

## ESTUDO DA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE METÁLICO POR REDUÇÃO QUÍMICA EM MICRO-ONDAS\*

*Karen Espina Gomes<sup>1</sup>*

*Thamiris Auxiliadora Gonçalves Martins<sup>2</sup>*

*Amilton Barbosa Botelho Junior<sup>3</sup>*

*Denise Croce Romano Espinosa<sup>4</sup>*

*Jorge Alberto Soares Tenório<sup>5</sup>*

### Resumo

O presente trabalho tem por objetivo a síntese de nanopartículas de cobre por redução química em forno micro-ondas. A solução utilizada é proveniente da precipitação seletiva de cobre do lixiviado de níquel laterítico. A solução de cobre (20mL) foi colocada em um béquer, e foram adicionados 2mL de ácido ascórbico 100g/L e 20mL de citrato de sódio 20g/L, nesta ordem, e à temperatura ambiente. O pH da mistura foi corrigido com ácido sulfúrico 1M ou hidróxido de sódio 2M. Em seguida, a mistura foi colocada em um forno micro-ondas. O efeito do pH, do tempo e da potência do micro-ondas foram avaliados. A morfologia, a composição e o tamanho das partículas foram verificados em Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV/EDS). Resultados mostraram que as partículas formadas não tinham tamanho nanométrico. Isto pode ter ocorrido, pois a ação redutora do ácido ascórbico em conjunto com citrato de sódio gera uma taxa de redução muito rápida, o que impossibilita a formação de partículas em escala manométrica. Partículas sintetizadas em pH 4, após 4 minutos de reação com 1000W de potência apresentaram partículas com morfologia esférica e apenas cobre na composição.

**Palavras-chave:** Nanopartículas Cu; Ácido ascórbico; Citrato de sódio; Níquel laterítico.

### SYNTHESIS OF METALLIC COPPER NANOPARTICLES BY CHEMICAL REDUCTION IN MICROWAVES

#### Abstract

The present work aims at the synthesis of nanoparticles of copper by chemical reduction in microwave oven. The solution used comes from the selective copper precipitation of the lateritic nickel leachate. The copper solution (20mL) was placed in a beaker, and 2mL of 100g/L ascorbic acid and 20mL of 20g/L sodium citrate were added in that order and at room temperature. The pH of the mixture was corrected with 1M sulfuric acid or 2M sodium hydroxide. Then the mixture was placed in a microwave oven. The effect of pH, time and microwave power were evaluated. The morphology, composition and size of the particles were verified in Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersion Spectroscopy (SEM/EDS). Results showed that the particles formed had no nanometric size. This may have occurred because the reducing action of ascorbic acid together with sodium citrate generates a very rapid reduction rate, which makes it impossible to form particles on a gauge scale. Particles synthesized at pH 4, after 4 minutes of reaction with 1000W of power presented particles with spherical morphology and only copper in the composition.

**Keywords:** Cu Nanoparticles; Ascorbic acid; Sodium citrate; Nickel laterite

<sup>1</sup> Engenharia Química, graduanda, Escola Superior de Química, Faculdades Oswaldo Cruz, São Paulo, Brasil.

<sup>2</sup> Engenharia Civil, doutoranda, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheiro Químico, Mestre, doutorando, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheira Metalurgista, PhD, professora associada, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheiro Metalurgista, PhD, professor titular, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Os principais tipos de minérios de níquel são os sulfetados e lateríticos. O primeiro representa 40% das reservas de níquel, e geralmente, é derivado de processos vulcânicos ou hidrotérmicos, podendo conter cobre, cobalto e alguns metais preciosos (ouro, platina, paládio) em sua composição. Os minérios lateríticos se formaram próximo da superfície terrestre por meio do intemperismo e ocorre, principalmente, em climas tropicais [1,2].

Existem diferentes técnicas de separação para a obtenção de metais de interesse presentes no minério laterítico, dentre elas, as hidrometalúrgicas podem ser citadas: a troca-iônica [3,4], extração por solventes [5] e precipitação, na qual Botelho Junior et al. (2018) [6] estudou o uso de duas resinas quelantes de troca iônica para recuperação de cobre, níquel e cobalto em processo contínuo. A primeira coluna de troca iônica foi utilizada para separação do cobre. Apesar da remoção de todo o cobre presente na solução, houve perda de 17% de níquel nesta etapa. Como uma forma de separar o cobre, Anes et al. (2019) [7] verificou que o processo de precipitação por redução química é capaz de separar o cobre desta solução seletivamente. Outros trabalhos também mostraram que este tipo de precipitação seletiva é possível [8,10]. Após estes processos, pode-se atribuir valor econômico ao cobre recuperado. Um exemplo é a síntese de nanopartículas de cobre (CuNPs) [9,11]. O cobre é um dos metais mais utilizados na indústria, devido às suas propriedades físico-químicas, como ductilidade, resistência contra corrosão, elevada condutividade térmica e elétrica [12]. Ainda, devido a sua área superficial, as nanopartículas são mais reativas do que os materiais convencionais [13].

Alguns dos métodos de obtenção de nanopartículas de cobre são: microemulsão [14,15], biossíntese [16,17], redução térmica [18], redução química [19,20,21], síntese poliol [16,22], eletroquímico [23], fotoquímico [24] e irradiação por micro-ondas com reação química [11,25,26,27]. Dentre os métodos citados, o mais utilizado é a redução química. Quando comparado aos demais, este método possui baixo custo, facilidade de operação, alto rendimento e baixo impacto ambiental. O controle do tamanho e distribuição das partículas pode ser realizado por meio do pH da solução, concentração dos reagentes e da temperatura [16,19,21,28,29].

Assim, o presente trabalho tem por objetivo estudar a síntese de nanopartículas de cobre por redução química em micro-ondas. Para este estudo foi preparada uma solução sintética monoelementar de sulfato de cobre penta-hidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), que foi empregado como precursor metálico, contendo a mesma concentração de cobre do lixiviado proveniente do minério laterítico de níquel. Ácido ascórbico e citrato de sódio foram utilizados como agente redutor e estabilizante nas sínteses estudadas. A influência do pH, do tempo e da potência foram avaliadas. A morfologia da fase sólida foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV/EDS – Phenom modelo proX).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As soluções utilizadas neste estudo foram preparadas com água deionizada, reagentes de grau analítico e sem purificação adicional.

## 2.1 Preparo da solução sintética

Para o desenvolvimento deste estudo, foi preparada uma solução sintética de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , com a concentração de cobre (146,9mg/L) [6]. Esta solução sintética foi utilizada como precursora do sal metálico para a síntese de nanopartículas via redução química em forno micro-ondas [10,25,27].

## 2.2 Estudo da síntese de nanopartículas de cobre (CuNPs)

A solução sintética de sulfato de cobre (20mL) foi colocada em um béquer. Posteriormente, foram adicionados 2mL de ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) 100g/L e 20mL de citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) 20g/L, nesta ordem, e à temperatura ambiente [9,11,27,30]. O pH da mistura foi corrigido com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1M ou hidróxido de sódio (NaOH) 2M. Em seguida, a mistura foi colocada em um forno micro-ondas. Os parâmetros estudados são descritos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros que foram variados para o estudo da síntese de CuNPs [11,27].

PARÂMETROS	CONDIÇÕES ESTUDADAS	OUTRAS CONDIÇÕES
pH	2, 4, 6, 10	800W e 4min
tempo de aquecimento	2, 3 e 4min	800W e pH 4
Potência	600, 1000, 1400 e 2000W	pH 4 e 4min

Conforme apresentado na Tabela 1, foi realizado o estudo do efeito do pH (2,4, 6 e 10) do tempo de aquecimento no forno (2, 3 e 4min) e da potência do micro-ondas (600, 1000, 1400 e 2000W). Zain et al. e Sreeju et a. [11,27] também avaliaram estes parâmetros e o efeito de sua variação na síntese de nanopartículas.

Após o aquecimento, as soluções foram filtradas com membrana de celulose nítrica (0,20 $\mu\text{m}$ ). O material retido na membrana foi lavado com água deionizada e seco em estufa (a 60°C por 24 horas) e caracterizado.

A morfologia e composição da superfície do material particulado sintetizado foram obtidas através da análise por microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (MEV/EDS – Phenom modelo proX).

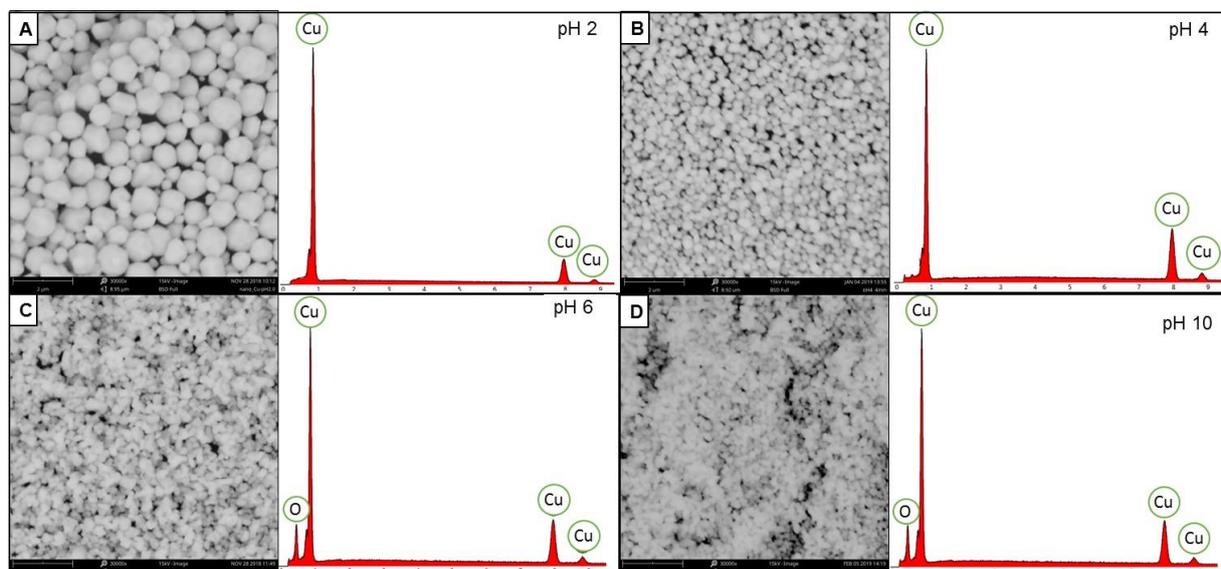
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ácido ascórbico pode agir como antioxidante e também melhorar a estabilidade das nanopartículas de cobre. A taxa de redução do precursor está relacionada aos processos de nucleação e crescimento de nanopartículas metálicas. Se esta taxa de redução for muito lenta, apenas alguns núcleos são gerados e a etapa de crescimento é aumentada, resultando em um aumento do tamanho de partícula. Caso a taxa de redução seja muito rápida, as dimensões das partículas também aumentam, porque numerosos núcleos são formados e a nucleação ocorre em ambos os estágios de dissolução e cristalização. A introdução do ácido ascórbico aumenta a taxa de redução, induzindo uma nucleação rápida e maciça e levando a pequenas dimensões de partículas e distribuição homogênea de tamanho de partícula [31]. Portanto, o ácido ascórbico foi utilizado, neste trabalho, como

agente redutor na solução sintética. Já o citrato de sódio, que pode agir tanto como agente redutor como agente estabilizante [32], foi o responsável por estabilizar a formação das partículas e evitar a aglomeração. Porém, devido a ação redutora em conjunto com ácido ascórbico, pode-se inferir que a taxa de redução tenha ocorrido de forma muito rápida, gerando partículas de dimensões acima da escala nanométrica.

### 3.1 Efeito do pH

A Figura 1 mostra as imagens geradas pelo feixe de elétrons retroespalhados e a composição química de cada amostra de acordo com os valores pH adotados. Todas as imagens possuem magnificação de 30000x e os parâmetros de potência e tempo de permanência no forno micro-ondas foram os mesmos (800W e 4 minutos).



**Figura 1:** Micrografias obtidas por elétrons retroespalhados e espectros de EDS após a variação do pH (A) pH 2, (B) pH 4, (C) pH 6, (D) pH 10.

Através dos resultados apresentados na Figura 1, verificaram-se partículas esféricas para os valores de pH de 4, 6 e 10, e as partículas com pH 2 apresentaram forma poliédricas e não aglomeradas. Como todas as imagens apresentadas possuem magnificação de 30.000x, indicando que, com o aumento dos valores de pH, as dimensões das partículas foram reduzidas. Porém, não houve formação de nanopartículas de cobre. Os espectros EDS confirmaram a presença do elemento cobre em todas as amostras. Em pH 6 e 10, foi constatado também a presença de oxigênio, o que indicou a possível formação de óxidos. Assim, dentre os pH estudados, o que obteve o melhor resultado foi em pH 4, uma vez que apresentou as menores partículas e não houve formação de óxidos de cobre.

Rajesh et al. (2016) [19] utilizaram, em seus estudos de síntese de nanopartículas de cobre por redução química, sulfato de cobre penta-hidratado, boro-hidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), álcool polivinílico (PVA) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). Os autores verificaram que o incremento do pH da solução, de 6 para 10, produziu nanopartículas com diâmetros menores.

Fathima et al. (2018) [30] estudaram diferentes valores de pH para a síntese de nanopartículas de cobre a partir do acetato de cobre, ácido ascórbico, etanol e hidróxido de sódio. Relataram que em pH abaixo de 5 as nanopartículas

apresentaram dimensões inferiores quando comparadas às partículas sintetizadas com valor de pH alcalinos.

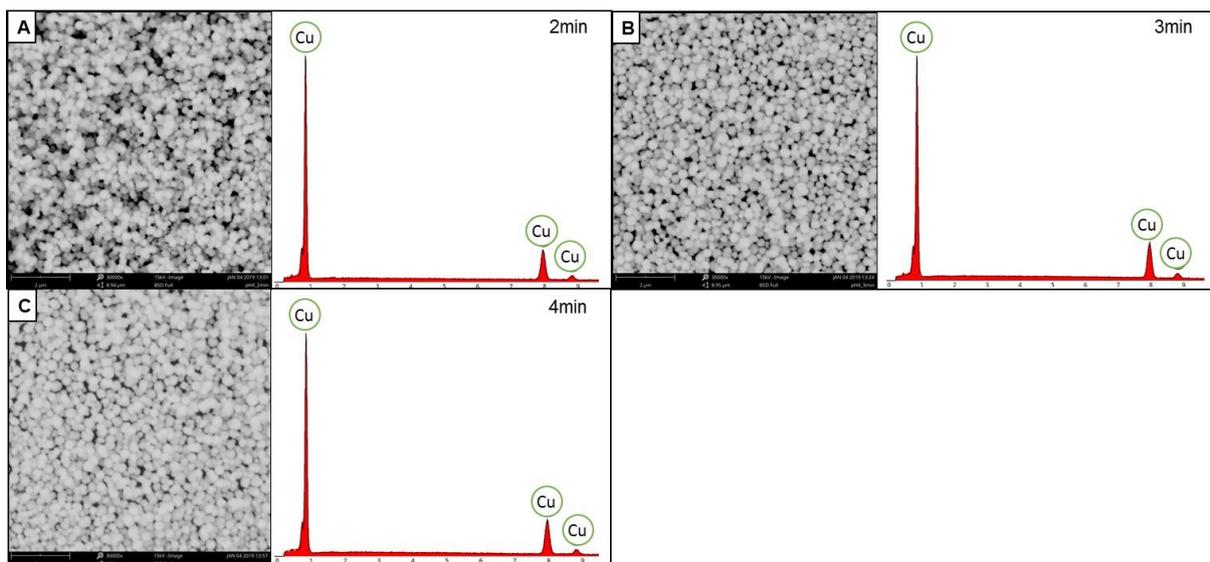
Wu (2006) [34] realizou a síntese de partículas de cobre através da reação de sulfato de cobre com ácido ascórbico e amônia. Em seus estudos reportou que com o aumento do pH o poder de redução do ácido ascórbico aumenta e as dimensões das partículas produzidas diminui.

O uso de ácido ascórbico, no início da síntese, com precursor de sulfato de cobre, forma  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , seguido pela formação de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , que é reduzido a partículas de Cu. Portanto, a dimensão das partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pode afetar a formação de partículas de Cu, assim, quando as partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  são maiores, há formação de partículas de Cu também maiores [35]. E, para evitar a formação de óxidos de cobre é necessário que o meio possua pH básicos (acima de 7) [11,30].

### 3.2 Efeito do tempo de aquecimento

De acordo com o estudo da influência do pH, para os ensaios de variação do tempo de aquecimento, foi utilizado o pH 4 e a potência de 1200W.

A Figura 2 mostra as imagens geradas pelo feixe de elétrons retroespalhados e a composição química de cada amostra para os tempos de aquecimento de 2, 3 e 4 minutos.

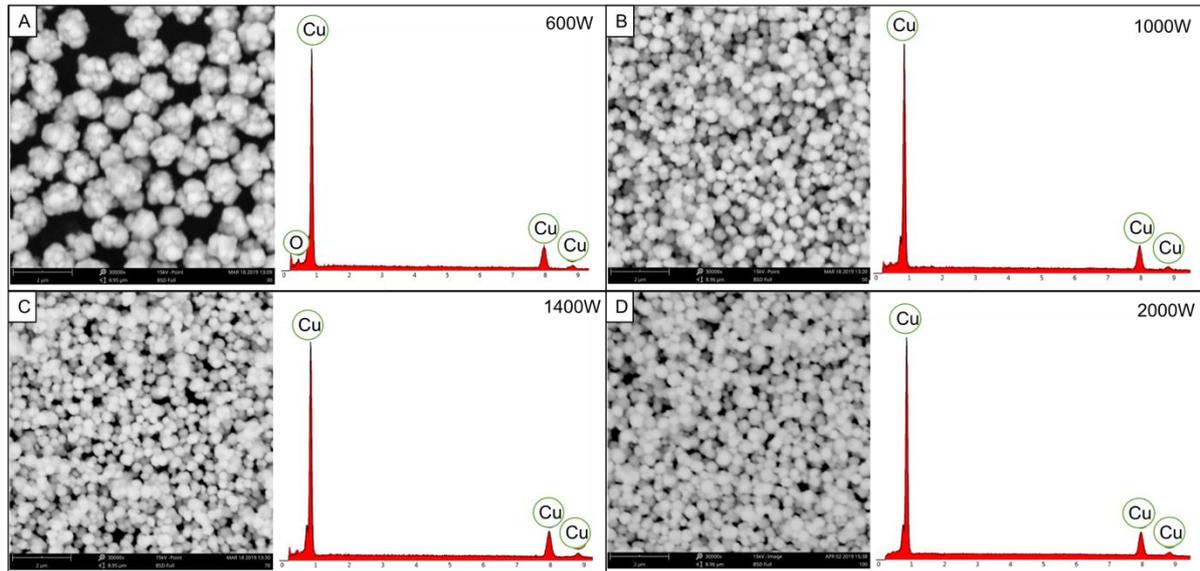


**Figura 2:** Micrografias obtidas por elétrons retroespalhados e espectros de EDS após a variação do tempo de aquecimento de (A) 2, (B) 3 e (C) 4 minutos.

A Figura 2 apresenta os espectros de EDS que confirmam a presença de cobre metálico para os três períodos estudados. As imagens apresentam magnificação de 30.000x. Evidenciou-se, em todas as amostras, partículas esféricas, não aglomeradas e polidispersas. No tempo de 4 minutos (Figura 2C), foram observadas partículas com morfologia mais esférica e uniformes, quando comparadas às amostras do tempo de 2 (Figura 2A) e 3 minutos (Figura 2B). Os tamanhos médios das partículas, em todos os tempos, foi cerca de 200nm. Portanto, não houve a formação de nanopartículas de cobre.

### 3.3 Efeito da potência

No estudo da variação da potência do micro-ondas foram utilizados o pH 4 e tempo de 4 minutos. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.



**Figura 3:** Micrografias obtidas por elétrons retro-espalhados e espectros de EDS para diferentes potências do forno micro-ondas (A) 600, (B) 1000, (C) 1400 e (D) 2000W.

Nas micrografias apresentadas na Figura 3A são observadas partículas aglomeradas e poliédricas para a potência de 600W. Conforme a magnificação de 30.000x, para a potência de 1000, 1400 e 2000W, as partículas apresentaram-se com morfologias semelhantes entre si: polidispersas, não aglomeradas e esféricas. Os tamanhos médios das partículas foram em torno de 1000nm, na potência 600W e 200nm, em 1000, 1400 e 2000W. Isto indica que a partir de 1000W, o aumento da potência não influencia no tamanho das partículas e na morfologia.

Sreeju (2016) [11] relata que ao aumentar o nível de potência, taxas mais altas de nucleação resultam em número maior de partículas, confirmando os resultados obtidos. Em seu estudo, também verificou que potências maiores que 1200W, não são necessárias para a formação de nanopartículas.

## 3 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve por objetivo estudar a síntese de nanopartículas de cobre por redução química em micro-ondas e avaliar os parâmetros pH, tempo e potência. Os resultados obtidos indicaram que não houve formação de nanopartículas de cobre, em nenhuma das condições estudadas.

No estudo do pH, pôde-se observar que os tamanhos médios variaram de 800 a 170nm, indicando que quanto maior é o pH da solução sintética, menor será o tamanho das partículas. Entretanto, a partir do pH 6, houve a formação de óxidos.

O estudo da variação do tempo indicou que, em um tempo maior de permanência no micro-ondas (4 minutos), a morfologia das partículas é mais

uniforme e esférica. O diâmetro médio das partículas foi em torno de 200nm, indicando que o aumento do tempo não influenciado o tamanho das partículas.

Quando a potência do forno micro-ondas foi variada, verificou-se que, a partir de 1000W, tanto a morfologia quanto o tamanho das partículas foram semelhantes, portanto, o aumento dessa potência não altera a morfologia e o tamanho das partículas.

Os parâmetros estudados indicaram como o melhor resultado obtido em pH 4, 4 minutos de permanência no micro-ondas com potência de 1000W.

A ação redutora ácido ascórbico em conjunto com o estabilizante (citrato de sódio) gerou uma taxa de redução muito rápida do cobre, formando partículas de dimensões acima da escala nanométrica.

Para estudos futuros, recomenda-se avaliar a utilização de um agente de cobertura para evitar o crescimento ou aglomeração das partículas sintetizadas.

## 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; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro através do Subsídio nº 306936/2016-0.

## REFERÊNCIAS

- 1 Mudd GM. Nickel Sulfide Versus Laterite: The Hard Sustainability Challenge Remains. 48th Conference of Metallurgists. 2009:1-10.
- 2 Mudd GM. Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites. Ore Geology Reviews. 2010;38(1-2):9-26.
- 3 Botelho Junior, AB. Recuperação De Níquel E Cobalto A Partir De Lixiviado De Níquel Laterítico Utilizando Resinas Quelantes E Processo De Pré-Redução. Universidade de São Paulo. 2019.
- 4 Botelho Junior, AB, Espinosa, DCR, Dreisinger, D, Tenório, JAS. Recovery of nickel and cobalt from nickel laterite leach solution using chelating resins and pre-reducing process. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2018;97:1181-1190.
- 5 Perez, ID. Recuperação de cobre de uma solução sintética baseada no licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel por troca iônica utilizando a resina quelante Dowex XUS43605. Universidade de São Paulo. 2018
- 6 Aliprandini, P. O uso da extração por solventes para tratamento de licor de lixiviação de minério limonítico de níquel. Universidade de São Paulo. 2017
- 7 Anes, IA, Botelho Junior, AB, Rosario, C, Espinosa, DCR, Tenório, JAS Effect of pH and Potential in Chemical Precipitation of Copper by Sodium Dithionite. The Minerals, Metals & Materials Series. 2019.
- 8 Botelho Junior, AB, Jiménez Correa, MM, Espinosa, DCR, Tenório, JAS Study of the reduction process of iron in leachate from nickel mining waste. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2018; 35(4):1241-1248.
- 9 Botelho Junior, AB, Anes, IA, Espinosa, DCR, Tenório, JAS. Síntese De Nanopartículas de Cobre Originadas Da Precipitação Química De Resíduo Da Mineração. 23º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2018

- 10 Botelho Junior, AB, Jimenez Correa, MM, Perez, ID, Espinosa, DCR, Tenório, JAS. Recuperação de cobre de lixiviado de rejeito de níquel utilizando resina quelante. 18º Simpósio de Mineração-ABM. 2017, 47(2): 10-16.
- 11 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;22:1008–1021.
- 12 USGS- United States Geological Survey Copper Statistics and Information. [acesso em 21 jun. 2019] Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/copper-statistics-and-information>.
- 13 Christian, P, Von der Kammer, F, Baalousha, M, Hofmann, Th. Nanoparticles: Structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. Ecotoxicology. 2008, 5: 326-343.
- 14 Mdlovu, NV, Chiang, C, Lin, K, Jeng, R. Recycling copper nanoparticles from printed circuit board waste etchants via a microemulsion process. Journal of Cleaner Production. 2018;185:781-796.
- 15 Solanki, JN, Sengupta, R, Murthy, ZVP. Synthesis of copper sulphide and copper nanoparticles with microemulsion method. Solid State Sciences. 2010; 12(9):1560–1566.
- 16 Abhinav K, V, Rao R, VK, Karthik, PS, Singh, SP. Copper conductive inks: synthesis and utilization in flexible electronics. RSC Advances. 2015;5(79): 63985–64030.
- 17 Marangoni, M. Utilização de Hypocrea lixii para Produção de Nanopartículas de Cobre em Escala Laboratorial. Universidade de São Paulo. 2016.
- 18 Jeong, S, Woo, K, Kim, D, Lim, S, Kim, JS, Shin, H, Xia, Y, Moon, J. Controlling the thickness of the surface oxide layer on Cu nanoparticles for the fabrication of conductive structures by ink-jet printing. Advanced Functional Materials, 2008;18(5):679–686.
- 19 Rajesh, KM, Ajitha, B, Kumar, YA, Suneetha, Y, Reddy, PS. Synthesis of copper nanoparticles and role of pH on particle size control. Materials Today: Proceedings. 2016;3:1985–1991.
- 20 Song, Y, Li, R, Sun, Q, Jin, P. Controlled growth of Cu nanoparticles by a tubular microfluidic reactor. Chemical Engineering Journal. 2011;168(1):477-484.
- 21 Umer, A, Naveed, S, Ramzan, N, Rafique, MS, Imran, M. A green method for the synthesis of Copper Nanoparticles using L-ascorbic acid. Revista Matéria. 2014;19(3):197–203.
- 22 Lopez R., GA, Ataucuri S, JC. Estudio sobre metodologías aplicadas para la síntesis de nanopartículas de cobre (NPsCU) y plata (NPsAG) en diferentes formas y tamaños. Revista Científica Tecnica. 2018;27(2):45.
- 23 Camacho-Flores, BA, Martínez-Álvarez, O, Arenas-Arrocena, MC, Garcia-Contreras, R, Argueta-Figueroa, L, Fuente-Hernández, J, Acosta-Torres, LS, Fuente-hernández, J. Copper: Synthesis Techniques in Nanoscale and Powerful Application as an Antimicrobial Agent. Journal of Nanomaterials. 2015;2015.
- 24 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. 2014:27381–27388.
- 25 Valodkar, M, Modi, S, Pal, A, Thakore, S. Synthesis and anti-bacterial activity of Cu, Ag and Cu-Ag alloy nanoparticles: A green approach. Materials Research Bulletin. 2011;46(3):384–389.

- 26 Yallappa, S, Manjanna, J, Sindhe, MA, Satyanarayan, N D, Pramod, SN, Nagaraja, K. Microwave assisted rapid synthesis and biological evaluation of stable copper nanoparticles using T.arjuna bark extract. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013;110:108–115.
- 27 Zain, NM, Stapley, AGF, Shama, G. Green synthesis of silver and copper nanoparticles using ascorbic acid and chitosan for antimicrobial applications. *Carbohydrate Polymers*. 2014;112:195–202.
- 28 Duan, H, Wang, D, Li, Y. Green chemistry for nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*. 2015;44(16):5778–5792.
- 29 Suárez-Cerda, J, Espinoza-Gómez, H, Alonso-Núñez, G, Rivero, IA, Gochi-Ponce, Y, Flores-López, LZ. A green synthesis of copper nanoparticles using native cyclodextrins as stabilizing agents. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2017;21(3)341–348.
- 30 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, 260:1-8.
- 31 Blosi, M, Albonetti, S, Dondi, M, Martelli, C, Baldi, G. Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*. 2010; 13(1): 127–138.
- 32 Caldas, MPK. Síntese de nanopartículas de prata a partir da reciclagem de placas de circuito impresso. Universidade de São Paulo. 2017.
- 33 Turkevich, J, Stevenson, PC, Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*. 1951;11: 55-75.
- 34 Wu, S. Preparation of fine copper powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCC. *Materials Letters*. 2017;61:1125–1129.
- 35 LIU, QM, Zhou, D, Yamamoto, Y, Chino, R, Okido, M. Preparation of Cu nanoparticles with NaBH<sub>4</sub> by aqueous reduction method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2012; 22(1): 117–123.