



SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE PARA APLICAÇÃO NO PROCESSO OXIDATIVO FOTO-FENTON PARA A DEGRADAÇÃO DE SURFACTANTES UTILIZADOS NA FLOTAÇÃO PARA BENEFICIAMENTO DE MINÉRIOS

ALVES, I.F.B.*¹, MARTINS, T.A.G.², BALTAZAR, M.DOS P.G.³, DE MORAES, V.T.⁴,
ESPINOSA, D.C.R.⁵, TENÓRIO, J.A.S.⁶

^{1,2,3,5,6}Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Engenharia Química-Escola Politécnica, LAREX-Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração.

*e-mail: isabela_falconi@usp.br

⁴Instituto Mauá de Tecnologia, Ciência e Engenharia de Materiais.

³Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), FAHZ-Fundação Antônio Helena Zerrenner.

RESUMO

Nanomateriais possuem uma razão de área superficial por massa maior que os materiais comuns (alta razão superfície-volume), tornando-os mais reativos em relação aos materiais convencionais. Assim, podem ser utilizados como catalisadores em reações fotoquímicas. A água utilizada nos processos de beneficiamento de minérios pode acumular espécies surfactantes a serem degradadas de forma incompleta, impedindo a água de ser reutilizada no processo. Os processos foto-Fenton são utilizados para degradação de substâncias orgânicas podendo tratar as águas contaminadas com surfactantes. Este trabalho visou a síntese de nanopartículas de cobre (CuNPs) para verificar, em estudos futuros, se elas são efetivas no processo foto-Fenton modificado para degradação dos surfactantes etermonoaminas utilizados na flotação de ferro. Sendo que preliminarmente, foi testado se o foto-Fenton clássico é efetivo. As CuNPs foram sintetizadas e caracterizadas por Uv-Vis e DRX. Enquanto a reação foto-Fenton clássica foi utilizada para degradar 180 mg/L de etermonoamina. O foto-Fenton degradou 47% do TOC da solução de eteramina A partir disso, espera-se que as nanopartículas sintetizadas sejam efetivas na degradação do foto-Fenton modificado.

PALAVRAS-CHAVE: Nanopartículas de Cobre, Foto-Fenton, Reuso de água, Beneficiamento de Minérios, Surfactantes.

ABSTRACT

Nanomaterials have a higher surface area ratio by mass than the common materials (high surface-volume ratio), making them more reactive compared to conventional materials. In this way, they can be used as catalysts in photochemical reactions. Water used in ore beneficiation processes can accumulate surfactant species degraded incompletely, that prevent water from being reused in the process. Photo-Fenton processes are used for the degradation of organic substances and can treat water contaminated with surfactants. This work aimed at the synthesis of copper nanoparticles (CuNPs) to verify, in future studies, whether they are can be applied in modified photo-Fenton process for degradation of ethermonoamine surfactants used in iron flotation. Preliminarily, it was tested if the classic photo-Fenton is effective for degradation. CuNPs were synthesized and characterized by UV-Vis and XRD. While the classic photo-Fenton reaction was used to degrade 180 mg / L of etermonoamine. The results showed that photo-Fenton degraded 47% of the eteramine solution TOC. From this, it is expected that the synthesized nanoparticles will be effective in degrading the modified photo-Fenton.

KEYWORDS: Copper nanoparticles, photo-Fenton, Water reuse, Ore processing, Surfactants.

1. INTRODUÇÃO

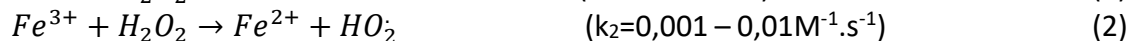
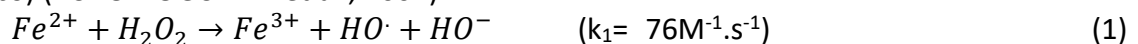
Nos processos de beneficiamento de ferro a reutilização da água ganha importância não somente ambiental, mas também para economia de processo. (LUZ, LINS, FRANÇA; 2010). Nos anos de 2015, foi presenciado casos como o rompimento da barragem de Mariana e em 2019 em Brumadinho em que uma das principais causas foram a sobrecarga da barragem em que o acúmulo de água contribuiu para tal. (PEREIRA, CRUZ, GUIMARÃES; 2019).

A água de processo pode ser reutilizada nas etapas do processo bem como após os espessadores, nos sistemas de recuperação e das barragens de rejeitos. Entretanto, para reuso necessitam de tratamento já que podem estar presentes diversas espécies orgânicas (como surfactantes empregados no processo de beneficiamento) e inorgânicas (como carbonatos, sulfonatos e aluminatos) em diferentes concentrações, sólidos em suspensão e micro-organismos. Tais substâncias, principalmente os surfactantes, de acordo com a concentração presente, podem contribuir para atrapalhar o processo de recuperação dos metais de interesse na etapa de flotação (LUZ, LINS, FRANÇA; 2010).

Quando estas moléculas orgânicas surfactantes são degradadas de maneira incompleta de forma natural com o reuso da água, elas prejudicam a estabilidade da espuma do processo de flotação atrapalhando sua eficiência (NEDER, LEAL FILHO; 2014). Para remoção efetiva dessas substâncias e possibilitar a reutilização da água, são utilizados processos tradicionais de tratamento (primários e secundários) nas unidades de beneficiamento, e o processo terciário comumente utilizado é o biológico que ocorre de forma natural nas barragens de rejeito. O processo biológico pode levar meses para efetivamente remover uma substância orgânica, e desta forma não é o melhor a ser empregado. Existem alternativas aos processos biológicos como o emprego do tratamento terciários através de processos oxidativos avançados (POAs) (LUZ, LINS, FRANÇA; 2010).

Os POAs se baseiam na geração de radicais hidroxila que reagem com as substâncias presentes para mineralização dos compostos presentes. A mineralização é um estágio alcançado através da conversão das substâncias presentes em água, gás carbônico e água (LUZ, LINS, FRANÇA; 2010).

Dentre os POAs, a reação foto-*Fenton* demonstrou remover 95% de 10mg.L⁻¹ do surfactante alquilbenzenosulfonato linear de uma solução com 90mg/L de FeSO₄ e 60mg/L de H₂O₂ em pH 3 e 50 minutos de reação (LIN et al., 1999). O foto-*Fenton* é uma reação que ocorre entre íons de ferro e peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta e radicais hidroxilas. Desta forma, conseguem oxidar os surfactantes presentes nos efluentes dos processos de beneficiamento. As Equações 1 e 2 demonstram o mecanismo de ação da reação *Fenton* (clássico) (PUPO NOGUEIRA et al., 2007):



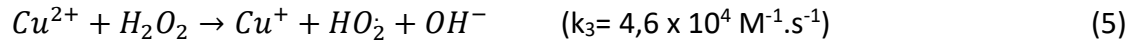
A Equação 1 evidencia a redução do Fe²⁺ para Fe³⁺, através do uso do peróxido de hidrogênio, gerando radicais hidroxila. Através da Equação 2 verifica-se como é formado o radical conhecido como hidroperoxila (E^o=1,42V), que possui potencial de oxidação menor que o radical hidroxila (E^o=2,8V). Com isso, quando todo o Fe²⁺ é convertido à Fe³⁺, a reação torna-se lenta e com menor potencial de oxidação. O contorno dessa problemática pode ser realizado com o uso de catalisadores (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).

No sistema foto-*Fenton*, é utilizada radiação ultravioleta (UV) como agente redutor de íons de Fe³⁺, a partir do efeito *ligand to metal charge transfer* (LMCT) dando continuidade a

Equação 1, mais reativa e oxidante. As Equações 3 e 4 demonstram as reações que ocorrem adicionalmente no sistema foto-Fenton (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).



A reação foto-Fenton, apesar de sua aplicação clássica ser com íons de ferro em solução, ela também pode ser conduzida utilizando outros íons metálicos como os íons de cobre no lugar do ferro, processo conhecido como foto-Fenton modificado. Na reação com o cobre a reação segue as reações das Equações 5 e 6 (BOKARE, CHOI; 2014).



O método foto-Fenton modificado utilizando íons de ferro e de cobre foi comparado em estudo realizado para degradação de 105mg/L do corante *Alaranjado II*. Utilizando os íons de ferro, em pH 7, obteve 40% do composto removido, enquanto que nas mesmas condições a solução com cobre, foi removido 70% do composto. A diferença entre os resultados ocorreu devido aos efeitos da aplicação de catalisadores diferentes e pH de operação ótimo (distintos) de cada processo. No caso do Fenton clássico de ferro o pH indicado é de 2,5-3 e, para o cobre, os pH próximos a neutralidade (pH~ 5,5-8) são considerados mais efetivos para a realização da degradação. Os pHs próximos ao neutro no tratamento de efluentes são mais recomendados, pois para descarte e reutilização da água o ajuste do mesmo não é necessário (LAM, YIP, HU; 2007).

Diversos estudos têm aplicado nanopartículas de cobre (CuNPs) como catalisadores para a degradação de efluentes industriais (FATHIMA et al., 2018; PHUL et al., 2018; SREEJU et al., 2016; SOOMRO et al., 2014). Soomro et al. (2014) afirmam que CuNPs, quando comparadas aos metais nobres (como prata e ouro, por exemplo), são mais econômicas e afirmam que são uma opção para o tratamento de efluentes.

Nanomateriais possuem uma razão de área superficial por massa maior que os materiais comuns (alta razão superfície-volume), tornando-os mais reativos em relação aos materiais convencionais (MDLOVU et al., 2018; YOUSEF et al., 2018).

O termo “nanopartícula” refere-se a partículas que possuem, em pelo menos uma direção, dimensões com até 100nm (CHRISTIAN et. al., 2008). Dois processos gerais para a síntese de nanopartículas são: *top-down* (“de cima para baixo”) e *bottom-up* (“de baixo para cima”). Na síntese *top-down*, materiais em escalas macroscópicas são reduzidos à escala manométrica, através de processos físicos. E a abordagem *bottom-up* que é um processo químico e se refere a formação de nanopartículas átomo a átomo (TATARIANTS et al., 2018; KHAN, et al., 2017; USKOKOVIC, 2007; GOIA, 2004).

Neste estudo foi utilizado o sulfato de cobre penta-hidratado (precursor metálico) e ácido ascórbico foi empregado como agente redutor e estabilizante na síntese de CuNPs. As nanopartículas foram sintetizadas através da redução química em meio aquoso, que é a uma técnica empregada no método *bottom-up*, e permite o controle dos parâmetros que interferem nas propriedades das nanopartículas produzidas (como a distribuição, a forma, a estrutura cristalina e a composição, além do grau de pureza) (TATARIANTS et al., 2018; VENKATA A. et al., 2015).

O objetivo do presente estudo foi sintetizar e caracterizar as nanopartículas de cobre, realizar a reação Foto-Fenton clássico e, em futuros estudos, aplicar estas nanopartículas no referido processo de degradação para comparação com o método Foto-Fenton Clássico. Espera-se que as nanopartículas sintetizadas possam ser aplicadas de forma eficiente na catálise e remediação ambiental.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Síntese e caracterização de nanopartículas de cobre

Foi preparada, com água deionizada e à temperatura ambiente, uma solução de 20mL de sulfato de cobre penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 7,86g/L (precursor metálico). Foram adicionados, gradualmente, 20mL de solução de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 88,1g/L (agente estabilizante quanto á oxidação e aglomeração e agente redutor) à solução precursora. Em seguida, para modificação do pH para 11, foram adicionados 49mL de hidróxido de sódio (NaOH) 10g/L.

Após a modificação do pH, a mistura foi deixada em aquecimento a $80 \pm 2^\circ\text{C}$ e em agitação magnética. Como indicativo da formação das CuNPs, verificou-se às mudanças de coloração da solução até atingir a cor marrom escuro.

As nanopartículas produzidas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de ultravioleta/visível (UV-Vis). A difração de raios-x foi utilizada para verificação das fases e a presença de possíveis impurezas, como CuO, Cu_2O e $\text{Cu}(\text{OH})_2$. O difratograma de raios-X foi obtido com varredura de 2θ de 20 a 80° , com variação de $0,02^\circ$ e velocidade de $2^\circ/\text{min}$. O *software* utilizado para o tratamento dos dados foi o *PDXL2*. A espectroscopia de absorção de UV-Visível foi realizada, após a retirada e diluição (de quinze vezes) das alíquotas (25°C). Utilizou-se uma faixa de comprimento de onda situada entre 300 e 800nm.

2.2 Foto-Fenton

Para a realização da reação foto-Fenton foi utilizado um foto-reator com 12 luzes UVB e UVC acopladas, e sistema de aeração *air-lift*. Foi realizado teste da reação foto-Fenton clássica utilizando 150mg/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 770mg/L de H_2O_2 para avaliar a degradação de 180mg/L de um coletor surfactante comercial étermonoamina. O teste foi conduzido ao longo de 120 minutos com retirada de alíquotas a cada 20 minutos. O monitoramento da degradação foi realizado através da quantificação dos carbonos orgânicos totais (TOC) presentes. O pH do teste foi ajustado em 3, com soluções de 1M de NaOH e 1M de HCl.

Para futuros estudos será realizado o acima descrito sob as mesmas condições de concentração de peróxido e surfactante, para avaliação da degradação do utilizando o sistema Fenton-modificado substituindo os 30 mg/L de Fe^{2+} contidos no $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por 30 mg/L de CuNPs.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Síntese e caracterização de nanopartículas de cobre

Como uma análise indicativa da formação de nanopartículas, inicialmente, durante o processo de síntese, a modificação da coloração da mistura pode ser observada (PRADHAN, 2018; BEGLETSOVA et al., 2018; RAJESH et al., 2016).

A cor da solução está relacionada à absorção parcial da luz pelos elétrons livres das nanopartículas, resultando na visibilidade da parte complementar da luz. A espectrofotometria UV-Vis pode ser utilizada para estudar a formação de CuNPs, devido às propriedades ópticas das nanopartículas metálicas que dependem de um fenômeno é

conhecido como SPR (Superfície de Ressonância Plasmônica). Este fenômeno é explicado através das oscilações coletivas de elétrons, na superfície de partículas metálicas nanométricas que absorvem ondas eletromagnéticas visíveis (PRADHAN, 2018; BEGLETSOVA et al., 2018; RAJESH et al., 2016; SOOMRO et al., 2014).

As nanopartículas de cobre, tipicamente, podem exibir um pico entre 560-580nm (WANG et al., 2014; XIONG et al., 2011; KHANNA et al., 2007).

A Figura 3 evidencia a modificação da coloração da solução de síntese durante o processo de produção de nanopartículas de Cu.

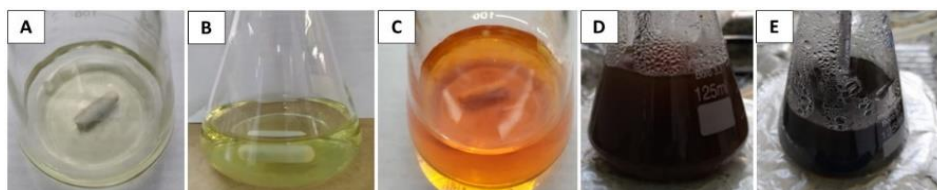


Figura 1: Mudança da coloração da solução de síntese durante a produção das nanopartículas de cobre.

A cor da mistura de sulfato de cobre com ácido ascórbico foi modificada de amarelo claro (Figura 1A), para verde (Figura 1B), e, após a mudança de pH, para laranja (Figura 1C), e, após o aquecimento e agitação, para marrom (Figura 1D) e marrom escuro (Figura 1E).

A Figura 2 apresenta o espectro UV-Vis para as nanopartículas sintetizadas.

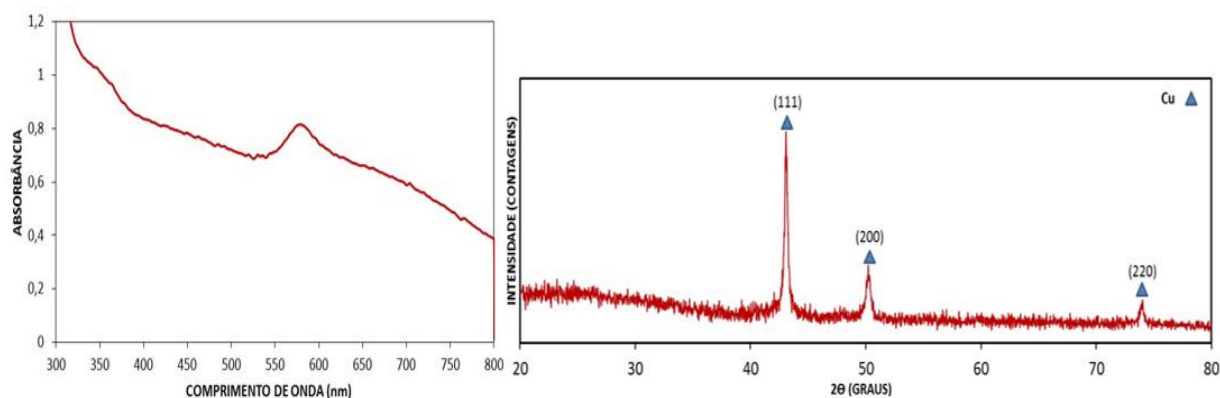


Figura 2: Espectroscopia de UV-Vis para nanopartículas de cobre sintetizadas.

Figura 3: Identificação das fases de cobre obtidas através da análise por DRX.

O espectro da Figura 2 evidencia o pico de absorbância em torno de 580nm, indicando a formação de nanopartículas de cobre.

O difratograma obtido na análise por DRX é apresentado na Figura 3. As fases de cobre (111), (200) e (220) foram identificadas nos picos em 2θ igual a $43,14^\circ$; $50,24^\circ$ e $73,79^\circ$, respectivamente. E não foram identificados picos de óxido ou hidróxido de cobre. Fathima et al. (2018) constataram fases de Cu metálico também correspondentes à (111), (200) e (220) em 2θ cerca de $43,8^\circ$; $51,0^\circ$ e $75,6^\circ$, confirmando os resultados obtidos.

3.2 Foto-Fenton

Realizado o teste foto-Fenton com íons de ferro, a degradação dos compostos da solução foi monitorada ao longo do tempo. Os resultados obtidos estão na Figura 4.

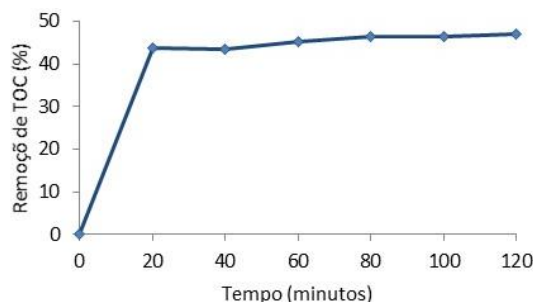


Figura 4: Remoção de TOC da solução ao longo do teste foto-Fenton utilizando íons de ferro em solução.

Através da Figura 4, identifica-se que foram obtidos 47% de remoção de TOC do sistema ao final de 120 minutos de reação em pH 3.

A remoção do TOC do sistema indica que o surfactante presente na solução está sendo degradado, pois o radical hidroxila interage com as moléculas orgânicas de cadeia linear saturada através de abstração dos átomos de hidrogênio, como descreve o mecanismo proposto pela Equação 6 e 7 (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).



Neste sentido as moléculas são degradadas até que os carbonos que compõe sua cadeia orgânica se transformem em CO₂ e escapem da solução, ainda o carbono orgânico presente pode ser transformado em sais inertes (BOKARE, CHOI; 2014).

3.3 Estudos de comparação das reações *Fenton* com íons de ferro e *Fenton* modificada utilizando CuNPs

Em estudos realizados para degradação do corante *Alaranjado II*, a utilização de íons de cobre no processo foto-Fenton demonstrou ser melhor em pH 7 do que o processo com ferro (LAM, YIP, HU; 2007). Os íons de cobre conseguem operar em pH acima de 5, pois neste pH encontram-se solúveis, ou seja, disponíveis para reação foto-Fenton acontecer. O mesmo não ocorre com o foto-Fenton clássico que utiliza ferro, onde é utilizado o pH entre 2,5-3 já que acima deste pH ocorre precipitação do ferro (BOKARE, CHOI; 2014).

Atribuindo valores que são utilizados nos processos de flotação direta e reversa, o ajuste do pH são diferentes de 3. Na flotação direta de minérios de ferro, o pH são ajustados em torno de 5,5 enquanto que na reversa em 10,5, e desta forma o tratamento do efluente desses processos torna-se mais adequado no pH em que a água já se encontra (NEDER, LEAL FILHO; 2014).

Ainda, comparando a velocidade das reações e radicais gerados a reação *Fenton* indicadas pelas Equações 1 e 2 possuem velocidades menores que as reações indicadas pelas Equações 5 e 6 realizadas com cobre. As reações representadas nas Equações 5 e 6 demonstram que na 5 é gerado um radical hidroperoxila, no qual possui potencial padrão de oxidação (1,42V) menor que o radical hidroxila (2,8V), apesar de ocorrerem em 2 ordens de grandeza mais rápida que a reação *Fenton* com íons de ferro representada pela Equação 1. Ainda na Equação 5 os íons de Cu²⁺ são oxidados em Cu⁺. Na Equação 6 os íons de Cu⁺ continuam a reagir com o peróxido de hidrogênio residual gerando radicais hidroxila em uma reação em 4 ordens mais rápida que a reação secundária do processo *Fenton* tradicional (Equação 2) (SIRÉS et al., 2006; BOKARE, CHOI; 2014).

O emprego da radiação ultravioleta na reação com os íons de cobre realiza sua redução de Cu²⁺ para Cu⁺, dando continuidade ao processo que se inicia na Equação 5.

4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste estudo, as principais conclusões foram:

1. De acordo com a rota estabelecida para a síntese de nanopartículas de Cu, a coloração final da mistura foi característica da formação de nanopartículas de cobre (marrom escuro). E o espectro resultante da análise por UV-Vis apresentou pico em 580nm, indicando a formação de CuNPs. Através da análise no DRX, a amostra de CuNPs apresentou picos em 2θ em torno de 43° ; 50° e 74° , que foram atribuídos a fases de cobre metálico.
2. Após a realização do teste utilizando a reação foto-*Fenton* clássico com íons de ferro em solução foi possível observar que ao final de 120 minutos o sistema removeu 47% do TOC. Desta forma, pode ser observado que o processo *Fenton* clássico pode ser empregado na remoção de surfactantes contidos nos efluentes de mineração e auxiliar no reuso da água para o processo.
3. Em contrapartida, a reação *Fenton* modificada com a utilização de CuNPs em solução em substituição do ferro pode ser mais eficiente na degradação do surfactante estudado, com pH próximos a neutralidade ($\text{pH} \sim 6-7$). Uma vez que a reação ocorre mais rapidamente que a *Fenton* clássica e não ter íons de cobre sólido nestes pHs. A aplicação das CuNPs será realizada em estudos futuros, e espera-se que as nanopartículas produzidas sejam potenciais catalisadores na remoção de surfactantes empregados na mineração.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro por meio do Subsídio nº 2012/51871-9 e do projeto de pesquisa 2018/07461-7; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro através do Subsídio nº 306936/2016-0.

6 REFERÊNCIAS

- Begletsova, N, Selifonova, E, Chumakov, A, Al-Alwani, A, Zakharevich, A, Chernova, R. Chemical synthesis of copper nanoparticles in aqueous solutions in the presence of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate. *Colloids and Surfaces A* 2018, vol. 552, p. 75-80.
- Bokare, AD, Choi, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* 2014, vol 275, p. 121-135.
- Clarizia, L, Russo, D, Di Somma, I, Marotta, R, Andreozzi, R. Homogeneous photo-*Fenton* processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, vol 209, p. 358-371.
- Christian, P, Von Der Kammer, F, Baalousha, M, Hofmann, TH. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Ecotoxicology* 2008, vol. 17, p. 326-343.
- Fathima, JB, Pugazhendhi, A, Oves, M, Venis, R. Synthesis of eco-friendly copper nanoparticles for augmentation of catalytic degradation of organic dyes. *Journal of Molecular Liquids* 2018, vol. 260, p. 1-8.
- Goia, DV. Preparation and formation mechanisms of uniform metallic particles in homogeneous solutions. *Journal of Materials Chemistry* 2004, vol. 14, p. 451 –458.
- Khanna, PK, Gaikwad, S, Adhyapak, PV, Singh, N, Marimuthu, R. Synthesis and characterization of copper nanoparticles. *Materials Letters* 2007, vol. 61, n. 25, p. 4711-4714.

Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* 2017.

He, J, Yang, X, Men, B, Wang, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous *Fenton* reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Science* 2016, v.19, p.97-109.

Lam, F, Yip, A, Hu, X. Copper/MCM-41 as a Highly Stable and pH-insensitive Heterogeneous Photo-*Fenton*-like Catalytic Material for the Abatement of Organic Wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2007, vol. 46, p. 3328-3333.

Lin, SH, Lin, CH, LEU, HG. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by fenton oxidation. *Water Research*, 1999, vol. 33, p. 1735-1741.

Luz, AB, Lins, FAF, França, SCA. *Introdução ao Tratamento de Minérios*. CETEM, 2010, 5ª edição.

Mdlovu, NV, Chiang, CL, Lin, KS, Jeng, RC. Recycling copper nanoparticles from printed circuit board waste etchants via a microemulsion process. *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 185, p. 781-796.

Neder, EE, Leal Filho, LS. O Uso De Aminas Graxas E Seus Derivados Na Flotação De Minérios Brasileiros. *Holos*, 2014, vol 1, p. 53-75.

Pereira, LF; Cruz, GB; Guimaraes, RMF. Impactos do rompimento da barragem de rejeitos de Brumadinho, Brasil: uma análise baseada nas mudanças de cobertura de terra. *Journal of Environmental Analysis and Progress* 2019, vol 02, p. 122-129.

Pradhan, S. Green synthesis of copper nanoparticles using aloe vera and its characterization. *International Journal of Information Research and Review* 2018, vol. 5, p. 5410-5414.

Pupo Nogueira, RF, Trovó, AG, da Silva, MRA, Villa, RD, De Oliveira, MC. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova* 2007, vol 30, p. 400-408.

Rajesh, KM, Ajitha, B, Reddy, YAK, Suneetha, Y, Reddy, PS. Synthesis of copper nanoparticles and role of pH on particle size control. *Materials Today: Proceedings* 2016, vol. 3, p. 1985-1991.

Sirés, I; Garrido, JA, Rodríguez, RS; Cabot, PIL; Centellas, F; Arias, C; Brillas, E. Electrochemical Degradation of Paracetamol from Water by Catalytic Action of Fe²⁺, Cu²⁺, and UVA Light on Electrogenerated Hydrogen Peroxide. *Journal of The Electrochemical Society* 2006, v. 153 (1), p. D1-D9.

Sreeju, N; Rufus, A; Philip, D. Microwave-assisted rapid synthesis of copper nanoparticles with exceptional stability and their multifaceted applications. *Journal of Molecular Liquids* 2016, v. 22, p. 1008–1021.

Tatarants, M, Yousef, S, Sakalauskaite, S, Daugelavicius, R, Denafas, G, Bendikiene, R. Antimicrobial copper nanoparticles synthesized from waste printed circuit boards using advanced chemical technology. *Waste Management* 2018, vol. 78, p. 521-531.

Uskokovic, V. Nanotechnologies: What we do not know. *Technology in Society* 2007, vol. 29, p. 43–61.

Venkata, AK, Venkata, KRR, Karthika, PS, Surya, PS. Copper conductive inks: Synthesis and utilization in flexible electronics. *RSC Advances* 2015, vol. 5, p. 63985-64030.

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* 2014, vol, 52, p. 27381-2738.

Xiong, J, Wang, Y, Xue, Q, Wu, X. Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using L-ascorbic acid. *Green Chemistry* 2011, vol. 13, p. 900-904.

Yousef, S, Tatarants, M, Makarevicius, V, Lukosiute, S, Bendikiene, R, Denafas, G. A strategy for synthesis of copper nanoparticles from recovered metal of waste printed circuit boards. *Journal of Cleaner Production* 2018, vol. 185, p. 653-664.