura 8 não foi possível fazer a medição do tamanho médio de partícula, uma vez que as mesmas eram muito pequenas e a resolução do MEV/EDS não permitia melhorar a imagem e assim identificar corretamente as margens da partícula. A única diferença entre as amostras da primeira imagem e da segunda, foi o tempo de reação antes da filtração. A primeira ficou 4 dias reagindo antes de se realizar a filtração e na segunda foi filtrada 30 minutos após a adição de ácido ascórbico.

Conclusões

Pode-se concluir que é possível a eletrolixiviação do cobre através do equipamento Potenciostato utilizando uma solução 50% hidróxido de amônio com pH 12, uma vez que se observou a presença de cobre na solução citada. Com o auxílio da curva de calibração obtida através do equipamento UV-Visível, determinou-se o tempo que a eletroxiviação deve durar ao menos 2,5 h para que se possa obter a concentração de cobre desejada para que se obter a solução precursora de nanopartícula de cobre.

Em rota química de síntese de nanopartículas utilizando a solução sintética semelhante a solução resultante do processo de eletrolixiviação e um agente redutor econômico como o ácido ascórbico, resultou-se em uma formação eminente de nanopartículas de cobre metálico. A partir das análises feitas no MEV/EDS é possível concluir que há influência no tempo de armazenagem nas soluções, após o gotejamento do agente redutor, na formação de

nanopartículas de cobre metálico, assim quanto mais tempo armazenado, mais aglomeração de partículas se tem.

As rotas são tecnicamente e economicamente viáveis, visando a eletrolixiviação a partir de uma placa de circuito impresso contendo cobre.

Referências Bibliográficas

1 Panizzon, T. Avaliação da geração de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEEs) em uma Universidade comunitária. 2014. 128 f. Dissertação (Pós Graduação) - Curso de Engenharia e Ciências Ambientais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

2 Gerbase, A. E.; Oliveira, C. R. de. Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a química. *Quím. Nova* [online]. 2012, vol.35, n.7, pp.1486-1492. ISSN 0100-4042. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000700035>.

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

4 Yamane, L. H.; MORAES, V. T. de.; Espinosa, D. C. R.; Tenorio, J. A. S. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management (Elmsford)*, v. 31, p. 2553-2558, 2011.

5 Brilhante, A. K. V. C. E.; Rocha, M. R; Pereira, H. S.; Rabelo Neta, M. T. de A.; Carmo, M. W. R. D. B. do. Identificação da logística reversa dos resíduos eletroeletrônicos (REE) na gestão de duas associações de materiais recicláveis no município de João Pessoa – PB. In: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 7., 2016, Campina Grande. VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Campina Grande: Ibeas – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, 2016. p. 1 - 10.

6 Siqueira, V. S.; Marques, D. H. F. Gestão e descarte de resíduos eletrônicos em Belo Horizonte: Algumas considerações. *Caminhos de Geografia, Uberlândia*, v. 13, n. 43, p.174-187, out. 2012. Trimestral.

7 Andrezza, R.; Camargo, F. A. de O; Antonioli, Z. I.; Quadro, M. S.; Barcelos, A. A. Biorremediação de áreas contaminadas com cobre. *SciELO: Revista de Ciências Agrárias, Lisboa*, v. 36, n. 2, p.127-136, abr. 2013.

8 Moraes, V. T. de; Espinosa, D. C. R.; Lucena, L. Gestão de resíduos eletroeletrônicos: uma abordagem prática para a sustentabilidade. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda, 2014.

9 Rossi-Bergmann, B. A nanotecnologia: da saúde para além do determinismo tecnológico. *Cienc. Cult.*, São Paulo, v. 60, n. 2, p. 54-57, 2008.

10 Silva, R. S.; Lebrão, S. M. G. ; Lebrão, G. W. ; Tenório, J. A. S.; Moraes, V. T. M. Recuperação de cobre metálico de REEE via hidrometalurgia. In: 74º Congresso da ABM, 2019, São Paulo. 74º Congresso da ABM - ABM WEEK 2019, 2019.

11 Kimling, J; Maier, M; Okenve, M; Kotaidis, V; Ballot, H; Plech, A. Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. *The Journal Of Physical Chemistry B*, [s.l.], v. 110, n. 32, p.15700-15707, ago. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp061667w>.

12 Fornaro, A.; Coichev, N. Ácido L-ascórbico: reações de complexação e de oxido-redução com alguns íons metálicos de transição. *Química Nova*, v. 21, n. 5, p. 642-650, set/out. 1998.

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