

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE COMO ALTERNATIVA PARA A RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS

Luana Nunes dos Santos¹; Viviane Tavares de Moraes²

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

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

Resumo

Os resíduos eletroeletrônicos (REEEs) podem ser compostos por equipamentos ou parte deles, que se tornaram obsoletos, pararam de funcionar ou ainda por apresentar defeitos durante a sua produção. As placas de circuito impresso (PCIs) são peças presentes em equipamentos eletroeletrônicos compostos por materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos. Para alguns destes metais já existem processos para recuperação, contudo estes processos baseiam-se em técnicas pirometalúrgicas que podem liberar substâncias tóxicas. A fim de minimizar os impactos ambientais propõe-se o beneficiamento das PCIs através de rota hidrometalúrgica para a obtenção de cobre em solução e, posteriormente a redução do cobre na forma de nanopartículas, dando assim valor agregado ao produto de cobre obtido a partir dos REEEs. Para tanto partiu-se de estudos de rota hidrometalúrgica de lixiviação de cobre para identificar as condições ideais de pH, agente redutor e agente precursor para a produção de nanopartículas de cobre, visando o aumento do valor agregado dos REEEs, viabilizando economicamente os processos de tratamento e reciclagem desses resíduos.

Introdução

Os Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEEs), também denominados lixos eletrônicos ou sucatas eletrônicas, segundo Tanskanen (2013), são dispositivos elétricos e eletrônicos descartados por seus proprietários por não estarem apropriados para a utilização, e, portanto, tornando-se obsoletos. Devido ao avanço tecnológico e à sua grande demanda, os Equipamentos Eletroeletrônicos (EEEs) possuem vida útil curta, o que gera grandes quantidades de lixo eletrônico (Kaya, 2016).

Segundo Kumar et al. (2017, apud Balde et al., 2015), a produção global de REEEs foi de 41,8 milhões de toneladas em 2014, sendo cerca de 5,9 quilogramas por habitante. Ademais, a estimativa da taxa de geração de lixo eletrônico possui um aumento de 3 a 5% por ano (Cucchiella et al., 2015), e somente 15% do lixo eletrônico global é completamente reciclado (Kumar et al., 2017, apud Heacock et al., 2015).

De acordo com Kaya (2016, apud Jiang et al., 2012), cerca de 3 a 5% dos REEEs são representados pelas placas de circuito impresso (PCI), essenciais em quase todos os produtos eletrônicos, compostas por metais, não metais e substâncias tóxicas. As PCIs possuem aproximadamente 1 a 3% de ferro e prata, 0,05% de ouro, 1 a 5% de níquel, 10 a 20% de solda, 0,01% de paládio e, o metal em maior quantidade, cobre, cerca de 30% (Kaya, 2016, apud Zhou e Qiu, 2010). Conforme Kaya (2016), 1 tonelada de PCIs pode ter entre 160 e 210 quilogramas de cobre, o que seria de 30 a 40 vezes a concentração de cobre extraído no minério nos Estados Unidos, mostrando a importância da reciclagem dos REEEs, ambientalmente e economicamente, já que as PCIs possuem concentrações maiores do que as encontradas em minérios naturais.

As opções mais indicadas e adequadas para o gerenciamento do lixo eletrônico são a máxima conservação de recursos, minimização, reuso de materiais e a reciclagem (Kaya, 2016). Existem algumas razões para a reciclagem dos REEEs, do ponto de vista econômico, ambiental e para a saúde pública. O lixo eletrônico é composto por 60 metais diferentes como cobre e prata (Kumar et al., 2017, apud Namias, 2013), metais com sua demanda global crescendo em

aplicações eletrônicas. Em relação às razões econômicas, Kumar et al. (2017, apud Balde et al., 2015) estimaram o valor de REEEs em 48 bilhões de euros, e, de acordo com Kumar et al. (2017, apud Golev et al., 2016), as placas de circuito impresso representam cerca de 40% do valor total dos REEEs. Kumar et al. (2017, apud Electronics TakeBack Coalition, 2014), mencionaram que, economicamente, a indústria de REEEs tem a capacidade de gerar empregos adicionais, ou seja, a cada 10.000 toneladas de material descartado, 296 empregos são gerados através da reutilização de computadores. Um exemplo seria em Guiyu, na China, em que 100.000 pessoas foram empregadas como recicladores de lixo eletrônico (Kumar et al., 2017, apud Heacock et al., 2015).

Em relação às razões ambientais, a indústria de reciclagem é responsável por manter os resíduos perigosos fora de aterro, o que reduz os riscos e contribui para a proteção ambiental (Kumar et al., 2017).

É evidente a necessidade da reciclagem do lixo eletrônico, uma vez que, segundo Kumar et al. (2017, apud Electronics TakeBack Coalition, 2014), para produzir um computador com monitor são necessárias 1,5 toneladas de água, 22 quilogramas de produtos químicos e 240 quilogramas de combustíveis fósseis. Outro benefício de reciclagem de metais de REEEs é a economia de energia comparado a produções de novos metais (Kumar et al., 2017, apud Cui e Forssberg, 2003).

Em relação às razões para a saúde pública, Kumar et al. (2017, apud Balde et al., 2015) constataram que o lixo eletrônico pode causar problemas no desenvolvimento mental, danos hepáticos e renais e causar danos aos pulmões, Kumar et al. (2017, apud Brigden et al., 2005).

Segundo Kaya (2016), os REEEs são uma das maiores fontes de metais tóxicos e não são manuseados da devida maneira. Dessa forma, com o intuito de reduzir o impacto ambiental e alcançar a maior recuperação desses metais, deve ser realizada a reciclagem dos mesmos, uma vez que resultaria em uma maior eficiência energética e reduziria a demanda por mineração de matérias-primas.

O processo de reciclagem, de acordo com Tanskanen (2013), pode ser dividido em três etapas. A primeira etapa envolve a coleta dos produtos obsoletos. Já na segunda etapa, há o pré-tratamento do lixo eletrônico. Nessa etapa, ocorre a classificação dos dispositivos eletrônicos e aparelhos elétricos, a separação dos diferentes materiais para a reciclagem final e para a recuperação do valor dos materiais e seu refino. A separação pode ser executada por processamentos físicos, mecânicos e químicos. A última etapa é a volta ao mercado dos materiais reciclados.

Para a recuperação de REEEs, são necessários processos de separação, como processos físicos, mecânicos, químicos. De acordo com Kaya (2016), o processo físico engloba a trituração e pulverização a seco, com separação eletrostática de alta tensão para a obtenção de pó de metal, constituído por cobre, chumbo, zinco, alumínio, estanho, ouro, prata, entre outros. Este processo possui baixo custo operacional e de capital, por outro lado, há de 10 a 35% de perda de metal pela baixa liberação do mesmo. Já o processo mecânico inclui a separação magnética, que consiste na separação de partículas metálicas magnéticas (ferro, níquel, aço) e de partículas não magnéticas (cobre), conforme Kaya (2016, apud Veit et al., 2005).

A reciclagem química de REEEs se baseia na decomposição de polímeros residuais em seus monômeros, separando materiais orgânicos e metálicos (Kaya, 2016). Há algumas técnicas de reciclagem química, como a pirólise, despolimerização utilizando fluidos supercríticos, processos de degradação hidrogenolítica e gaseificação (Kaya, 2016, apud Guo et al., 2009). O processo de pirólise, segundo Kaya (2016) implica na destilação destrutiva de resina de diversos tipos de polímeros para obter metais de alta pureza.

Os processos metalúrgicos são utilizados para a recuperação dos metais após as separações. Há rotas pirometalúrgicas, em que os metais são fundidos pela ação do calor, e há rotas hidrometalúrgicas, em que os metais são lixiviados por um líquido (Kaya, 2016).

A rota pirometalúrgica é o método tradicional há três décadas para a recuperação de metais em REEEs, de alto custo e energia, e incineração e fundição de cobre (Kaya, 2016).

Neste tratamento, qualquer forma de sucata é aceita, podendo ser utilizada como parte das matérias primas para recuperação de metais como cobre em conjunto com ouro e prata (Kaya, 2016, apud Sum, 1991). Na fundição e refinaria de metal integrada da Umicore, há a recuperação de metais preciosos juntamente com cobre em forma de lingotes de cobre. Essa recuperação ocorre a partir de lixo eletrônico tratado em fornalha, seguido da recuperação do cobre pela lixiviação e eletroextração de cobre e, por fim, os metais preciosos são recuperados pelo resíduo de cobre lixiviado em refinaria de metais preciosos (Kaya, 2016, apud Hagelüken, 2006).

A rota hidrometalúrgica é muito utilizada para a recuperação de metais ferrosos, e, por ser de baixo custo, é lucrativa. Além disso, há menos riscos ambientais do que no pirometalúrgico e também há maior facilidade de controle da reação. Neste processo, há uma cinética de lixiviação lenta, porém, utilizando a eletro-oxidação pode-se recuperar metais valiosos sem perda (Kaya, 2016). Esta rota tem como principal foco a recuperação de cobre (Kaya, 2016), metal com baixo custo em comparação a outros nanomateriais metálicos como prata e ouro (Khan et al., 2015, apud Anzlovar et al., 2007), e muito importante devido às suas altas condutividades elétricas e térmicas (Khodashenas e Ghorbani, 2014, apud Konieczny e Rdzawski, 2012).

A nanotecnologia é qualquer tecnologia em que há o controle e a reestruturação da matéria em escala nanométrica, cuja partícula tem raio entre 1 e 100 nanômetros, e geralmente, possui de 10 a 10^5 átomos agregados, o intuito é criar materiais com novas propriedades e funções que podem trazer benefícios à sociedade (Sanchez e Sobolev, 2010, apud Escritório Executivo do Presidente dos Estados Unidos, 2007). A nanotecnologia possui duas abordagens: Top-down (“de cima para baixo”), em que ocorre a diminuição de estruturas para a escala nanométrica permanecendo com as mesmas propriedades, e, Bottom-up (“de baixo para cima”), também conhecida como fabricação molecular ou nanotecnologia molecular, em que são preparados materiais a partir de átomos através de processos de automontagem ou montagem (Sanchez e Sobolev, 2010, apud Drexler et al., 1991). A abordagem Bottom-up, métodos químicos e biológicos, se tornou mais popular que o Top-down, métodos físicos, por permitir o controle do tamanho e da forma das nanopartículas (Gawande et al., 2016; Bhushan, 2017).

Em razão de suas aplicações potenciais, a síntese de nanopartículas de cobre tem ganhado destaque nas últimas décadas, pelo fato de as nanopartículas de cobre apresentarem propriedades antifúngicas, antibacterianas, antimicrobianas, condutividade térmica, elétrica, catalítica, óptica e mecânica. Além disso, são de baixo custo e existem diversas formas de prepará-las (Sastry et al., 2013).

Nanopartículas de cobre são sintetizadas a partir de métodos físicos (metodologia Top-down), químicos e biológicos (metodologia Bottom-up). Descarga de fio pulsado, ablação por laser e fresagem mecânica são exemplos de métodos físicos. Como exemplos de métodos químicos há o método de decomposição térmica, a redução química, a microemulsão e a eletroquímica. Por fim, a utilização de microrganismos, plantas e seus extratos e enzimas são exemplos de métodos biológicos. Devido à sua alta taxa de oxidação, somente alguns métodos para a sua produção são capazes de produzir nanopartículas de cobre estáveis, podendo ser produzidas em atmosfera inerte com a utilização de gás nitrogênio e argônio para purgar o vaso de reação (Khodashenas e Ghorbani, 2014).

Para a síntese de nanopartículas de cobre, fatores como concentração do precursor, do surfactante e a temperatura influenciam no crescimento e morfologia das partículas (Khodashenas e Ghorbani, 2014 apud Cheng et al., 2006). No método de redução química, os sais de cobre (II) podem ser reduzidos por diversos agentes redutores que auxiliam no controle do tamanho e da morfologia das nanopartículas. Alguns exemplos de agentes redutores são: ácido ascórbico, hidrato de hidrazina e borohidreto de sódio (Khodashenas e Ghorbani, 2014).

O método de microemulsão é o método químico para a síntese de nanopartículas em que, com o auxílio de um surfactante, dois líquidos imiscíveis ficam com uma dispersão

termodinamicamente estável (Khodashenas e Ghorbani, 2014, apud Chen et al., 2006, apud Kapoor et al., 2002, apud Jackelen et al., 1999). É o mais comum, porém, é necessário o uso de uma grande concentração de surfactante e é caro (Din e Rehan, 2016, apud El-Nour et al., 2010).

No método de decomposição térmica, ocorrem as reações químicas em um local com pressão e temperatura controlada, em que o solvente alcança uma temperatura superior ao seu ponto de ebulição (Khodashenas e Ghorbani, 2014). É importante destacar que se o solvente for a água, o processo é chamado de hidrotérmico (Khodashenas e Ghorbani, 2014, apud Yu e Jpn., 2001, apud Rajamathi e Seshadari, 2002).

No método eletroquímico é utilizada a eletricidade como força controladora. A síntese eletroquímica decorre da passagem de corrente elétrica entre dois eletrodos, estes separados por um eletrólito, e, assim, a síntese acontece em sua área de interação (Khodashenas e Ghorbani, 2014). Para a produção de nanopartículas de cobre, é usada uma solução eletrolítica de ácido sulfúrico e sal de cobre (Khodashenas e Ghorbani, 2014, apud Assim et al., 2012).

O processo de ablação por laser, segundo Khodaneshas e Ghorbani (2014), acontece em uma câmara sob vácuo com alguns gases inertes presentes, e, para a prevenção da oxidação, conforme Khodashenas e Ghorbani (2014, apud Amendola e Meneghetti, 2016, apud Suryanarayana, 2001), neste método, as nanopartículas são geradas em forma coloidal.

A fresagem mecânica realiza modificações no tamanho do material. Este método é fácil de operar, possui baixo custo de produção, porém é demorado. Já o método de descarga de fio pulsado é apropriado para metais que possuem alta condutividade elétrica, de acordo com Khodashenas e Ghorbani (2014, apud Asim, 2012, apud Jiang e Yatsui, 1998), uma vez que possui uma maior facilidade de serem transformados em fios finos, porém, esse método não é muito utilizado por ser de alto custo.

Pesquisadores (Khodashenas e Ghorbani, 2014, apud Bansal et al., 2005, apud Varshney et al., 2012) têm preferência pelo método biológico para a síntese de nanopartículas de cobre por ser um método com maior facilidade de controle de tamanho das nanopartículas em comparação com outros métodos.

Como alternativa para a realização da síntese de nanopartículas de cobre, há a síntese verde, que é economicamente viável, podendo ser utilizada em larga escala, além de ser ecológica, por não utilizar substâncias químicas nocivas no processo de fabricação (Rafique et al., 2017). Essa síntese possui três etapas essenciais que devem ser aplicadas: a seleção de solvente, seleção de um agente redutor, que seja ecológico, e agente de cobertura para revestir as nanopartículas sintetizadas, como ligantes naturais e polímeros (Rafique et al., 2017, apud Shankar et al., 2004, apud Singh et al., 2011).

As nanopartículas de cobre são altamente oxidantes, com problemas de resistência à oxidação e agregação. Porém, esses problemas podem ser resolvidos utilizando alguns agentes de cobertura. Apesar disso, o cobre continua sendo um grande candidato a ser recuperado pela reciclagem de REEs pela sua disponibilidade e por ser economicamente viável (Rafique et al., 2017).

Existem também várias formas para a caracterização físico-química das nanopartículas de cobre, como a difração de raios-X (DRX), espectroscopia UV-Vis, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção atômica (EAA), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), sendo todas anteriores descritas por Rafique et al. (2017). A espectroscopia Raman, que também caracteriza as nanopartículas foi retratada por Santana et al. (2006).

A difração de raios-X estabelece os parâmetros de rede das nanopartículas, bem como a estrutura de cristal (Rafique et al., 2017). A microscopia eletrônica de varredura e a microscopia eletrônica de transmissão definem a morfologia e as estruturas de materiais em escala nanométrica, e a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (Rafique et al., 2017). A espectroscopia de absorção atômica determina a quantidade de cobre em um nano material, sendo possivelmente o método mais popular (Gawande et al., 2016, apud Tsoncheva

et al., 2013). A espectroscopia UV-Vis confirma a síntese das nanopartículas (Rafique et al., 2017, apud Ingale e Chaudhari, 2013), com faixas de picos de absorvância específicos, dependendo do tamanho das nanopartículas, para nanopartículas de cada metal. Um exemplo de faixa de absorvância é a das nanopartículas de cobre, que varia de 550 nanômetros a 600 nanômetros (Rafique et al., 2017, apud Dhas et al., 1998). A caracterização por FTIR é utilizada para determinar os grupos funcionais que possam estar relacionados às nanopartículas, neste caso, nanopartículas de cobre (Rafique et al., 2017). A espectroscopia Raman possibilita o reconhecimento e a quantificação das espécies químicas (Santana et al., 2006). Além disso, existe um efeito que promove a utilização da espectroscopia de uma maneira mais ampla, o efeito Raman intensificado pela superfície (SERS), em que moléculas são absorvidas em uma superfície com nanopartículas metálicas (Santana et al., 2006, apud Faria e Temperini, 1999, apud Campion e Kamphampati, 1998).

As nanopartículas de cobre possuem aplicações em eletrônica, medicina, nano fluidos, fabricação de lubrificantes, entre outros (Din e Rehan, 2017, apud Glavee et al., 1993 apud Liz-Marzán e Tourino, 1996, apud Yu et al., 1997, apud Jana et al., 200, apud Patel et al., 2005). Por serem agentes antimicrobianos, as nanopartículas de cobre são utilizadas como desinfetante para águas residuais (Din e Rehan, 2017, apud Ruparelia et al., 2008). As nanopartículas de cobre também podem ser aplicadas como agente de triagem para hemoglobinopatia, visto que os aglomerados precipitam com o mutante de hemoglobina humana (Din e Rehan, 2017). Outra aplicação das nanopartículas é a utilização como catalisadores (Din e Rehan, 2017). Vale ressaltar que quanto menor for o tamanho da nanopartícula, maior será a sua atividade catalítica, porém podem formar mais aglomerados por serem menores (Din e Rehan, 2017).

Notou-se também que as nanopartículas sintetizadas através de extrato vegetal são protegidas por propriedades medicinais do extrato, podendo ser usados como parte de medicação, aplicação de cosmético e direcionamento de medicamentos (Rafique et al., 2017, apud Mallikarjuna, 2011). Além disso, as nanopartículas de cobre também possuem aplicações em curativos, possuem propriedades biocidas (Rafique et al., 2017, apud Borkow e Gabbay, 2009, apud Rubilar et al., 2013), e, devido às suas propriedades físicas, podem ser utilizados em antibióticos. Também são utilizadas como agente bactericida com o intuito de revestir equipamentos de hospital, como materiais antimicrobianos (Rafique et al., 2017, apud Wang et al., 2002, apud Guduru et al., 2007) e sistemas de transferência de calor (Rafique et al., 2017, apud Li e Peterson, 2006), e, pela sua grande razão entre superfície e volume, as nanopartículas de cobre são altamente reativas, facilitando a interação com a membrana microbiana, sendo esse um dos motivos para a escolha da nanopartícula de cobre do que outras nanopartículas (Rafique et al., 2017, apud Narayanan e El-Sayed, 2004).

As nanopartículas de prata, ouro e platina têm sido substituídas pelas nanopartículas de cobre em diversas áreas como aplicações de microeletrônica e materiais condutores térmicos (Rafique et al., 2017, apud Eastman et al., 2001, apud Lu et al., 2001). Há a preferência das nanopartículas de cobre ao invés das nanopartículas de prata por ter um custo menor, pela estabilidade físico-química e pela facilidade de ser misturado com polímeros (Din e Rehan, 2017, apud Mallik et al., 2001). Dois grupos de pesquisadores (Rafique et al., 2017, apud Cioffi et al., 2005, apud Yoon et al., 2007) provaram que as propriedades antibacterianas das nanopartículas de cobre são superiores as nanopartículas de prata. Isso foi comprovado utilizando cepas bacterianas únicas de *Bacillus subtilis* e *Escherichia coli*.

A morfologia, o tamanho das nanopartículas, a estabilidade e propriedades são parâmetros fundamentais para as suas aplicações (Rafique et al., 2017). Verificou-se que há influência do tamanho da partícula na liberação do medicamento, já que no armazenamento e transporte de nanopartículas, as partículas menores tendem a agregar, logo, neste caso, para uma maior eficiência na liberação de medicamento, nanopartículas com tamanho maior sejam preferíveis (Rafique et al., 2017, apud Cai et al., 1993, apud Panyam, 2003).

A morfologia e o tamanho das nanopartículas de cobre são altamente afetados pela concentração de sal precursor, agente redutor, surfactantes e pelo pH (Din e Rehan, 2017). As

condições para a síntese de nanopartículas são caracterizadas por uma faixa grande de valores de pH, já que existem alguns relatos de síntese de pH alto, mesmo que ocorra uma formação maior de óxido ou hidróxido de cobre (Din e Rehan, 2017). Ademais, as nanopartículas são sintetizadas e estabilizadas com a alta concentração de surfactantes (Din e Rehan, 2017). Altas concentrações de agente redutor podem reduzir o tamanho das nanopartículas, com a concentração do precursor mantida. Din e Rehan (2017, apud Soomro et. al., 2013) informaram que com o aumento da concentração do agente redutor há a diminuição da monodispersidade e o aumento do número de nanopartículas.

A recuperação do cobre de REEes é uma tendência de mercado, visto que é o metal mais encontrado no lixo eletrônico. As nanopartículas de cobre ganharam grande destaque na nanotecnologia, pelas suas propriedades e vastas aplicações, além de possuir diversas maneiras de produzi-las, com métodos físicos, químicos e biológicos, e por muitos métodos serem economicamente viáveis e ecológicos. Portanto, a produção de nanopartículas de cobre é uma alternativa para a recuperação deste metal no lixo eletrônico.

Materiais e Métodos

Os processos de síntese de nanopartículas de cobre podem ser divididos em biológicos, físicos, químicos, e, como alternativa a síntese verde também será retratada. Dessa forma, cada processo foi estudado com base em experimentos já realizado por diversos autores, como Varshney et al. (2010), Tokoy et al. (2013), Khan et al.(2016) e Suresh et al. (2013), para que seja possível encontrar as melhores condições de síntese, utilizando processos de caracterização das nanopartículas de cobre.

Processo Biológico

O processo biológico, executado por Varshney et al. (2010), utilizado para a síntese de nanopartículas de cobre, utilizou a cepa bacteriana não patogênica *Pseudomonas stutzeri* isolada do solo, esta cepa foi obtida a partir do solo em torno do emissário de esgoto localizado na indústria de pequena escala de galvanoplastia, sendo utilizado o método de diluição em ágar em placas em série. Neste procedimento, houve a transferência de $1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ do inóculo para um meio de $50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ contendo, em frascos de Erlenmeyer, 5 g.L^{-1} de peptona, 3 g.L^{-1} de extrato de carne, 5 g.L^{-1} de cloreto de sódio, 15 g.L^{-1} de ágar, com o pH 7,2. Houve colhimento, por centrifugação, das células cultivadas a 37°C por 24 horas. As células foram ressuspensas e centrifugadas por três vezes e em água deionizada. Na síntese, pesou-se 0,1 g de biomassa e adicionou-se em frascos cônicos de 250 mL que continham 100 mL de sulfato de cobre aquoso 1 mol.L^{-1} . Após isso, os frascos foram incubados em um agitador incubador a 150 rpm e em temperatura ambiente. Para a biorredução do cobre em solução aquosa, ocorreu a monitoração de 0,2 mL de alíquotas da suspensão, diluindo-as em 2 mL de água deionizada.

Esse método foi caracterizado por HRTEM e o tamanho do cristalito foi calculado pela fórmula de Scherrer.

Processo Físico

Para o processo físico de obtenção de nanopartículas de cobre, efetuado por Tokoy et al. (2013), utilizou-se o método de descarga de fio pulsado, preparando um fio de cobre de 0,3 mm de diâmetro e 25 mm de comprimento e colocando-o entre os eletrodos e preenchendo a câmara com água deionizada. Vale ressaltar que a energia de vaporização do fio utilizado foi de aproximadamente 97 J. Após isso, o fio foi aquecido de forma rápida por uma grande corrente pulsada, e a energia carregada de um capacitor teve uma mudança de 80 J para 540 J. Ademais, o K, que seria a razão entre a energia carregada de um capacitor e energia de vaporização do fio, foi variado entre 0,8 e 5,5. As nanopartículas de cobre, enfim, foram dispersas em água deionizada.

As caracterizações foram realizadas por DRX e MEV para o processo físico em questão.

Processo Químico

O processo químico de síntese de nanopartículas de cobre, realizado por Khan et al. (2016), utilizou o amido como agente de capeamento, o sulfato de cobre penta-hidratado como sal precursor, o ácido ascórbico como agente redutor e hidróxido de sódio como meio alcalino.

Inicialmente, uma solução de sulfato de cobre penta-hidratado $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foi adicionada em uma solução de 120 mL de amido com uma agitação vigorosa por 30 minutos. Também foi adicionado nesta solução 50 mL de solução de ácido ascórbico $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ com agitação rápida e contínua. Após esta etapa do procedimento, foi adicionada de forma lenta 30 mL de hidróxido de sódio 1 mol.L^{-1} na solução da síntese com uma agitação constante e aquecimento por 2 horas de 80°C . Concluída a reação, a solução foi retirada do aquecimento e foi deixada para assentar ao longo da noite, tirando a solução sobrenadante com cuidado, separando o precipitado por filtração e realizando uma lavagem com água deionizada e etanol por 3 vezes para retirar o excesso das ligações de amido com as nanopartículas. Ao final do procedimento, a solução obtida, que foi seca a temperatura ambiente, foi armazenada em frascos de vidro para as análises posteriores.

Sua caracterização físico-química foi realizada por análises por DRX, MEV e EDX. O DRX foi utilizado para determinar as estruturas do cristal e o tamanho das nanopartículas. As análises por MEV e EDX foram feitas para verificar a morfologia e a composição química da síntese. Em relação ao EDX, foi preparada uma amostra, com uma tensão de aceleração 20,0 kV.

Síntese Verde

O procedimento para a obtenção de nanopartículas de cobre a partir de síntese verde, efetuado por Suresh et. al. (2013), utilizou o método de redução química e quatro sais de precursores, o acetato de cobre, cloreto de cobre, sulfato de cobre e nitrato de cobre. Também foram utilizados o ácido ascórbico como agente antioxidante, o amido de batata como estabilizador, hidrato de hidrazina (HH) como agente redutor e NaOH como catalisador e para ajustar o pH para 12.

No preparo da síntese de nanopartículas de cobre, foi preparada uma solução de acetato de cobre separadamente. A solução de ácido ascórbico foi dissolvida em água ultrapura e esta solução e o amido de batata foram adicionados na solução de acetato de cobre sob agitação rápida. Nesta última solução foram adicionadas soluções de HH e NaOH sob agitação. A agitação foi feita por 1 hora até a reação ser concluída, e após a mesma estar completa, o precipitado formado foi filtrado, lavado duas vezes com metanol e seco, obtendo assim o pó de cobre. Este procedimento foi feito da mesma forma com os outros sais precursores.

E assim, com as nanopartículas de cobre sintetizadas, analisou-se no DRX padrão as estruturas cristalinas, foi analisado o espectro FTIR pelo espectrofotômetro FTIR, onde algumas amostras foram moídas com KBr para a realização dessa análise. A análise dos grupos funcionais com diferentes concentrações de estabilizador e agente redutor também foi feita pelo espectrofotômetro FTIR.

A síntese verde foi monitorada pelo espectrofotômetro UV-Vis para obter o pico de absorção do cobre, caracterizado por MEV.

Por EDX, foi feita uma análise com o nitrato de cobre como sal precursor e amido de batata como estabilizador para a caracterização das nanopartículas a fim de comprovar a sua presença. Para a análise no MET também foi utilizado como sal precursor e estabilizador, respectivamente, o nitrato de cobre e amido de batata.

A última análise realizada foi feita preparando quatro tipos de substrato SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*), utilizando as nanopartículas de cobre sintetizadas e os quatro

sais precursores, colocando as nanopartículas em uma lâmina de vidro. Então, solução de Rodamina 6G (R6G) de 10^{-5}mol.L^{-1} no etanol foi utilizada como analito teste, colocando algumas gotas do analito no substrato SERS seco. Após alguns minutos, houve a absorção das moléculas de R6G sobre nanopartículas metálicas do substrato SERS para serem observadas no espectrofotômetro micro-Raman.

Resultados e Discussão

A partir do estudo teórico e comparativo das rotas de obtenção de nanopartículas de cobre pode-se obter os resultados a seguir.

Processo Biológico

Como resultado do procedimento de obtenção de nanopartículas de cobre a partir do processo biológico, obteve-se o tamanho do cristalito de 11 nm, com forma esférica.

Esta técnica é simples e ecológica, pois não utiliza produtos tóxicos, além de ser econômico (Varshney et al., 2010), porém ainda existem limitações para a síntese biológica nas indústrias e, em comparação com nanopartículas de processos químicos, alguns podem ser mais polidispersos (Iravani, 2014).

Processo Físico

A caracterização das nanopartículas por DRX indicou a presença de Cu, Cu_2O e CuO . Também foi realizado o MEV com identificação do diâmetro de 32 nm a 48 nm.

O método se mostrou eficiente uma vez que o cobre, por ter uma alta condutividade elétrica, possui uma maior facilidade de ser transformado em fios finos, porém, é um método de alto custo, logo, não é muito utilizado (Khodashenas e Ghorbani (2014, apud Asim, 2012, apud Jiang e Yatsui, 1998).

Processo Químico

A partir da etapa em que se adiciona lentamente o hidróxido de sódio na solução de síntese, notou-se que a solução foi de amarelo para ocre. O resultado da caracterização pelo DRX padrão mostrou que há uma mistura de cobre metálico e Cu_2O nas nanopartículas.

Vale ressaltar que o DRX evidencia a existência de duas fases cristalinas, cobre metálico e Cu_2O , e isso ocorre devido a estabilidade limitada de Cu, que passa por decomposição, formando Cu_2O por oxidação, também confirmada por EDX.

Como as nanopartículas estabilizadas podem formar aglomerações, as mesmas foram encapsuladas entre si pelo agente estabilizador e foram redispersas. Portanto, este método demonstra ser adequado para síntese de nanopartículas de Cu e Cu_2O em larga escala, além de ser um método simples e de baixo custo.

Síntese Verde

Nas análises por DRX padrão foi obtido como resultado estruturas de cristais de Cu

Ademais, utilizando diferentes concentrações de sais de cobre, observou-se que, com o seu aumento, não houve um aumento significativo das nanopartículas. O oposto ocorreu com o amido de batata como estabilizador, em que foi observado um tamanho reduzido das nanopartículas com o aumento de sua concentração.

Com o espectro FTIR foi possível identificar o grupo funcional O-H, provavelmente presente pelas moléculas de água absorvidas na superfície das nanopartículas e pela presença de hidróxido de cobre.

Já por MEV, obteve-se nanopartículas de cobre sintetizadas com o tamanho das partículas, com distribuição monodispersas, em torno de 20 nm, utilizando o acetato de cobre,

o cloreto de cobre, o sulfato de cobre e o nitrato de cobre, sendo todas estabilizadas por amido de batata. O tamanho de 20 nm foi confirmado por MET.

A Tabela 1 possui os parâmetros utilizados e os resultados do processo químico e de síntese verde.

Tabela 1 – Parâmetros e resultados do processo químico e de síntese verde.

	Processo Químico	Síntese Verde
Agente Precursor	Sulfato de cobre penta-hidratado	Acetato de cobre Cloreto de cobre Sulfato de cobre Nitrato de cobre
Agente Redutor	Ácido ascórbico	Hidrato de hidrazina
Temperatura (°C)	80	Ambiente
pH	Básico	Básico (12)
Meio Reacional	Alcalino (Hidróxido de sódio)	Alcalino (Hidróxido de sódio)
Técnica de Caracterização	DRX MEV EDX	DRX Espectrofotômetro FTIR Espectrofotômetro UV-Vis MEV EDX MET Espectrofotômetro Micro-Raman
Tamanho de Nanopartícula (nm)	Cu – 28,73 CuO ₂ – 25,19	20
Composição Química	Cu O C	Cu grupo funcional O-H grupo funcional C-O grupo funcional C=O

O método se mostrou simples e eficiente para realizar a síntese verde de nanopartículas de cobre em temperatura ambiente sem utilizar químicos nocivos.

Conclusões

A partir do estudo comparativo das técnicas de síntese de nanopartículas de cobre foi possível identificar as condições de síntese, técnicas de caracterização, processos de obtenção de NPs de cobre oriundo de REEes a fim de agregar valor aos materiais recuperados e viabilizar economicamente a rota de reciclagem dos REEes.

A síntese verde, que é uma derivação da rota química, propicia melhores condições de manipulação de reagentes em termos de segurança e toxicidade.

O melhor método para estabilização das partículas de cobre na forma de nanopartículas ocorre pela presença de agente encapsulante.

Agradecimentos

Ao Instituto Mauá de Tecnologia

Processo nº 2018/07461-7, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)

Referências Bibliográficas

BHUSHAN, Bharat (2017). *Springer Handbook of Nanotechnology*. 3rd edition. Columbus, Springer.

- Cucchiella, Federica; D'Adamo, Idiano; Lenny Koh, S.C.; Rosa, Paolo (2015). *Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51(), 263–272. doi:10.1016/j.rser.2015.06.010.
- Din, M. I., & Rehan, R. (2016). *Synthesis, Characterization, and Applications of Copper Nanoparticles. Analytical Letters*, 50(1), 50–62. doi:10.1080/00032719.2016.1172081.
- Gawande, M. B., Goswami, A., Felpin, F.-X., Asefa, T., Huang, X., Silva, R., ... Varma, R. S. (2016). *Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. Chemical Reviews*, 116(6), 3722–3811. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00482.
- Iravani, S. (2014). *Bacteria in Nanoparticle Synthesis: Current Status and Future Prospects. International Scholarly Research Notices*, 2014, 1–18. doi:10.1155/2014/359316.
- Kaya, M. (2016). *Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. Waste Management*, 57, 64–90. doi:10.1016/j.wasman.2016.08.004.
- Khan, A., Rashid, A., Younas, R., & Chong, R. (2015). *A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles. International Nano Letters*, 6(1), 21–26. doi:10.1007/s40089-015-0163-6.
- Khodashenas, B., & Ghorbani, H. R. (2014). *Synthesis of copper nanoparticles: An overview of the various methods. Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(7), 1105–1109. doi:10.1007/s11814-014-0127-y.
- Kumar, A., Holuszko, M., & Espinosa, D. C. R. (2017). *E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. Resources, Conservation and Recycling*, 122, 32–42. doi:10.1016/j.resconrec.2017.01.018.
- Rafique, M., Shaikh, A. J., Rasheed, R., Tahir, M. B., Bakhat, H. F., Rafique, M. S., & Rabbani, F. (2017). *A Review on Synthesis, Characterization and Applications of Copper Nanoparticles Using Green Method. Nano*, 12(04), 1750043. doi:10.1142/s1793292017500436.
- Sanchez, F., & Sobolev, K. (2010). *Nanotechnology in concrete – A review. Construction and Building Materials*, 24(11), 2060–2071. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014.
- Santana, H. de, Zaia, D. A. M., Corio, P., El Haber, F., & Louarn, G. (2006). *Preparação e caracterização de substratos SERS ativos: um estudo da adsorção do cristal violeta sobre nanopartículas de prata. Química Nova*, 29(2), 194–199. doi:10.1590/s0100-40422006000200003.
- Sastry, A. B. S., Karthik Aamanchi, R. B., Sree Rama Linga Prasad, C., & Murty, B. S. (2013). *Large-scale green synthesis of Cu nanoparticles. Environmental Chemistry Letters*, 11(2), 183–187. doi:10.1007/s10311-012-0395-x.
- Suresh, Y., Annapurna, S., Bhikshamaiah, G., & Singh, A. K. (2013). *Characterization of green synthesized copper nanoparticles: A novel approach. International Conference on Advanced Nanomaterials & Emerging Engineering Technologies*.
- Tanskanen, P. (2013). *Management and recycling of electronic waste. Acta Materialia*, 61(3), 1001–1011. doi:10.1016/j.actamat.2012.11.005.
- Tokoi, Y., Nagasawa, S., Suematsu, H., Cho, H. B., Nakayama, T., & Niihara, K. (2013). *Preparation of Copper Nanoparticles by Pulsed Wire Discharge in Water. Materials Science Forum*, 761, 121–124. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.761.121
- Varshney, R., Bhadauria, S., Gaur, M. S., & Pasricha, R. (2010). *Characterization of copper nanoparticles synthesized by a novel microbiological method. JOM*, 62(12), 102–104. doi:10.1007/s11837-010-0171-y.