



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA,  
INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO (ILATIT)**

**ENGENHARIA QUÍMICA**

# **AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA POLIANILINA NA REDUÇÃO DE ÍONS DE PRATA EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

**NICOLAS BOTTEGA LIMA**

Foz do Iguaçu  
2022

## **AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA POLIANILINA NA REDUÇÃO DE ÍONS DE PRATA EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

**NICOLAS BOTTEGA LIMA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof Dr<sup>a</sup>. Caroline da Costa Silva Gonçalves.

Foz do Iguaçu  
2022

NICOLAS BOTTEGA LIMA

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA POLIANILINA NA REDUÇÃO DE ÍONS DE PRATA EM  
SOLUÇÕES AQUOSAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof Dr<sup>a</sup>. Caroline da Costa Silva Gonçalves  
UNILA

---

Co-orientador: Prof Dr. Eduardo Gonçalves Reimbrecht  
UNILA

---

Prof.Dr<sup>a</sup>. Alana Fernandes Golin  
UNILA

---

Prof. Dr. Vinicius Mariani Lenart  
UNILA

Foz do Iguaçu, 21 de dezembro de 2022.

## TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): Nicolas Bottega Lima

Curso: Engenharia Química

		Tipo de Documento
<input checked="" type="checkbox"/> graduação	<input type="checkbox"/> artigo	
<input type="checkbox"/> especialização	<input type="checkbox"/> trabalho de conclusão de curso	
<input type="checkbox"/> mestrado	<input type="checkbox"/> monografia	
<input type="checkbox"/> doutorado	<input type="checkbox"/> dissertação	
	<input type="checkbox"/> tese	
	<input type="checkbox"/> CD/DVD – obras audiovisuais	
	<input type="checkbox"/> _____	

Título do trabalho acadêmico: Avaliação da eficiência da polianilina na redução de íons de prata em soluções aquosas

Nome do orientador(a): Caroline da Costa Silva Gonçalves

Data da Defesa: 21/12/2022

### Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, 21 de dezembro de 2022.

---

Assinatura do Responsável

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar agradeço a minha orientadora Prof. Dr<sup>a</sup> Caroline da Costa Silva Gonçalves e meu co-orientador Prof. Dr. Eduardo Gonçalves Reimbrecht, não só pela constante orientação neste trabalho, mas sobretudo pela sua confiança e amizade.

Aos professores da banca pela disposição na contribuição e avaliação do trabalho. Em especial ao Prof Dr. Vinícius Mariani Lenart, pelo auxílio com as análises de UV-VIS até mesmo de madrugada.

Aos meus pais, Silvane e Mario, que mesmo a quilômetros de distância estiveram comigo em meu coração ao longo de toda a jornada.

A minha namorada Caroline, pelo amor e apoio fundamental, e por acreditar em mim até nos piores momentos. E a seus pais João e Kátia por todo o acolhimento, afeto e conselhos.

A minha irmã Alana, que como toda irmã mais velha foi e sempre será fonte inesgotável de inspiração.

Aos meus "irmãos" Tuca (Arthur), Jorginho (Gustavo) e Otávio, que ao longo dos anos na universidade foram a minha família em Foz do Iguaçu.

Por fim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para minha formação e para este trabalho.

*Não querendo cansar a vista e o senso,  
persiga o sol pela sombra!*  
**Friedrich Nietzsche**

## RESUMO

É bem estabelecido que os Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REE) são considerados não só materiais tóxicos e perigosos, mas também uma valiosa e promissora fonte secundária de metais raros e preciosos. A prata por exemplo é um metal com alta demanda global e pode ser encontrada em um grande número de REE. Sua recuperação a partir de fontes secundárias e reinserção na cadeia produtiva pode representar um ganho de bilhões de dólares em matéria prima. Portanto, nas últimas décadas pesquisadores investigaram a recuperação de prata de REE. Algumas rotas hidrometalúrgicas possibilitam que quantidades significantes de prata sejam recuperadas, entretanto a maioria destas rotas utilizam reagentes tóxicos e poluentes, apontando para a necessidade do desenvolvimento de metodologias mais sustentáveis. Desta maneira, o presente trabalho avaliou através planejamentos experimentais compostos de ponto central a eficiência da polianilina (sal e base de esmeraldina) na recuperação de prata em soluções aquosas via a redução de íons  $\text{Ag}^+$  para  $\text{Ag}^0$ . O sal de esmeraldina (Pani ( $\text{HNO}_3$ )) foi sintetizado pela polimerização oxidativa da anilina em meio ácido e a base de esmeraldina (Pani ( $\text{NaOH}$ )) foi obtida pela reação da Pani ( $\text{HNO}_3$ ) com uma solução de ( $\text{NaOH}$ )  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Soluções de  $\text{AgNO}_3$  com diferentes concentrações foram utilizadas como modelo para uma solução de lixiviado de REE com  $\text{HNO}_3$ . Os ensaios foram realizados com soluções aquosas de  $\text{AgNO}_3$ , que foram mantidas em contato com diferentes quantidades de Pani ( $\text{NaOH}$ ) e Pani ( $\text{HNO}_3$ ) por 24 horas. As amostras foram caracterizadas por Difractometria de raio x (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura integrada a Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS), Termogravimetria (TGA) e Espectrofotometria Ultravioleta-Visível (UV-VIS). A quantidade de prata recuperada foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS). Os resultados demonstraram que a Pani ( $\text{NaOH}$ ) apresenta capacidade superior a Pani ( $\text{HNO}_3$ ) na redução íons  $\text{Ag}^+$  em soluções mais diluídas. Eficiências máximas de 99,9 % e 89% foram obtidas pela Pani ( $\text{NaOH}$ ) e Pani ( $\text{HNO}_3$ ), respectivamente. O trabalho também permitiu a otimização do processo pela obtenção de proporções ótimas entre a massa de polianilina(mg) e o volume da solução de  $\text{AgNO}_3$  mais diluída (mL). Os melhores resultados foram observados utilizando 5,38 mg/ml para a Pani ( $\text{NaOH}$ ) e 9,62 mg/ml para a Pani ( $\text{HNO}_3$ ).

**Palavras-chave:** REE; polianilina; oxirredução; prata; redução de prata.

## RESUMEN

Es bien establecido que los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) son considerados no solamente como residuos tóxicos y peligrosos, sino también como una valiosa y promissora fuente secundaria de metales raros y preciosos. Por ejemplo, la plata es un metal con alta demanda global y puede ser encontrada en un grande número de RAEE, su extracción a partir de fuentes secundarias y reintegración en la cadena productiva puede representar una utilidad de miles de millones de dólares en materia prima. En consecuencia, en las últimas décadas científicos investigaron la reintegración de la plata de RAEE. Algunos procesos hidrometalúrgicos desarrollados fueron capaces de recuperar grandes cantidades de plata, a pesar de que la mayoría de dichos procesos no son tan sostenibles, debido a la toxicidad de los reactivos utilizados para su realización. De esta forma, con el objetivo de contribuir para el desarrollo de un proceso hidrometalúrgico más sostenible, el presente trabajo evaluó mediante planeamientos experimentales compuestos de la idea principal que es la eficiencia de la polianilina (sal y base esmeraldina) en la recuperación de plata en soluciones acuosas por medio de reducción de iones de  $\text{Ag}^+$  para  $\text{Ag}^0$ . La sal esmeraldina (PANi ( $\text{HNO}_3$ )) fue sintetizada por polimerización oxidativa de la anilina en medio ácido y la base esmeraldina (PANi ( $\text{NaOH}$ )) se obtuvo reaccionando PANi ( $\text{HNO}_3$ ) con una solución de ( $\text{NaOH}$ )  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Fueron utilizadas soluciones de  $\text{AgNO}_3$  en varias concentraciones junto con  $\text{HNO}_3$  como modelos de soluciones de filtración de RAEE. PANi ( $\text{NaOH}$ ) y PANi ( $\text{HNO}_3$ ) reaccionaron con soluciones de  $\text{AgNO}_3$  durante 24 horas. Las muestras se caracterizaron por: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido integrada con fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (MEB - EDXRF), análisis termogravimétrico (TGA), espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS), y la cantidad de plata recuperada se obtuvo por espectroscopia de absorción atómica (AA). Se ha demostrado que PANi es de hecho un compuesto prometedor para recuperar plata de soluciones acuosas y que PANi ( $\text{NaOH}$ ) es superior a PANi ( $\text{HNO}_3$ ) en la reducción de iones  $\text{Ag}^+$  en soluciones diluidas. Las eficiencias máximas fueron 99,9% y 89% con PANi ( $\text{NaOH}$ ) y PANi ( $\text{HNO}_3$ ), respectivamente. El trabajo también ayudó a optimizar el proceso al lograr una relación óptima entre la cantidad de polianilina (mg) y el volumen de la solución de  $\text{AgNO}_3$  más diluida. Las proporciones óptimas fueron de 5,38 mg/ml para PANi ( $\text{NaOH}$ ) y 9,62 mg/ml para PANi ( $\text{HNO}_3$ ).

**Palabras clave:** RAEE; polianilina; oxireducción; plata; reducción de plata.

## ABSTRACT

It's well established that Waste Electrical and Electronic Equipment (WEE) are considered not only a highly toxic and dangerous residue but a valuable promising secondary source of rare and precious metals. Silver for instance it's a metal with high global demand and can be found in many WEE, its recovery from secondary sources and reintroduction into the productive chain could represent billions of dollars in raw materials. Therefore, over the last decade researchers investigated the recovery of silver from WEE. A few hydrometallurgical routes developed were able to recover significant amounts of silver, although most of these routes are not environment friendly, pointing out the need of a more sustainable route. Thus, through experimental designs, the present work evaluated polyaniline (emeraldine base and salt) efficiency to reduce  $\text{Ag}^+$  ions to  $\text{Ag}^0$  in aqueous solutions. Emeraldine salt (Pani ( $\text{HNO}_3$ )) was synthesized through aniline oxidative polymerization in acid media and emeraldine base (Pani ( $\text{NaOH}$ )) was obtained by Pani( $\text{HNO}_3$ ) reaction with a  $\text{NaOH}$  solution ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ).  $\text{AgNO}_3$  solutions with different concentrations were utilized as model for a  $\text{HNO}_3$  WEE leachate. Experiments were conducted with the reaction between  $\text{AgNO}_3$  solutions and Pani ( $\text{NaOH}$ ) and Pani ( $\text{HNO}_3$ ) for 24 hours. Samples were characterized by X-ray power diffractometry (XDR), Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM/EDX), Thermogravimetric analysis (TGA) and Ultraviolet –Visible Spectrophotometry (UV-VIS). The amount of reduced silver was obtained with Flame atomic absorption spectroscopy (FAAS). The results demonstrated polyaniline's potential for the recovery of silver ions from aqueous solutions, also Pani ( $\text{NaOH}$ ) had a superior performance in reducing  $\text{Ag}^+$  in both diluted and concentrated  $\text{AgNO}_3$  solutions when compared to Pani ( $\text{HNO}_3$ ). Maximum efficiencies of 99,9% and 89% were obtained by Pani ( $\text{NaOH}$ ) and Pani ( $\text{HNO}_3$ ), respectively. Process optimization was achieved by attaining optimum proportions between polyaniline mass (mg) and  $\text{AgNO}_3$  more diluted solution volume (mL). The best results were observed with proportions of 5,38 mg/mL to Pani ( $\text{NaOH}$ ) e 9,62 mg/mL for Pani ( $\text{HNO}_3$ )

**Key words:** WEE; polyaniline; redox; silver; silver reduction.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da polianilina com os monômeros reduzidos e oxidados..	22
Figura 2 - Principais estados oxidativos da polianilina. ....	22
Figura 3 - Esquema para a polimerização oxidativa da anilina. ....	23
Figura 4 - Polianilina, principais propriedades e aplicações.....	25
Figura 5 - Ilustração esquemática para as bandas de energia de um metal, um isolante e um semicondutor.....	25
Figura 6 - Etapas para formação de bipolaron e polaron na protonação da base de esmeraldina.....	27
Figura 7 - Esquema para o mecanismo de condução para a polianilina protonada. ....	27
Figura 8 - Reação redox entre sal de esmeraldina e $\text{AgNO}_3$ .....	28
Figura 9 - Reação: (a) redox da base de esmeraldina e $\text{AgNO}_3$ , (b) protonação da base de esmeraldina com $\text{HNO}_3$ . ....	29
Figura 10 - Diagrama simplificado das etapas para o processo de recuperação de metais.....	31
Figura 11 - Pontos experimentais do planejamento experimental. ....	33
Figura 12 - Fluxograma da metodologia do projeto.....	38
Figura 13 - Esquema ilustrativo da síntese do sal de esmeraldina. ....	39
Figura 14 - Sal de esmeraldina obtido na síntese. ....	43
Figura 16 - Pani ( $\text{HNO}_3$ ) com partículas de Ag. ....	44
Figura 17 - Difração de raio x das amostras de Pani ( $\text{HNO}_3$ ) e Pani ( $\text{NaOH}$ )..	45
Figura 18 - Difração de raio x para as amostras testes de Pani ( $\text{HCl}$ ). ....	46
Figura 19 - Difração de raio x para as amostras testes de Pani ( $\text{HNO}_3$ ). ....	47
Figura 20 - Difração de raio x das 11 amostras de Pani ( $\text{NaOH}$ ) que reagiram com $\text{AgNO}_3$ . ....	48

Figura 21 - Difração de raio x das 11 amostras de Pani ( $\text{HNO}_3$ ) que reagiram com $\text{AgNO}_3$ . .....	48
Figura 22 - Curva de TGA para a Pani ( $\text{HNO}_3$ ). .....	49
Figura 23 - Curva de TGA para a Pani ( $\text{NaOH}$ ). .....	50
Figura 24 - Imagens de MEV da Pani ( $\text{HNO}_3$ ) ampliadas (a) 1000x (b) 2500x (c) 5000x (d) 10000x (e) 20000x (f) 30000x (g) 40000x. ....	51
Figura 25 - Imagens MEV Pani ( $\text{NaOH}$ ) ampliadas (a) 1000x (b) 2500x (c) 5000x (d) 10000x (e) 20000x (f) 30000x (g) 40000x. ....	52
Figura 26 - Imagens MEV Pani ( $\text{NaOH}$ ) +Ag ampliadas (a) 1000x (b) 2500x (c) 5000x (d) 10000x (e) 20000x (f) 30000x (g) 40000x. ....	53
Figura 27 - Imagens MEV Pani ( $\text{HNO}_3$ ) +Ag ampliadas (a) 1000x (b) 2500x (c) 5000x (d) 10000x (e) 20000x (f) 30000x (g) 40000x. ....	54
Figura 28 - Resultados da análise de EDS para amostra Pani ( $\text{NaOH}$ ). .....	55
Figura 29 - Resultados da análise de EDS para amostra Pani ( $\text{HNO}_3$ ). .....	55
Figura 30 - Superfície de resposta dos modelos (a) Pani ( $\text{NaOH}$ ) (b) Pani ( $\text{HNO}_3$ ). .....	60
Figura 31 - Espectro de absorção para Pani ( $\text{NaOH}$ ). .....	62
Figura 32 - Esquema simplificado dos diagramas de níveis de energia para Pani ( $\text{NaOH}$ ) e Pani ( $\text{HNO}_3$ ). .....	63
Figura 33 - Espectro de absorção para Pani ( $\text{HNO}_3$ ). .....	64
Figura 34 - Espectro de absorção Pani ( $\text{NaOH}$ ) dos experimentos com prata. ....	64
Figura 35 - Espectro de absorção Pani ( $\text{HNO}_3$ ) dos experimentos com prata. ....	65
Figura 36 - Espectros de absorção para amostras com mesma quantidade de Pani ( $\text{NaOH}$ ). .....	66
Figura 37 - Espectros de absorção para amostras com mesma quantidade de Pani ( $\text{HNO}_3$ ). .....	67

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 1 - Quantidades de metal em diversas PCBS relatadas por diferentes pesquisadores. ....	17
Quadro 1- Principais compostos tóxicos dos REE.....	18
Tabela 2 - Materiais utilizados nos experimentos. ....	39
Tabela 3 - Variáveis e seus respectivos valores no planejamento experimental.....	40
Tabela 4 - Planejamento experimental composto de ponto central com duas variáveis. 40	
Tabela 5 - Massa das amostras para Espectroscopia UV-VIS.....	42
Tabela 6 - Quantidade de prata nas soluções de AgNO <sub>3</sub> após experimentos com Pani. 56	
Tabela 7 - Parâmetros para o modelo da Pani (HNO <sub>3</sub> ). ....	57
Tabela 8 - Resultado dos experimentos com Pani (HNO <sub>3</sub> ) e valores obtidos pelo modelo. 57	
Tabela 9 - Análise de Variância para modelo Pani (HNO <sub>3</sub> ). ....	58
Tabela 10 - Parâmetros para o modelo da Pani (NaOH). ....	58
Tabela 11 - Resultado dos experimentos com Pani (NaOH) e valores obtidos pelo modelo. 59	
Tabela 12 - Análise de Variância do modelo Pani (NaOH). ....	59

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
1.1 OBJETIVOS.....	15
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>16</b>
2.1 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS.....	16
2.2 PRATA .....	20
2.3 POLIMEROS INTRINSICAMENTE CONDUTORES .....	21
2.4 POLIANILINA.....	22
2.4.1 Mecanismo de condução .....	25
2.5 INTERAÇÕES ENTRE A PANI E PRATA.....	27
2.6 PROCESSO DE RECICLAGEM DE REE PARA RECUPERAÇÃO DA PRATA..	30
2.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COMPOSTO CENTRAL E METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA .....	32
2.7.1 Estimativa dos Erros .....	34
2.7.2 Identificação dos coeficientes significativos.....	35
2.7.3 Avaliação do modelo .....	36
2.7.4 Metodologia de superfície de resposta .....	37
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>38</b>
3.1 REAGENTES.....	38
3.2 EQUIPAMENTOS .....	38
3.3 SÍNTESE DA POLIANILINA.....	38
3.4 OBTENÇÃO DA BASE DE ESMERALDINA.....	40
3.5 RECUPERAÇÃO DE PRATA.....	40
3.6 CARACTERIZAÇÕES .....	41
3.6.1 Difração de Raio X.....	41
3.6.2 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	41
3.6.3 Espectroscopia UV/visível (UV-VIS) .....	41
3.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42
3.6.5 Espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS) .....	42

3.7 OBTENÇÃO DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO  
42

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
4.1 SÍNTESE DA PANI.....	43
4.2 REAÇÃO COM O NITRATO DE PRATA.....	43
4.3 ANÁLISE POR DRX.....	45
4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	49
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA INTEGRADA A ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X .....	51
4.6 QUANTIFICAÇÃO DA PRATA RECUPERADA E OBTENÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA. ....	56
4.7 ESPECTROSCOPIA UV-VIS .....	61
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>68</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Na última década a humanidade gerou gigantescas quantidades de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REE), que é caracterizado por sua complexa, tóxica e valiosa composição. O manejo inapropriado destes materiais pode contaminar águas, solos, afetando diretamente a qualidade e a sustentabilidade dos ecossistemas e podendo causar sérios danos à saúde humana (GRANT et al, 2013; ROUTELLA et al, 2021). Somente em 2019 a geração mundial de REE foi de 53,6 Mt em média 7,3 kg por pessoa, e os valores potenciais em matéria prima destes resíduos gerados foram de aproximadamente 57 bilhões de dólares americanos (FORTI et al, 2020). Apesar de representarem um grave problema ambiental, a reciclagem apropriada destes materiais é vista por muitos como uma promissora fonte secundária de metais raros e preciosos (ILANKOON et al, 2018; DOIDGE et al, 2019; MURTHY et al, 2022; PAN; WONG; Li, 2022).

A prata é um metal nobre com alta demanda global e pode ser encontrada em muitos REE. Sua recuperação é de grande interesse do ponto de vista econômico e ambiental, uma vez que fontes naturais de prata estão diminuindo, custos de sua extração aumentando e a toxicidade de íons de prata para comunidades marinhas, microbianas, invertebradas e vertebradas já foi demonstrada (SYED,2016). Portanto, ao longo das últimas duas décadas, pesquisadores investigaram a recuperação de prata a partir dos REE. Algumas rotas hidrometalúrgicas possibilitam a recuperação de quantidades significantes de prata, no entanto comumente fazem de uso de reagentes tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente (TUNUCK et al, 2012; SYED, 2016; MISHRA et al, 2021;).

A lixiviação é uma das etapas mais importantes em uma rota hidrometalúrgica, o processo consiste na oxidação e solubilização de íons metálicos em meio aquoso (MISHRA et al, 2021). Em seguida os íons podem ser recuperados por meio de técnicas como extração por solvente, precipitação química e redução eletroquímica (Syed, 2016). A lixiviação de placas de circuito impresso (PCB) com  $\text{HNO}_3$  é um processo com alta eficiência e uma boa alternativa em relação ao lixivantes comerciais mais tóxicos a base de cianeto (PETTER, VEID, BERNARDES, 2014). O  $\text{HNO}_3$  oxida a prata metálica a íons prata ( $\text{Ag}^+$ ), formando soluções de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), sendo assim investigar a recuperação de prata a partir de soluções de nitrato de prata é um bom modelo para desvendar possibilidades para a recuperação de  $\text{Ag}^0$  de REE.

Ainda que exista uma abundância de pesquisas a respeito de compostos para a recuperação de íons de prata em soluções de lixiviado em rotas hidrometalúrgicas,

um número pequeno de estudos investigou a utilização de polímeros de baixa toxicidade como a polianilina (Pani). Dimenska et al (2006) recuperaram mais de 90% de prata, ao reduzir de íons de prata em uma solução de  $\text{AgNO}_3$  com polianilina e polipirrol dopados com HCl, porém os pesquisadores admitiram a possibilidade de parte da prata recuperada resultar da reação da prata com o dopante formando AgCl.

Considerando a falta de uma avaliação apurada da eficiência da polianilina na redução de íons de prata de soluções aquosas. O presente trabalho investigou a eficiência da polianilina dopada com  $\text{HNO}_3$  na forma de sal e base de esmeraldina para reduzir íons de prata em soluções de  $\text{AgNO}_3$ , assim como a influência entre a proporção entre Pani/Ag no processo de redução.

## 1.1 OBJETIVOS

Avaliar e otimizar, através de planejamentos experimentais compostos de ponto central, a eficiência da Pani (sal e base de esmeraldina) na redução de  $\text{Ag}^+$  para  $\text{Ag}^0$  em soluções aquosas de  $\text{AgNO}_3$ , utilizadas como modelo de lixiviado de REE. Para atingir tal objetivo, os seguintes objetivos específicos:

- i. Sintetizar a polianilina;
- ii. Reduzir íons de prata em soluções de  $\text{AgNO}_3$ ;
- iii. Caracterizar as amostras;
- iv. Quantificar a prata recuperada nos ensaios;
- v. Otimizar o processo de recuperação.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção, serão apresentados tópicos sobre: O contexto atual do lixo eletrônico. Breve histórico dos polímeros intrinsecamente condutores. Síntese, propriedades e aplicações da polianilina. Interações polianilina/prata. Por fim será apresentado o contexto específico da recuperação de prata no processo de reciclagem de lixo eletrônico.

### 2.1 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS

O grande aumento na produção e consumo de Equipamentos Eletroeletrônicos é resultado direto do papel indispensável desses dispositivos nas sociedades contemporâneas. Como consequência, os REE crescem cada vez mais e, devido aos curtos ciclos de vida e alternativas reduzidas de reuso e reparos, eles representam um grave problema ambiental (FORTI et al., 2020).

No ano de 2019 a geração mundial de REE foi de 53,6 Mt, em média 7,3 kg por pessoa, correspondendo a um aumento de 58,6% em relação ao ano de 2010. É esperado que essa tendência continue e que em 2030 a produção global de REE atinja a casa das 70 milhões de toneladas. Em geral, as formas mais comuns de descartes destes resíduos são: em lixeiras comuns, coletas formais por instituições reconhecidas pelo governo e coletas informais por indivíduos e empresas (JHA et al., 2020).

A composição dos REE é complexa e variada, neles podemos encontrar até 69 elementos da tabela periódica, incluindo diversos metais pesados e preciosos, compostos poliméricos e cerâmicos. Mesmo tendo uma composição diversa, um padrão genérico para a caracterização dos REE é de 30% de compostos orgânicos (polímeros e retardadores de chamas), 30% de materiais cerâmicos (sílica, mica e alumina) e 40% de compostos inorgânicos (metais ferrosos e não ferrosos) (RAUTELA et al., 2021). Na Tabela 1 é possível visualizar a concentração de alguns metais pesados e raros em placas de circuito impresso (PCBs) de celulares, computadores e outros dispositivos descritas na literatura.

Tabela 1 - Quantidades de metal em diversas PCBS relatadas por diferentes pesquisadores.

Metal	Terena et al. (2017)	Arshadi, Yaghmaei & Mousavi (2018)		Guo (2009)		Tunali, M., Tunali, M., & Yenigun. (2021)	
	PCBs TC*	PCBs TC [%m/m]	PCBs de PC* [%m/m]	PCBs TC [mg/kg]	PCBs PC*[mg/kg]	PCBs TC [mg/kg]	PCBs PC [mg/kg]
Alumínio	0,382 [% m/m]	5,793	5,959	18333	21618	1290	29430
Bário	1,36 [% m/m]	-	-	10739	8050	-	-
Cadmio	<13 [mg/kg]	-	-	50647	33901	-	10
Chumbo	1,57 [% m/m]	1,119	1,455	2495	128242	10850	48170
Cobre	7 [% m/m]	21	14,510	333228	242986	493930	338020
Cromo	660 [mg/kg]	-	-	1792	268	410	50
Ferro	1,21 [%]	4,709	1,345	5366	69729	42770	108200
Manganês	440 [mg/kg]	0,515	0,119	654	372	2010	1120
Mercúrio	<0,15 [mg/kg]	-	-	12	7	-	-
Ouro	-	-	-	28	211	1330	500
Paládio	215 [mg/kg]	-	-	<5,6	<5,6	40	20
Prata	620 [mg/kg]	0,147	0,042	8118	6458	4810	2710
Selênio	<2 [mg/kg]	-	-	-	-	-	-
Sódio	320 [mg/kg]	-	-	1.197	1206	-	-
Zinco	0,219 [% m/m]	0,931	0,312	960	700	90	4040
Lítio	-	-	-	15	13	-	-
Níquel	-	-	-	13454	1331	-	-

\*TC= telefone celular; PC= computador.

Fonte: O autor, 2022.

Um dos maiores problemas ambientais dos REE é o descarte inadequado. Ao serem destinados a aterros sanitários podem contaminar o solo e águas subterrâneas com metais pesados, e se incinerados, a atmosfera (ROCHA, 2007; HA et al., 2009). Os efeitos da exposição simultânea aos compostos presentes nos REE ainda não são muito conhecidos, porém individualmente eles causam muitos danos à saúde humana (GRANT et al., 2013).

As rotas de exposição mais comuns são a inalação, ingestão e contato dermal. A exposição pode ser direta (contato com REE) ou indireta (contato com compostos dos REE via inalação ou em solos, águas e alimentos contaminados). Considerando crianças e fetos, a exposição pode ocorrer adicionalmente via amamentação e exposição placentária (RAUTELA et al., 2021). O Quadro 1 abaixo apresenta alguns dos compostos tóxicos presentes em REE, indicando a fonte e rota de exposição, assim como os efeitos gerados pela exposição.

Quadro 1- Principais compostos tóxicos dos REE.

Composto	Função	Rota	Efeitos	Referência
Éteres Difenílicos Policromados ( <i>polybrominated diphenyl ethers</i> )	Retardadores de chama, presente em recobrimentos de cabos e em peças de plástico	Ingestão, Inalação, contato dermal e transplacentário	Disfunções (neurocomportamental e endócrina) e certas atividades morfológicas na tireoide, fígado e rins de animais adultos.	(FEITEIRO; MARIANA; CAIRRÃO, 2021)
Perfluoralquilas ( <i>Perfluoroalkyl</i> )	Fornecem propriedades antiaderentes aos materiais e impermeabilidade à água e a óleos.	Ingestão, contato dermal, Inalação e transplacentária	Dislipidemia, asma, efeitos na resposta imunitária. Alto potencial de bioacumulação.	(RAPPAZZO; COFFMAN; HINES, 2017)
Bifenilas Policloradas ( <i>polychlorinated biphenyls</i> )	Fluido dielétrico, lubrificante hidráulico, composto refrigerante e óleo de corte, também presente em algumas tintas e adesivos	Ingestão, Inalação e contato transplacentário	Efeitos adversos nos rins, fígado, sistema endócrino e no desenvolvimento neural. Alguns PCBs estão associados a maiores riscos de câncer de próstata, testículo e linfomas.	(FAROON; RUIZ, 2016)
Chumbo	Utilizado em soldas elétricas. Presente em placas de circuito impresso, tubos de raios catódicos, bulbos de luz, monitores e baterias.	Inalação, ingestão e contato dermal	Elevados efeitos tóxicos agudos e crônicos em plantas, animais e microrganismos. Em seres humanos pode causar danos genéticos, no sistema nervoso central e periférico e no sistema endócrino.	(ZENG et al., 2020)
Cádmio	Revestimento anticorrosão para partes metálicas. Presente em placas de circuito impresso, baterias, detectores infravermelho, chips semicondutores, tubos de raio catódicos e celulares.	Ingestão e Inalação	Doença pulmonar obstrutiva e enfisema, distúrbios crônicos dos túbulos renais, Osteoporose, Anemia e Imunossupressão.	(ZENG et al., 2017)
Cromo	Revestimento anticorrosão para partes metálicas e em pigmentos para partes plásticas.	Inalação, ingestão e contato dermal.	A forma hexavalente do cromo é prejudicial ao meio ambiente e ao ser humano. Sua exposição ocupacional pode provocar asma e danos renais, cronicamente a exposição causa câncer pulmonar, ulceração e possíveis efeitos cardiovasculares, gastrintestinais, hematológicos e hepáticos.	(DESMARIAS; COSTA, 2019)
Mercúrio	Utilizado como catodo em baterias e pilhas. Presente em monitores de televisão e computador.	Inalação, Ingestão e contato dermal	O Mercúrio envenena funções celulares, conseqüentemente ele pode interferir em funções de qualquer órgão ou estrutura subcelular. Exposição crônica a doses significativas pode gerar	(YANG et al., 2020)

Composto	Função	Rota	Efeitos	Referência
			disfunção neurológica, eretismo, disfunção da tireoide, fadiga, delírio e alucinações, anorexia e distúrbios gastrointestinais.	
Níquel	Utilizado como catodo em baterias e material condutor em capacitores. Presente em placas de circuito impresso, chips e pequenos componentes elétricos.	Ingestão, contato dermal, transplacentário e inalação.	Quando em contato com a pele o níquel pode causar dermatites e variadas formas de reação alérgica. A exposição ocupacional pode causar disfunções no trato pulmonar, câncer de pulmão e nas vias respiratórias e pode interferir na saúde reprodutiva de homens.	(DAS et al., 2019)
Zinco	Dielétrico em capacitores e transistores Presente em tubos de raios catódicos e revestimentos metálicos.	Ingestão e Inalação.	Efeitos crônicos no sistema gastrointestinal, hematológico e respiratório. Adicionalmente, pode causar morte neuronal ao inibir produção de energia celular e interferir em processos mitocondriais e enzimáticos.	(NRIAGU, 2011)
Lítio	Utilizado como catodo em baterias recarregáveis. Presente principalmente em baterias de celular.	Ingestão, contato dermal e Inalação	Náuseas, vômito, letargia, tremor, fadiga, agitação, delírio, taquicardia, hipertonia, convulsões, hipotensão e até mesmo coma.	(HEDYA, 2018.)
Bário	Forte dielétrico em capacitores e atuadores. Presente em placas de circuito de celulares e microeletrônicos.	Ingestão, contato dermal e Inalação	A ingestão de pequenas quantidades em curtos períodos pode provocar vômito, cólica estomacal, diarreia, dificuldade respiratória, alteração da pressão sanguínea, adormecimento da face e debilidade muscular.	(PEANA et al., 2021)
Berílio	Ligas cobre-berílio são utilizadas em cabos de fibra óptica, conectores, soquetes, termostatos e chips. Presente em baterias, computadores e componentes cerâmicos dos eletrônicos.	Ingestão, Inalação e contato transplacentário.	Causa calafrios, febre, tosse dolorosa e acúmulo de fluidos nos pulmões, podendo levar à morte. A inalação de compostos insolúveis pode levar à beriliose, quando os pulmões são lesados (formam-se granulomas).	(BUCHNER, 2020)

Fonte: O autor, 2022.

Apesar de representarem um grave problema ambiental, os REE possuem grande potencial econômico e são chamados de “minas urbanas” por apresentarem uma gama extensa de metais raros e preciosos, como ouro e prata, cuja disponibilidade natural

é limitada e os métodos de extração muito danosos ao meio ambiente. Em 2019, por exemplo, o valor potencial em matérias primas dos REE foi de aproximadamente 57 bilhões de dólares (DOIDGE et al., 2016; FORTI et al., 2020).

Contudo, estudos identificaram altas concentrações de metais pesados, compostos bromados no solo e no ar nas proximidades de instalações de reciclagem e recuperação de metais na China e na Índia, traços de metais pesados em excesso também foram identificados no sangue dos trabalhadores das fábricas e moradores da redondeza (HA et al., 2009; SONG; LI, 2014; ZENG et al., 2020). Fatos como esses evidenciam e reforçam a noção de que a reciclagem de REE só faz sentido em um contexto de sustentabilidade, se forem economicamente viáveis, quando não geram resíduos mais danosos que os próprios REE, e as instalações destes processos não configurarem focos de contaminação dos compostos tóxicos presentes.

Desta forma, a reciclagem sustentável dos REE ganha cada vez mais atenção do ponto de vista social, econômico e ambiental, a partir da de reinserção de metais na cadeia produtiva, principalmente os de alto valor de mercado, cuja extração e disponibilidade natural é cada vez mais danosa ao meio ambiente e mais escassa. Assim, a reciclagem eficiente destes resíduos pode representar uma grande economia e abrandar impactos ao meio ambiente (DOIDGE et al., 2016; FORTI et al., 2020).

## 2.2 PRATA

A prata é conhecida desde tempos pré-históricos e devido a suas características físicas e químicas vem sendo utilizada pela humanidade em aplicações nas mais diversas áreas como: eletrônica, elétrica, catálise, baterias, joias, talheres, material odontológico e biomédico, medicamentos, desinfetantes no tratamento de águas residuais de processos de alimentos/bebidas (SYED, 2016).

Atualmente aproximadamente 31% das aplicações da prata estão relacionadas a equipamentos e componentes eletrônicos, e a demanda global deste metal vem escalando progressivamente com o aumento do consumo de equipamentos eletroeletrônicos (EE) (SYED, 2016). As taxas de reciclagem, todavia, não crescem satisfatoriamente de um ponto de vista sustentável, em 2021, por exemplo, somente 21% da produção global total de prata foi reciclada (PHILIP NEWMAN et al., 2022).

A prata não é o mais raro e não tem maior valor de mercado entre os metais presentes nos REE, todavia sua concentração neste tipo de resíduo é relativamente alta. Além disso, seu papel é fundamental na produção de EE e existe uma crescente

preocupação e regulamentação a respeito da poluição ambiental causada por íons de prata, cuja toxicidade e bioacumulação comprovadamente causam danos aos invertebrados, vertebrados (incluindo humanos) e a comunidade marinha (ECKELMAN; GRAEDEL, 2007; WANG et al., 2012).

As fontes naturais de prata estão diminuindo e custos de extração estão se tornando mais caros e com maiores riscos ao meio ambiente, portanto a recuperação de prata a partir de fontes secundárias e sua reinserção na cadeia produtiva é de grande interesse do ponto de vista ambiental e econômico (SYED, 2016).

### 2.3 POLÍMEROS INTRINSICAMENTE CONDUTORES

Um polímero dito intrinsecamente condutor (PIC), é aquele formado por cadeias hidrocarbônicas unidas através de ligações químicas conjugadas que sob certas circunstâncias (dopagem) garantem ao composto condutividade elétrica e iônica (FAEZ et al, 2000).

Discussões a respeito da origem dos polímeros intrinsecamente condutores usualmente tomam como ponto de partida os trabalhos de Shirakawa et al (1977) e Chiang et al (1977) que sintetizaram o poliacetileno e evidenciaram suas propriedades condutoras. Os pesquisadores receberam o Nobel de 2000 pela “descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores”. Todavia, nas últimas décadas, diversos documentos evidenciaram que a história destes materiais é consideravelmente mais antiga do que a segunda metade dos anos 70 (RASMUSSEN, 2017).

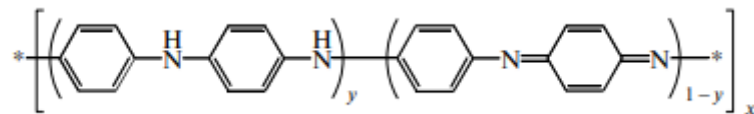
O trabalho mais antigo a relatar a propriedade condutora destes materiais foi o de Don Weiss et al (1963) que investigou as propriedades do polipirrol e estabeleceu a relação entre uma boa condutividade e um elevado grau de conjugação. O pioneirismo do trabalho de Weiss é notável, pois foi a partir deste trabalho que diversos polímeros com propriedades condutoras foram sintetizados e este campo de pesquisa conquistou o interesse de diversos pesquisadores.

Desde sua descoberta, muitos trabalhos abordando síntese, propriedades físicas e químicas e aplicações de polímeros condutores foram desenvolvidos. Dentre as mais diversas aplicações para estes materiais destacam-se: sensores químicos e biológicos, células fotovoltaicas, dispositivos de armazenamento de dados, transistores e supercapacitores (JANG, 2006).

## 2.4 POLIANILINA

A polianilina (Pani) é um PIC de anilina ( $C_6H_5NH_2$ ), seu monômero, uma amina aromática onde um radical fenil está ligado a um grupo amino. A Pani é formada por unidades de repetição que contém uma forma reduzida (dois anéis benzenóides) ( $y$ ) e outra oxidada (um anel quinóide e um benzenóide) ( $1-y$ ), com  $y$  variando de 0 à 1 (BOEVA; SERGEYEV, 2014; VARGAS et al., 2018).

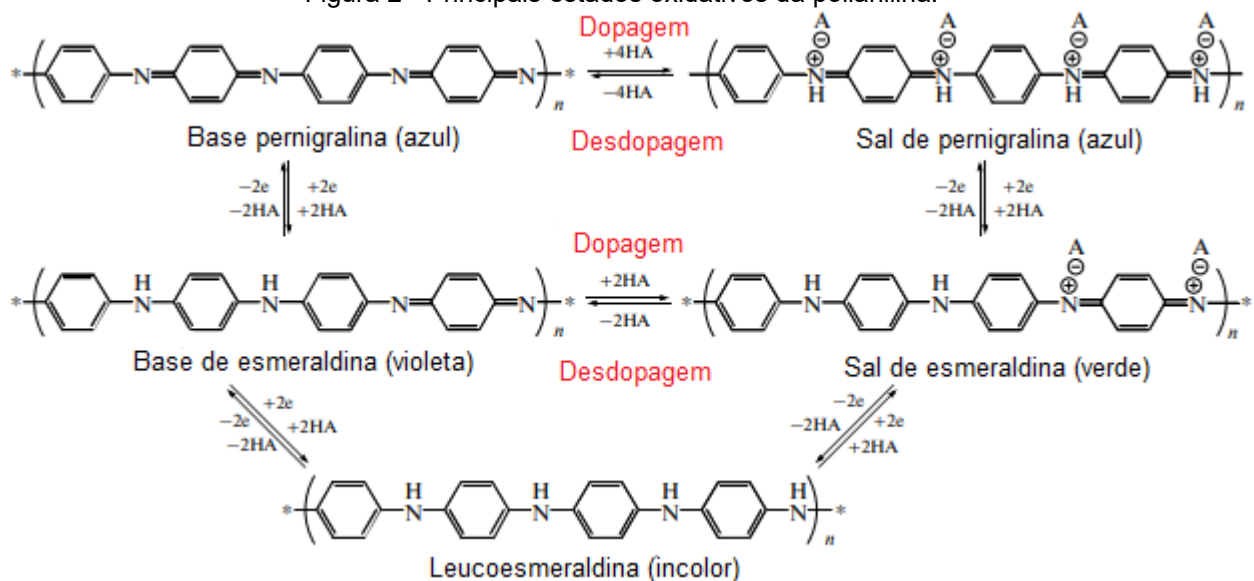
Figura 1 - Estrutura da polianilina com os monômeros reduzidos e oxidados.



Fonte: BOEVA; SERGEYEV, 2014.

Os estados de oxidação do polímero são determinados pelo valor de  $y$ , isto é, pela relação entre as porções reduzidas ( $y$ ) e oxidadas ( $1-y$ ) na cadeia polimérica (SAMADI et al., 2021). Os três principais estados oxidativos da polianilina são: leucoesmeraldina ( $y=1$ ), esmeraldina ( $y=0,5$ ) e pernigralina ( $y=0$ ), nos quais o polímero se encontra completamente reduzido, parcialmente reduzido e completamente oxidado, respectivamente (Figura 1). Diferentes estados de oxidação (Figura 2) correspondem a diferentes cores, estabilidade e condutividade, fazendo da polianilina um polímero condutor dotado de propriedades únicas e ajustavelmente variadas (SAMADI et al., 2021).

Figura 2 - Principais estados oxidativos da polianilina.

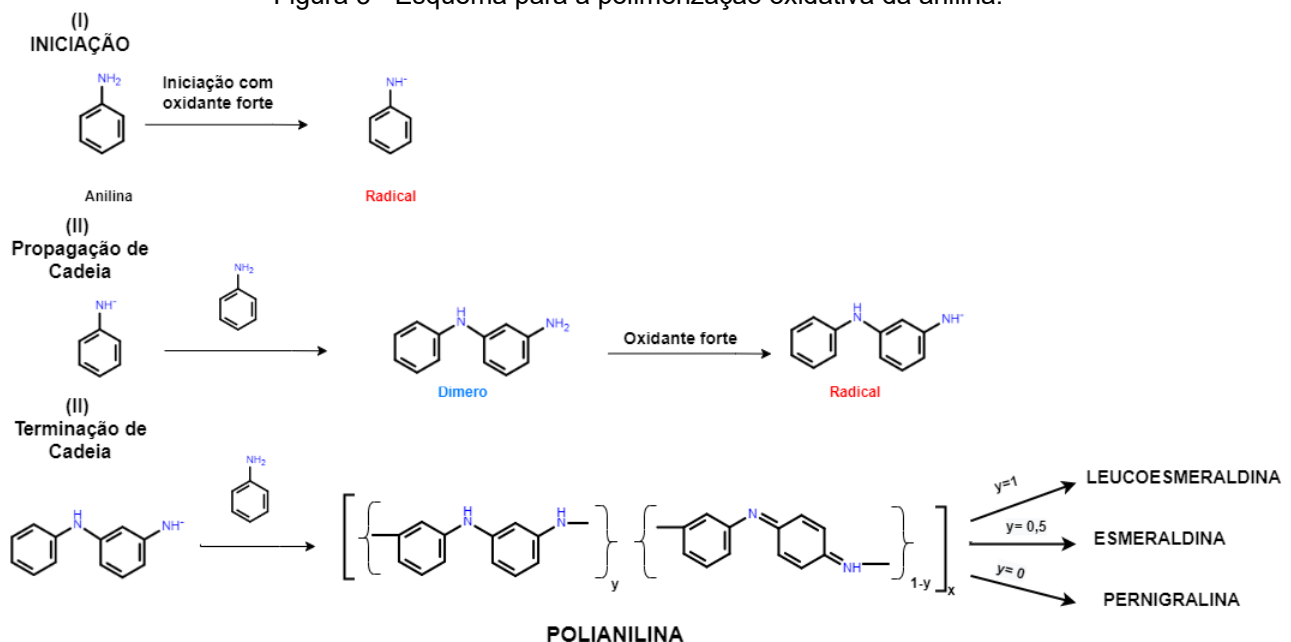


Fonte: Adaptado de SAMADI et al, 2021.

A polianilina pode ser sintetizada pela polimerização química ou eletroquímica da anilina e suas propriedades, estrutura, morfologia e estados de oxidação dependem dos parâmetros reacionais como temperatura, tempo de regime, tipo de oxidante, tipo de dopante e solvente. A polimerização química possibilita que o polímero seja impregnado em matrizes isolantes, já a rota eletroquímica é restrita a utilização de substratos condutores, contudo, apresenta maior possibilidade de controle de morfologia e propriedades (BOEVA; SERGEYEV, 2014).

A rota química consiste na polimerização oxidativa do monômero, envolvendo a utilização de meios ácidos na presença de oxidantes fortes como persulfato de amônio, dicromato de potássio ou cloreto de ferro. Este processo de síntese pode ser dividido em três etapas: a iniciação (I), propagação de cadeia (II) e terminação (III) (Figura 3). A principal função do oxidante é remover um próton da molécula de anilina, sem criar uma ligação de coordenação forte com o substrato ou com o produto. O crescimento da cadeia polimérica se dá pela reação redox entre o radical formado na etapa de oxidação e o monômero (BAVANE, 2014; SAMADI et al., 2021).

Figura 3 - Esquema para a polimerização oxidativa da anilina.



Fonte: O autor, 2022.

A história da polianilina precede por muito o descobrimento da classe dos polímeros condutores nas décadas de 60 e 70, os primeiros relatos a respeito do polímero remontam os anos de 1834. Muito embora na época não fosse chamado de “polianilina”, com o conhecimento atual desse polímero e as publicações descritivas dos pesquisadores,

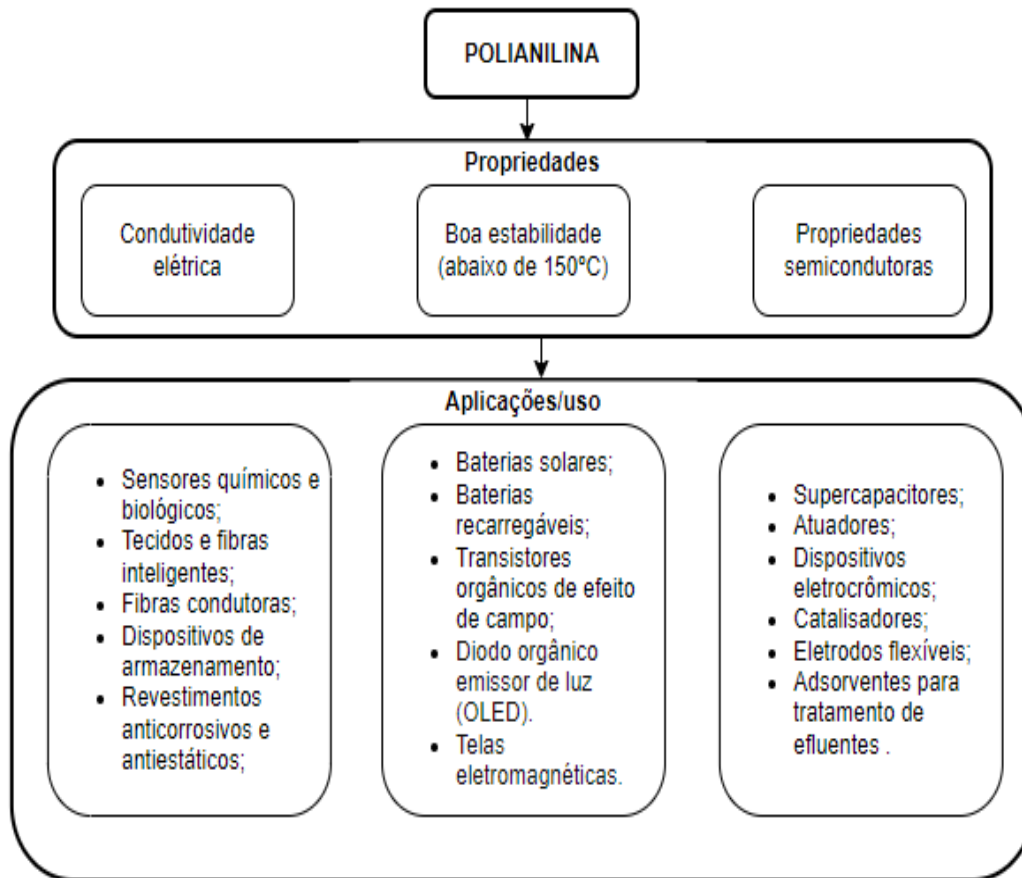
é sabido que de fato os pesquisadores estavam sintetizando este polímero, enquanto exploravam propriedades de destilados de carvão e alcatrão. (RAMUSSEN, 2017).

Friedlieb Ferdinand Runge em 1834 e Carl Julius Fritzsche em 1840, separadamente conseguiram obter compostos com cores fortes através da exposição da anilina ou de seus sais a agentes oxidantes em meio ácido (FRITSCHE, 1840; RUNGE, 1834). Ainda em 1843, Fritzsche analisou a composição de um sólido obtido após a reação de uma solução alcoólica de sal de anilina com clorato de potássio em HCl, a fórmula empírica obtida foi  $C_{24}H_{20}N_4Cl_2O$ , que está em quase perfeita concordância com a estrutura do sal de esmeraldina (FRITZSCHE, 1843; RAMUSSEN, 2017).

Embora sem muito destaque na época, os materiais sintetizados em seus trabalhos foram aplicados a corantes comerciais em anos seguintes. Além disso, através de seus trabalhos é possível atestar a polianilina como o primeiro e mais antigo polímero condutor, sendo aos menos 120 anos mais “jovem” que o polipirrol descrito por Don Weiss (RAMUSSEN, 2017).

Até a descoberta de suas propriedades condutoras na década de 1960, a aplicação da polianilina era voltada para a produção de tintas e corantes. Alguns autores afirmaram que a polianilina foi um dos polímeros orgânicos reinventados com o descobrimento dos PCIs, estabelecendo-se como um novo e promissor material devido sua notável condutividade e fácil síntese (SYED; DINESAN, 1991). Mesmo com limitações devido à sua instabilidade de sua condutividade acima de 150 °C e em pH neutro causada pela quebra da ligação entre o dopante e a cadeia polimérica (BHADRA; SINGHA; KHASTGIR, 2007). A polianilina vem sendo utilizada com sucesso em sistemas fechados (controlados) em diversas áreas da engenharia e da eletrônica (Figura 4).

Figura 4 - Polianilina, principais propriedades e aplicações.

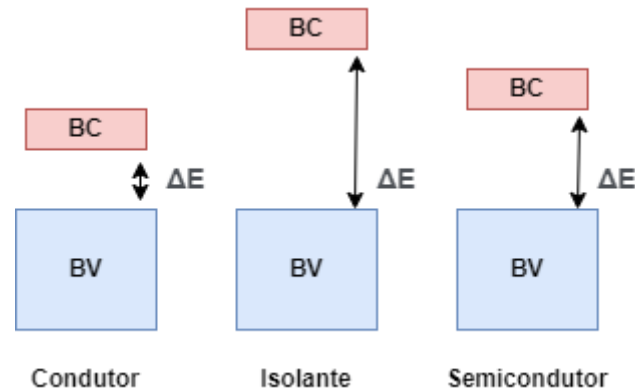


Fonte: Adaptado de BOEVA; SERGEYEV, 2014.

#### 2.4.1 Mecanismo de condução

A condutividade elétrica da polianilina se origina do deslocamento completo dos elétrons  $\pi$  na cadeia principal do polímero. De acordo com a teoria de bandas, os orbitais ligantes e antiligantes  $sp^2$  hibridizados de materiais com ligações duplas conjugadas, geram bandas de energia ocupadas e vazias. A banda ocupada de maior energia é chamada banda de valência (BV), e a banda desocupada de menor energia é chamada banda de condução (BC). A diferença de energia ( $\Delta E$ ) entre elas é chamada de *gap* de energia (Figura 5), quanto menor o  $\Delta E$  maior a facilidade dos elétrons de se movimentarem entre as bandas energéticas. Para esta classe de materiais conduzir são necessárias: (1) elétrons devem ter energia suficiente para transacionarem de BV para BC; e (2) ambas as BV e BC devem estar parcialmente ocupadas (KITTEL, 2005).

Figura 5 - Ilustração esquemática para as bandas de energia de um condutor, um isolante e um semicondutor.

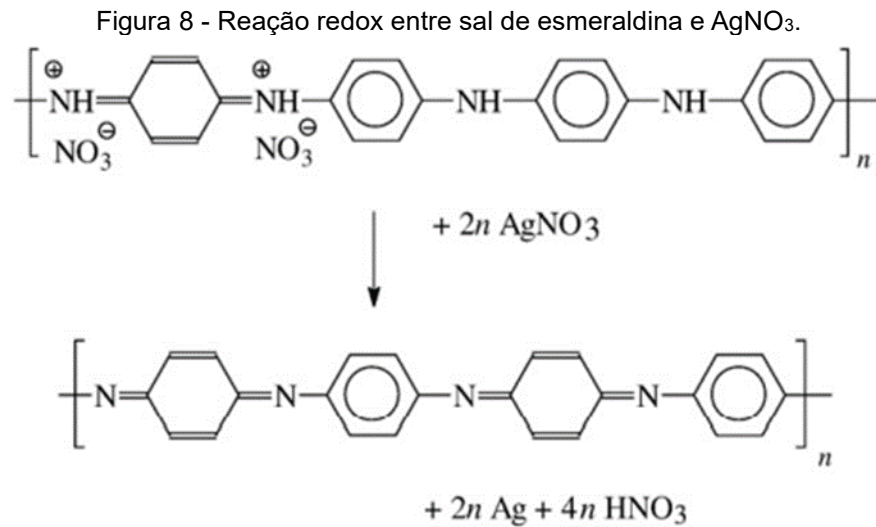


Fonte: Adaptada de Kittel (2005).

A polianilina na forma de base de esmeraldina é um semicondutor, no entanto a sua estrutura de banda pode ser alterada através da dopagem por protonação. Este processo ocorre principalmente nos nitrogênios imínicos ( $-N=$ ) (Figura 6). Quando estes nitrogênios são protonados ocorre a formação de um cátion radical (também chamado de polaron – spin  $\frac{1}{2}$ ), como na base de esmeraldina existem dois nitrogênios imínicos adjacentes, forma-se dicátions de spin 0 (chamados de bipolarons). Devido à instabilidade dos bipolarons, eles se separam formando uma rede de polarons adjacentes a nitrogênios neutros doadores de elétrons. Esta rede é responsável pela condução elétrica do polímero, na qual os elétrons disponíveis do hidrogênio neutro podem “saltar” (*hopping mechanism*) para o polaron (spin  $\frac{1}{2}$ ) e assim por diante Figura 7 (ABU-THABIT, 2016).

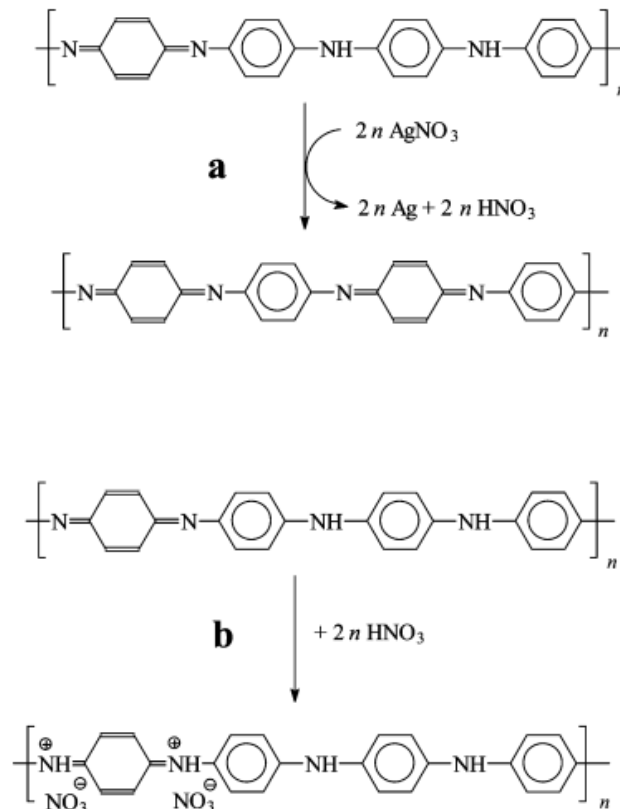


polianilina é oxidada para sua forma pernigralina (LIU et al., 2018; RASCÓN-LEON et al., 2018; SHUKLA et al., 2012; STEJSKAL et al., 2009; TRCHOVÁ; STEJSKAL, 2010; WU et al., 2017). Quando expostos ao  $\text{AgNO}_3$  tanto a base quanto o sal de esmeraldina (íons dopantes  $\text{NO}_3^-$ ) são oxidadas e prata metálica é produzida junto com a formação  $\text{HNO}_3$  (Figura 8). No caso da base de esmeraldina, o  $\text{HNO}_3$  gerado pode eventualmente protonar o polímero (Figura 9).



Fonte: Trchová & Stejskal, 2010.

Figura 9 - Reação: (a) redox da base de esmeraldina e  $\text{AgNO}_3$ , (b) protonação da base de esmeraldina com  $\text{HNO}_3$ .



Fonte: Šeděnková. et al, 2009.

As interações se originam da afinidade da prata com os sítios de nitrogênio da cadeia polimérica. No caso do polímero reduzido onde existem mais elétrons disponíveis, a transferência de carga entre nitrogênio e prata é direta levando a redução de  $\text{Ag}^+$  para  $\text{Ag}^0$ . A polianilina mais oxidada, na forma de pernigralina só consegue fazer uma transferência parcial da densidade eletrônica do nitrogênio para a prata, resultando na formação do complexo Prata-Polianilina (ZHANG et al., 1995).

Em anos recentes, diversos trabalhos tiveram como objetivo a obtenção de compósitos e nanocompósitos baseados na Pani e  $\text{Ag}^0$  com propriedades superiores e distintas da forma pura do polímero (HUSSAIN et al., 2018; NODEHI; RAFATI; GHAFARINEJAD, 2018; POUDEL; SHIN; KIM, 2021; SALEM; ELSHARKAWY; HABLAS, 2016; SHINDE; KHER., 2014). Dimenska et al (2006) investigaram a redução de íons de prata de soluções de  $\text{AgNO}_3$  utilizando polianilina e polipirrol preparados em soluções de HCl, os pesquisadores recuperaram mais de 90% da prata nas soluções. Porém eles admitiram que parte prata recuperada poderia ser resultado da reação com os íons cloreto do ácido dopante e formação  $\text{AgCl}$  invés de prata metálica.

Anos mais tarde Stejskal et al (2009) demonstraram e concluíram que quando o ácido dopante da Pani reage com íons de prata formando um sal de prata insolúvel, tal sal estará presente na amostra além da prata metálica. Desta maneira é possível argumentar que existe um *gap* no que diz respeito a uma avaliação apurada da eficiência da polianilina na redução de  $Ag^+$  para  $Ag^0$  em soluções de  $AgNO_3$ .

## 2.6 PROCESSO DE RECICLAGEM DE REE PARA RECUPERAÇÃO DA PRATA

A natureza heterogênea e complexa dos REE é o maior obstáculo para a reciclagem destes resíduos. Em geral, as placas de circuito impresso (PCBs), componente essencial em qualquer dispositivo elétrico é a parte do REE que apresenta a maior fração de metais. Desta maneira, para a recuperação de metais deve-se separar as PCBs de outras partes dos dispositivos afins de processá-las separadamente. Além desta separação inicial, diversos outros processos, mecânicos, físicos e químicos fazem parte de rotas já propostas para a reciclagem e recuperação de metais a partir de REE (AHIRWAR; TRIPATHI, 2021; SYED, 2016; TUNCUK et al., 2012).

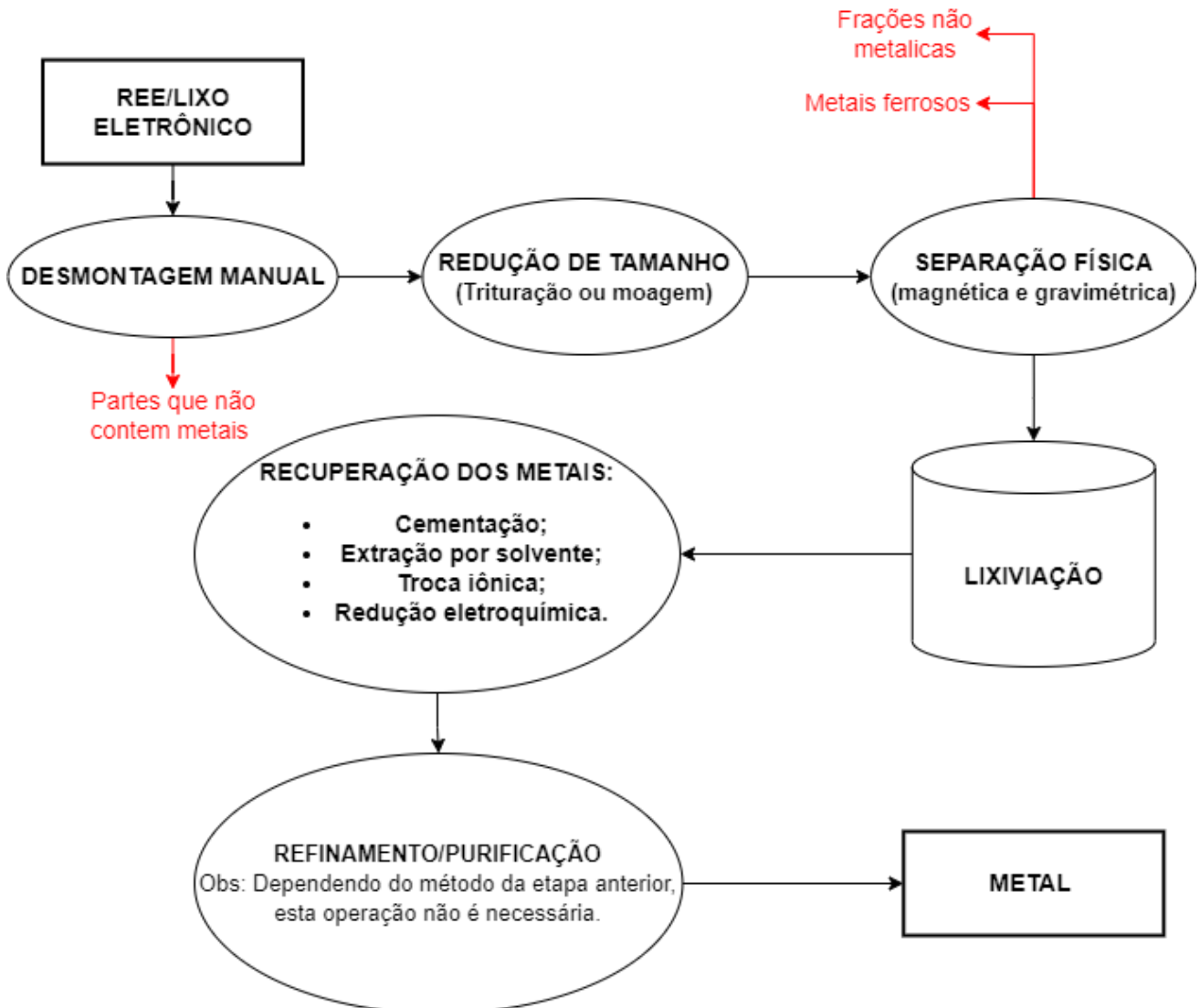
Existem numerosas tecnologias de ponta no que tange recuperação de metais de REE, entre elas destacam-se os processos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos e biometalúrgicos para o tratamento dos resíduos sólidos e subsequente recuperação de vários metais (ASHIQ; KULKARNI; VITHANAGE, 2019; TAYLOR, 2004; TUNCUK et al., 2012; WU et al., 2017). No método convencional de pirometalúrgia tem-se a emissão de poluentes orgânicos persistentes, já os novos processos biometalúrgicos apesar de menos danosos ao meio ambiente e a saúde humana, apresentam limitações nas taxas de lixiviação de metais por bactérias. Os métodos hidrometalúrgicos, por sua vez, são mais exatos, mais previsíveis, permitem um alto grau de controle e são mais economicamente viáveis para a recuperação de metais de lixo eletrônico (JADHAV; HOCHENG, 2015; WU et al., 2017b).

Todavia, em uma rota de recuperação hidrometalúrgica a etapa que segue a lixiviação dos metais geralmente envolve processos como: a cementação, no qual um segundo metal é adicionado para a obtenção do material desejado; a extração por solvente, que utiliza solventes orgânicos ou complexos de cianeto; a utilização de resinas/membranas de troca iônica ou reduções eletroquímicas, associados a um elevado gasto energético (WU et al., 2017). Portanto o desenvolvimento de um processo sem a utilização de reagentes metálicos, solventes orgânicos tóxicos e com menor custo energético é desejado para uma reciclagem mais sustentável.

A primeira etapa no processo de reciclagem do REE (Figura 10) é a

desmontagem manual, que consiste na separação de PCBs e outras partes que contêm metais valiosos das partes desmontáveis que são inteiramente plásticas ou cerâmicas (além de parafusos e porcas) como vidros e revestimentos. Em seguida, os PCBs são triturados ou moídos até o tamanho adequado, no caso de rotas hidrometalúrgicas, por exemplo, as partículas devem ser menores que 2 mm (TUNCUK et al., 2012).

Figura 10 - Diagrama simplificado das etapas para o processo de recuperação de metais.



Fonte: Adaptado de SYED, 2016.

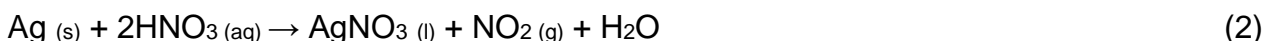
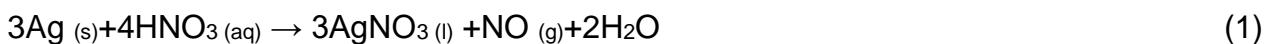
Os materiais triturados são então separados de acordo com seus pesos específicos por gravimetria, que permite a separação de metais: alto peso específico, e não metais - baixo peso específico. Em seguida, é feita a separação magnética dos metais ferrosos e dos metais mais valiosos (não-ferrosos) (SYED, 2016b).

A próxima etapa é a lixiviação, nela os metais valiosos são solubilizados meio aquoso. Os principais parâmetros que controlam a cinética e extensão deste processo

são: tamanhos de partícula, tipo de lixiviante, concentração de lixiviante, temperatura, pH, proporção sólido/líquido e agitação (ASHIQ; KULKARNI; VITHANAGE, 2019). Os lixiviantes comerciais mais comuns são a base de cianeto, tiourea, haletos e tiosulfato, que são agentes potencialmente tóxicos, com baixa estabilidade química e de grande impacto ao meio ambiente (TUNCUK et al., 2012).

A lixiviação ácida pode ser considerada uma alternativa menos danosa em comparação com a utilização de lixiviantes mais comuns, em especial a utilização do ácido nítrico torna-se uma opção muito interessante para a recuperação de metais, uma vez que sua peculiar natureza oxidante faz com que não seja necessária a adição de outros agentes oxidantes durante o processo. Além disso em um sistema fechado é possível regenerar o HNO<sub>3</sub> a partir dos óxidos nítricos gasosos formados em sua reação com os metais (BAS; DEVECI; YAZICI, 2014) .

Considerando as metodologias de recuperação de prata utilizando polianilina, o ácido nítrico se torna mais promissor, uma vez que ele é capaz de extrair seletivamente metais como Ag (>97%), Cu, Ni e Pb sem solubilizar Au que é um interferente, pois também reage com a polianilina (BAS; DEVECI; YAZICI, 2014; RAJAHALME; PERÄMÄKI; VÄISÄNEN, 2022). A reação de dissolução da prata em ácido nítrico depende da concentração do ácido, em soluções diluídas a reação (1) é aplicável, quando concentrada a reação (2) é considerada (MOZAMMEL et al., 2006) .



## 2.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COMPOSTO CENTRAL E METODOLOGIA DA SUPERFICIE DE RESPOSTA

Muitas vezes em um sistema, diversos fatores ou variáveis podem influenciar a resposta desejada. Após a seleção das variáveis que são possíveis de serem estudadas e que provavelmente interferem no sistema, as variáveis que não forem selecionadas devem ser fixadas durante todo o experimento (LEARDI, 2009).

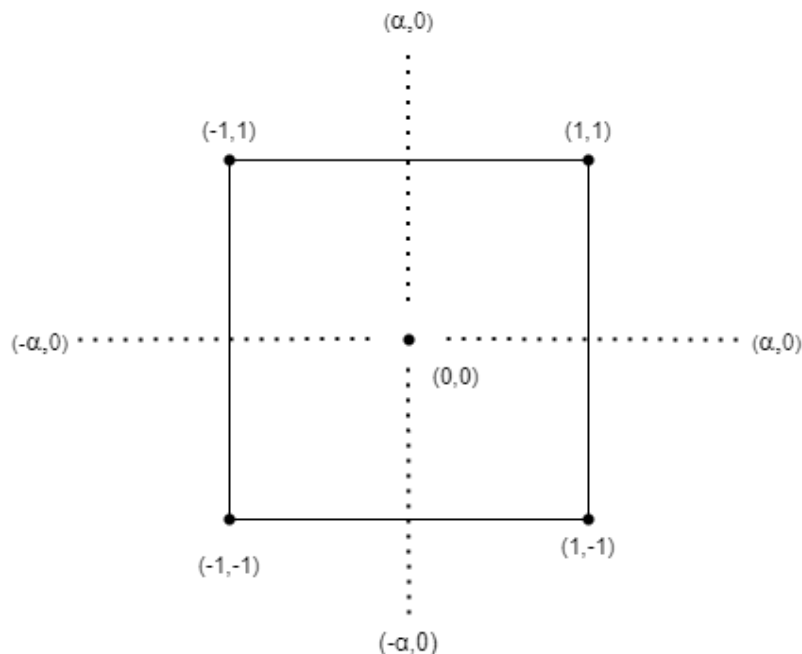
Em um planejamento fatorial são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta. Se a combinação de n fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de 2<sup>n</sup> experimentos. Em geral os níveis de fatores quantitativos são nomeados pelos sinais – (menos) e + (mais) para o nível mais baixo e alto, respectivamente (TEÓFILO;

FERREIRA, 2006).

Em um planejamento composto central além dos pontos experimentais nos dois níveis de um planejamento fatorial ( $x = -1$  e  $+1$ ) existe um nível zero em que o ponto central ( $x=0$ ) consiste no valor médio dos níveis das variáveis. São adicionados também experimentos em pontos axiais ( $x = \pm\alpha$ ,  $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$ ). Estes pontos são situados nos eixos do sistema de coordenadas com distância  $\pm\alpha$  da origem (LEARDI, 2009; NOVAES et al., 2017; TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

A Figura 11 ilustra os pontos experimentais no sistema de coordenadas definidas pelos eixos x e y.

Figura 11 - Pontos experimentais do planejamento experimental.



Fonte: Adaptado de Teófilo e Ferreira, 2006.

Para a construção de um planejamento CCD (colocar definição) é necessário definir o número de variáveis a serem estudadas ( $k$ ) e quantos experimentos serão realizados no ponto central ( $h$ ). O número de experimentos a ser realizado é dado por  $2^k + 2h + 1$ . O valor de  $\alpha$  varia com os números de variáveis, quando  $k = 2$   $\alpha = 1,414$ . Os níveis  $\alpha$  necessitam ser decodificados para os valores experimentais dos níveis das variáveis a serem estudadas, para isso utiliza-se a equação 3 (LEARDI, 2009; TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

$$x_x = \frac{z_i - z_0}{\frac{\Delta z}{2}} \quad (3)$$

Em que  $x_x$  é o valor codificado do planejamento,  $z_i$  o valor experimental do nível,  $z_0$  o valor médio entre os níveis (+) e (-), e  $\Delta z$  é a diferença entre os níveis (+) e (-).

Assume-se desde o início dos experimentos que o domínio experimental é regido por alguma função descrita pelas variáveis experimentais. Essa função muitas vezes pode ser aproximada por um polinômio, o qual pode fornecer uma boa descrição entre os fatores e a resposta obtida. Em geral os polinômios mais utilizados são os mais simples, contendo apenas termos lineares, contudo é possível utilizar polinômios mais complexos com maior grau (LEARDI, 2009). Um exemplo de um polinômio de segundo grau para um planejamento composto central de duas variáveis  $x$  e  $y$ :

$$\hat{z} = b_0 + b_1x + b_2y + b_{11}x^2 + b_{22}y^2 + b_{12}xy + e \quad (4)$$

Onde  $b_0$  é o valor populacional da média das respostas obtidas,  $b_1$  e  $b_2$  os coeficientes relacionados as variáveis  $x$  e  $y$ ,  $b_{11}$  e  $b_{22}$  coeficientes dos quadrados das variáveis,  $b_{12}$  o coeficiente para a interação  $xy$  e  $e$  é o erro aleatório associado ao modelo.

O modelo descrito pela Equação 4, pode ser representado na forma matricial pela Equação 5.

$$\hat{\vec{z}} = Xb \quad (5)$$

Em que  $\hat{\vec{z}}$  é o vetor das respostas estimadas pelo modelo e  $b$  o vetor de regressão. Através do método dos quadrados mínimos, definido pela Equação 6, é possível determinar o vetor de regressão  $b$ .

$$b = (X^tX)^{-1}X^t\hat{z} \quad (6)$$

Onde  $X^t$  é a transposta de  $X$  e  $(X^tX)^{-1}$  é a matriz inversa do produto da transposta de  $X$  com ela mesma.

### 2.7.1 Estimativa dos Erros

Normalmente, os resultados obtidos em experimentos de planejamento consistem em uma pequena amostra de um hipotético conjunto maior. Destes dados podemos obter a média amostral, a variância amostral e o desvio padrão amostral através das Equações 7, 8 e 9 (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

$$\bar{z} = \frac{\sum_{i=1}^r z_i}{r} \quad (7)$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^r (z_i - \bar{z})^2}{(r - 1)} \quad (8)$$

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^r (z_i - \bar{z})^2}{(r - 1)}} \quad (9)$$

Em que  $r$  é o número de replicatas, isto é, o número de ensaios realizados em um mesmo ponto experimental,  $z_i$  os valores de cada observação individual,  $\bar{z}$  o valor médio,  $s^2$  a variância e  $s$  o desvio padrão.

A partir das repetições realizadas no ponto central, é possível obter a média e a variância das replicatas de acordo com as equações (7) e (8). O produto da matriz  $(X^t X)^{-1}$  com o valor da variância obtida através das repetições no ponto central fornece a matriz  $V(b)$  (10), conhecida como matriz de variância-covariância. A matriz  $V(b)$  é simétrica e os elementos de sua diagonal são as variâncias dos parâmetros de regressão. Os elementos de outras posições são as covariâncias entre os parâmetros de regressão. A raiz quadrada dos valores da diagonal principal da matriz determina os valores dos erros padrão  $s$  dos coeficientes (Equação 11) (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

$$V(b) = (X^t X)^{-1} s^2 \quad (10)$$

$$s_{bi} = \pm \sqrt{v(b)_{ii}}, i = 1, 2, \dots, n \quad (11)$$

### 2.7.2 Identificação dos coeficientes significativos.

A significância dos coeficientes pode ser determinada através do teste  $t$  (distribuição de Student) e do valor  $p$ .

Pelo teste  $t$ , considerando uma confiança de 95% um coeficiente é significativo, isto é, seu valor não se confunde com seu erro, quando  $|t_{calc}| > t_{95\%}$ . Caso contrário o coeficiente é não significativo e não é incluído na equação do modelo que formará a superfície de resposta (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

O valor de  $t_{calc}$  pode ser obtido através da Equação 12.

$$t_{calc} = \frac{b_i}{s_{bi}} \quad (12)$$

Os valores  $p$  dos testes estatísticos amostrais geralmente são obtidos por

funções em softwares estatísticos. Considerando um nível de significância de  $\alpha$ , se  $p \leq \alpha$  o coeficiente é significativo, caso contrário o coeficiente é não significativo (CHRISTENSEN, 1996).

### 2.7.3 Avaliação do modelo

O modelo obtido pode não ser exatamente aquele que descreve a região estudada do sistema e, neste caso, não pode ser usado para fazer estimativas para deslocamento e muito menos para extrair conclusões sobre a região ótima. Uma forma de analisar o modelo é através da análise de variância ANOVA (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Na ANOVA a variação total da resposta é definida como a soma quadrática de dois componentes: a soma quadrática da regressão ( $SQ_{reg}$ ) e a soma quadrática dos resíduos ( $SQ_{res}$ ). A soma quadrática da variação total, corrigida para a média (SQ) é dada pela Equação 13.

$$SQ = SQ_{reg} + SQ_{res} \quad (13)$$

O valor de  $SQ_{reg}$  é a soma dos quadrados da diferença entre o valor estimado do modelo e o valor médio das replicatas. Já o valor de  $SQ_{res}$  é a soma dos quadrados da diferença entre cada observação e o valor estimado. É possível ainda desmembrar  $SQ_{res}$  em duas partes. A soma quadrática do erro puro  $SQ_{ep}$ , que corresponde a soma quadrática da diferença entre o valor de cada observação no nível e a média de todas as observações naquele nível. E a soma quadrática da falta de ajuste  $SQ_{faj}$ , cujo valor é a soma quadrática da diferença do valor estimado no nível e a média de todas as observações (CHRISTENSEN, 1996).

A divisão da soma quadrática de cada fonte de erro por seu grau de liberdade fornece a média quadrática (MQ). A razão entre as  $MQ_{reg}$  e  $MQ_{res}$ , e  $MQ_{faj}$  e  $MQ_{ep}$  podem ser utilizadas para comparar essas fontes de variação através do teste F (distribuição de Fisher) ao considerarmos seus graus de liberdade ( $v_1$  e  $v_2$ ), pois  $MQ_1/MQ_2 \approx F_{v_1, v_2}$ . Por exemplo, considerando então um nível de significância de 0,05 e  $F_{calc}$  como a razão entre  $MQ_{faj}$  e  $MQ_{ep}$  ou  $MQ_{reg}$  e  $MQ_{res}$ , se  $|F_{calc}| \geq F_{0,05}$  então as fontes de variação são diferentes e que o valor estatístico amostral observado é significativo (CHRISTENSEN, 1996).

Em outras palavras, um bom modelo necessita de uma regressão significativa e uma falta de ajuste não significativa. Desta maneira a maior parte das

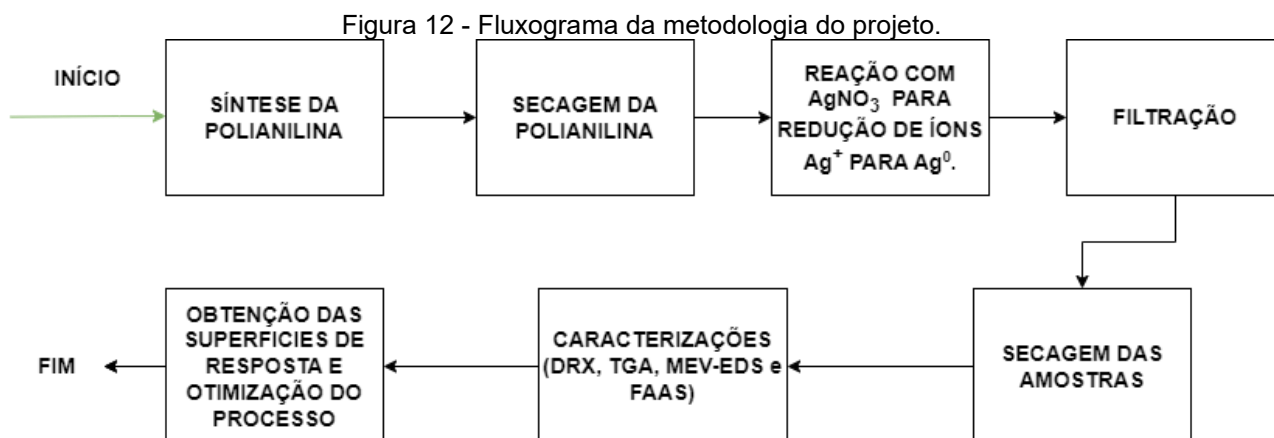
observações em torno da média deve ser descrita pela equação de regressão e o restante ficara com os resíduos.

#### 2.7.4 Metodologia de superfície de resposta

Finalizados os experimentos e obtida uma equação de modelo com os coeficientes significativos é possível com o auxílio de softwares obter uma superfície de resposta para a otimização do experimento. A otimização significa encontrar os valores das variáveis que resultarão no melhor resultado, desejado considerando as condições específicas de cada sistema (NOVAES et al., 2017; TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

### 3 METODOLOGIA

As próximas seções descrevem a metodologia do projeto, incluindo reagentes, equipamentos, procedimento experimental e caracterizações dos materiais. Na Figura 12 abaixo é possível visualizar as etapas da metodologia proposta para o projeto.



Fonte: O autor, 2022.

#### 3.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados foram: Anilina P.A (NEON), Nitrato de prata P.A (DINAMICA), Persulfato de amônio P.A (DINAMICA), HNO<sub>3</sub> P.A (VETEC, 65 %), Acetona P.A (NEON), Hexano (NEON) e Dimetilformamida (DMF) (SYNTH).

#### 3.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados foram: Estufa modelo LT 503/30 (LIMATEC), Mesa agitadora modelo C-MAG HS 7 (IKA), difratômetro (PANALYTICAL) com tubo de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), Espectrômetro no Infravermelho FRONTIER MIR+SP10 STD (Perkin Elmer), microscópio eletrônico de varredura (ZEISS), Espectrofotômetro UV-VIS modelo UV-M51 (PBEL ENGINEERING), Espectrofotômetro de absorção atômica com chama FAAS modelo AA 240-F (Varian) e Analisador térmico STA-8000 (Marca PerkinElmer).

#### 3.3 SÍNTESE DA POLIANILINA

A polianilina foi sintetizada de acordo com procedimento descrito por Faez et al (2000). Os materiais utilizados podem ser visualizados na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 - Materiais utilizados nos experimentos.

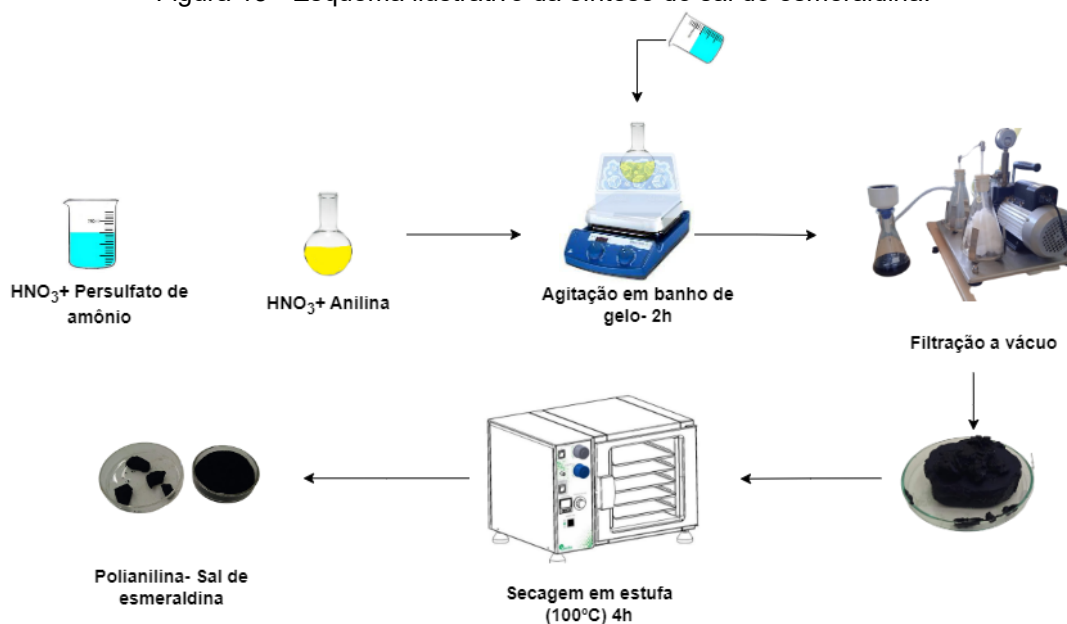
**Materiais**

Balão de fundo chato (500 mL)	Kitazato (1000 mL)
Becker (250 mL)	Funil de Buchner
Proveta (250 mL)	Balança analítica
Agitador magnético	Trompa de vácuo
Barra de agitação	Papel filtro
Recipiente com gelo e sal	Funil de vidro

Fonte: O autor, 2022.

Em um balão de fundo redondo de 100 ml, foram adicionados 4 mL de anilina e 40 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, a reação foi mantida sob agitação a 0 °C (banho de gelo e sal). Em um becker de 250 mL, dissolveu-se o persulfato de amônio em 160 mL de HNO<sub>3</sub>, esta solução foi então cuidadosamente adicionada ao balão sob agitação contendo anilina. A agitação foi mantida por duas horas, em seguida o conteúdo do balão foi filtrado a vácuo, sendo o sólido lavado com 50 mL de HNO<sub>3</sub>, 50 mL de água destilada e 50 mL de acetona, para a remoção do persulfato e da anilina residuais. A polianilina foi seca em estufa a 100 °C por 4 h e armazenada em dessecador até sua utilização nos ensaios de recuperação de prata (Figura 13).

Figura 13 - Esquema ilustrativo da síntese do sal de esmeraldina.



Fonte: O autor, 2022.

### 3.4 OBTENÇÃO DA BASE DE ESMERALDINA

Para a obtenção da polianilina da polianilina na forma de base de esmeraldina, 2,2 g do sal de esmeraldina sintetizado foi tratado com 250 mL de uma solução de NaOH 2 mol L<sup>-1</sup> durante 24 horas para o processo de desdopagem. Em seguida a base de esmeraldina foi filtrada e lavada vigorosamente com água destilada e acetona. Por fim a outra secagem foi realizada em estufa a 100 °C durante 4 horas e posteriormente o polímero foi armazenado no dessecador.

### 3.5 RECUPERAÇÃO DE PRATA

Nesta etapa foi executado um planejamento experimental central com duas variáveis, totalizando 22 experimentos (11 para cada forma da Pani). O planejamento foi elaborado com base na metodologia proposta por Teófilo e Ferreira (2006), a massa de polianilina (mg) e a concentração de AgNO<sub>3</sub> (mol L<sup>-1</sup>) foram adotadas como variáveis. Os valores avaliados das variáveis e as configurações dos experimentos podem ser visualizados na Tabela 3 e Tabela 4.

Tabela 3 - Variáveis e seus respectivos valores no planejamento experimental.

Valores Experimentais	- $\alpha$	-1	0	1	+ $\alpha$
Concentração AgNO <sub>3</sub> (mol/L)	0,00390	0,0050	0,0075	0,0100	0,0110
Massa de Polianilina(mg)	107,	120	150	180	192

Fonte: O autor, 2022.

Tabela 4 - Planejamento experimental composto de ponto central com duas variáveis.

Experimentos	Concentração AgNO <sub>3</sub> (mol/L)	Massa de Polianilina (mg)
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	- $\alpha$	0
9	$\alpha$	0
10	0	- $\alpha$
11	0	$\alpha$

Fonte: O autor, 2022.

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, a polianilina foi colocada em contato com 20 mL de soluções de nitrato de prata em Erlenmeyer de 50 mL. Em seguida as amostras foram filtradas, a fração sólida foi seca em estufa a 100°C por 4 horas e posteriormente armazenada em dessecador para realização das caracterizações. A fração líquida foi armazenada em tubos Falcon de 15 mL e guardadas em geladeira a 8 0C até a análise.

A eficiência da recuperação de prata foi obtido pela Equação 3 a seguir.

$$Eficiência = \frac{m_{Ag}}{C_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}} \times 100 \quad (14)$$

onde:

$m_{Ag}$  = massa de prata recuperada;

$C_{AgNO_3}$  = concentração da solução de  $AgNO_3$  utilizada;

$V_{AgNO_3}$  = volume da solução de  $AgNO_3$  utilizada.

### 3.6 CARACTERIZAÇÕES

Aqui estão descritos os locais e parâmetros utilizados para as caracterizações químicas e físicas das amostras.

#### 3.6.1 Difração de Raio X

Os ensaios de difração de raio x foram realizados no Laboratório de difração de raio X da Unila, com variação de  $2\theta$  de 10 até 80°, em uma velocidade de 2,5 ° por minuto.

#### 3.6.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de TGA foram realizados no Laboratório LACAR/LADEMA (Laboratório de Caracterização/Laboratório de Materiais e Dosagem) da Unila. As amostras foram submetidas a análises com variação de temperatura de 25 até 700°C em atmosfera de nitrogênio com objetivo de analisar a estabilidade térmica do material.

#### 3.6.3 Espectroscopia UV/visível (UV-VIS)

As análises de espectroscopia UV-VIS foram realizadas no Laboratório de Ensino de Química da Unila, a faixa de comprimento de onda analisada foi de 190-1100 nm. Para os ensaios as massas apresentadas na Tabela 5 abaixo foram solubilizadas em uma mistura de 10 mL de DMF (Dimetilformamida), 2 mL de Acetona e 1 mL de Hexano.

Tabela 5 - Massa das amostras para Espectroscopia UV-VIS.

<b>Amostras</b>	<b>Pani (NaOH)+Ag (g)</b>	<b>Pani (HNO<sub>3</sub>)+ Ag (g)</b>
1	0,0028	0,0028
2	0,0038	0,0041
3	0,0030	0,0027
4	0,0060	0,0023
8	0,0059	0,0023
9	0,0035	0,0032
10	0,0040	0,0027
11	0,0055	0,0024
Polímero puro	0,0036	0,0037

Fonte: O autor, 2022.

#### 3.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LMEV da UNILA. As amostras foram pulverizadas com ouro e paládio e as imagens foram ampliadas 1000, 2500, 5000, 10000, 20000, 30000 e 40000 vezes. Adicionalmente, foram realizadas análises por EDS para a obtenção de mapas químicos e percentual de composição de carbono, oxigênio, nitrogênio e prata.

#### 3.6.5 Espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS)

As análises de absorção atômica foram realizadas na Central Analítica Multiusuário De Medianeira – CEANMED da UTFPR de Medianeira.

### 3.7 OBTENÇÃO DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO

A equação dos polinômios que descrevem os modelos foi obtida através dos cálculos descrito anteriormente, com o auxílio das planilhas eletrônicas elaboradas por Teófilo e Ferreira (2006), disponíveis no site <https://lqta.iqm.unicamp.br/> do Laboratório de Quimiometria Teórica e Aplicada do Instituto de Química da Universidade de estadual de Campinas (UNICAMP).

A superfície de resposta foi plotada no software OriginPro, e a otimização do processo se deu pela obtenção de proporções ótimas entre a quantidade mínima de polianilina (mg) com eficiência acima de 89% e o volume da solução de AgNO<sub>3</sub> com a menor concentração (mL).

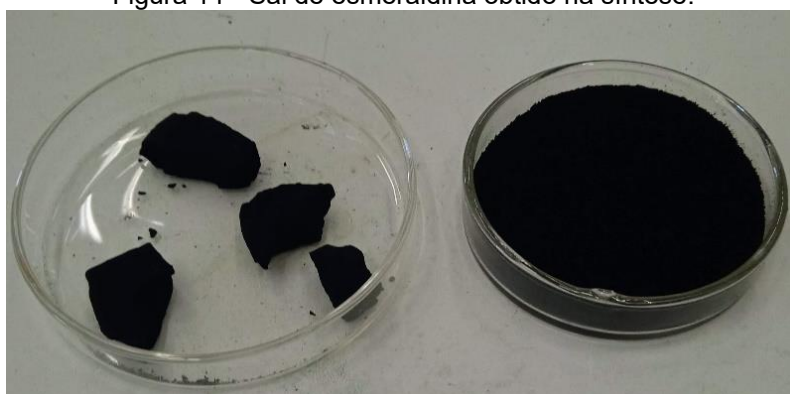
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo descreve a síntese da polianilina, sua reação com as soluções de nitrato de prata, as caracterizações físicas e químicas das amostras, a eficiência de recuperação de prata dos ensaios, a obtenção do modelo através do planejamento experimental e sua otimização.

### 4.1 SÍNTESE DA PANI

A polianilina foi sintetizada em duas condições, de acordo a metodologia de Faez et al (2000), utilizando solução aquosa de HCl ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), sob esta última condição, a polianilina foi obtida com 78% de rendimento utilizando persulfato de amônio como catalisador (Figura 14). O rendimento é relativamente maior que o obtido por Goulart (2019) que obteve a polianilina com 58,3% de rendimento ao utilizar HCl. Para obtenção da base de esmeraldina (Pani (NaOH)), o sal de esmeraldina preparado foi tratado com solução aquosa de de NaOH ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Figura 14 - Sal de esmeraldina obtido na síntese.



Fonte: O autor, 2022.

### 4.2 REAÇÃO COM O NITRATO DE PRATA

Inicialmente os testes de recuperação de Ag foram realizados com a Pani (HCl), utilizando duas concentrações de soluções de  $\text{AgNO}_3$  ( $0,1$  e  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ). (Figura 15). Em ambos os ensaios, imediatamente após a adição da polianilina, observou-se a formação de um precipitado insolúvel branco/acinzentado, o que poderia indicar a formação de prata metálica.

Contudo, a análise por difratometria de raio x das amostras sólidas obtidas (Figura 18) revelou que o precipitado se tratava de AgCl e não prata metálica. Este resultado

está em concordância com o observado por Stejskal et al (2009) que demonstraram que os íons cloreto residuais da síntese da Pani reagem com íons  $\text{Ag}^+$  em solução, formando o sal de prata insolúvel e impedindo que a reação de redução com Pani, com consequente formação de  $\text{Ag}^0$ .

Figura 15 - Tubos de ensaio com Pani (HCl) e  $\text{AgNO}_3$ , na esquerda concentração  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  e na direita  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: O autor, 2022.

Sendo assim, novos testes foram realizados utilizando Pani ( $\text{HNO}_3$ ), e solução de  $\text{AgNO}_3$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) durante 24 horas, sendo observado a formação de pequenas partículas brilhantes (Figura 16), as quais foram posteriormente identificadas como Ag pelo difratograma de raio x da amostra (Figura 19).

Figura 16 - Pani ( $\text{HNO}_3$ ) com partículas de Ag.



Fonte: O autor, 2022.

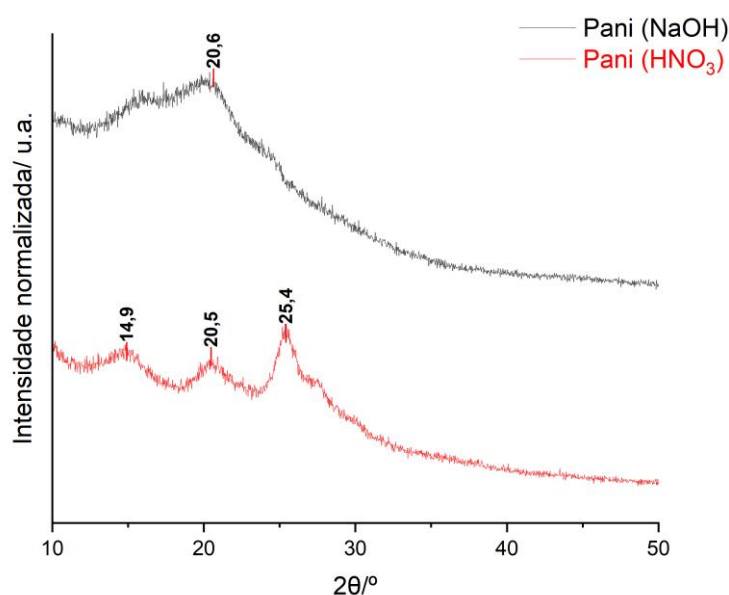
Após a realização do teste com a Pani ( $\text{HNO}_3$ ), os experimentos para a recuperação de prata com a Pani ( $\text{NaOH}$ ) e Pani ( $\text{HNO}_3$ ) foram realizados de acordo com

as condições delineadas através do planejamento experimental (Tabela 3 e Tabela 4). Passadas as 24 horas propostas para os experimentos, as 22 amostras foram filtradas e armazenadas em dessecador para posterior caracterização.

### 4.3 ANÁLISE POR DRX

A análise de DRX indicou que ambas as amostras são polímeros semicristalinos, apresentando regiões amorfas e alguns picos cristalinos (Figura 17). A cristalinidade intrínseca do polímero ocorre devido a presença dos nitrogênios polares na cadeia principal (SENGUPTA; BARIK; ADHIKARI, 2006). Os picos referentes a Pani ( $\text{HNO}_3$ ) e Pani ( $\text{NaOH}$ ) nos ângulos ( $14,9^\circ$ ,  $20,5^\circ$  e  $25,4^\circ$ ) e ( $20,6^\circ$ ) estão em concordância com a literatura para a Pani na forma de sal e base de esmeraldina (ABDIRYIM; XIAO-GANG; JAMAL, 2005; CHEN, 2003; SENGUPTA; BARIK; ADHIKARI, 2006).

Figura 17 - Difração de raio x das amostras de Pani ( $\text{HNO}_3$ ) e Pani ( $\text{NaOH}$ ).

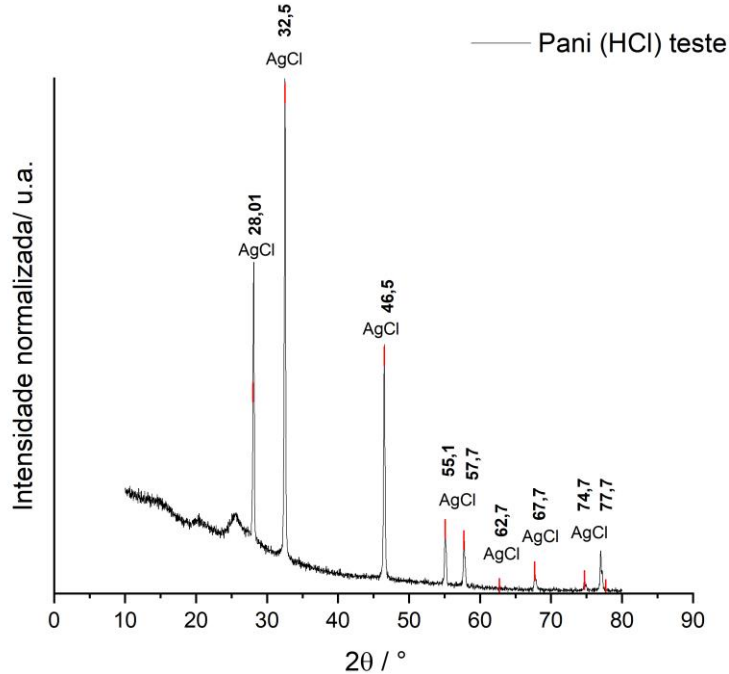


Fonte: O autor, 2022.

Embora não tenha sido possível estimar o grau de cristalinidade dos polímeros devido a limitação do difratômetro para análises abaixo de  $2\theta = 10^\circ$ , é possível afirmar pelos picos mais acentuados do espectro que a Pani ( $\text{HNO}_3$ ) tem maior grau de cristalinidade do que o de Pani ( $\text{NaOH}$ ). Tal fato é atribuído a presença de polarons e defeitos de carga que contribuem sua cristalinidade (SENGUPTA; BARIK; ADHIKARI, 2006).

O difratograma da amostra de de Pani (HCl) após reação com  $\text{AgNO}_3$  é apresentado na Figura 18 .

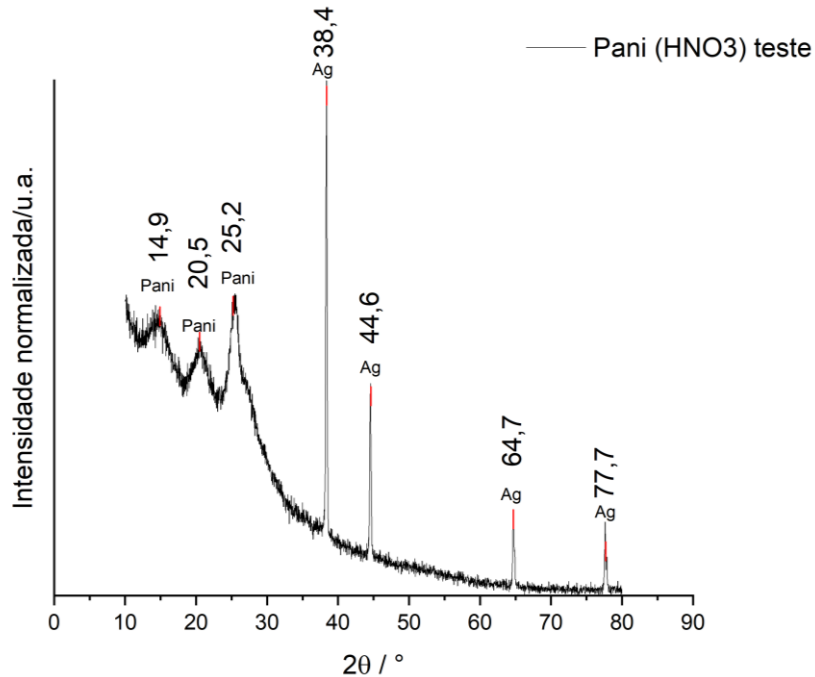
Figura 18 - Difração de raio x para as amostras testes de Pani (HCl).



Fonte: O autor, 2022.

Observa-se no difratograma que a amostra de Pani (HCl) que reagiu com  $\text{AgNO}_3$  possui picos em  $2\theta = 28,01^\circ, 32,5^\circ, 46,5^\circ, 55,1^\circ, 57,7^\circ, 62,7^\circ, 67,7^\circ, 74,7^\circ$  e  $77,7^\circ$ , referentes aos planos cristalográficos do AgCl e sua estrutura cúbica de face centrada, conforme observado na literatura (ICSD 64734).

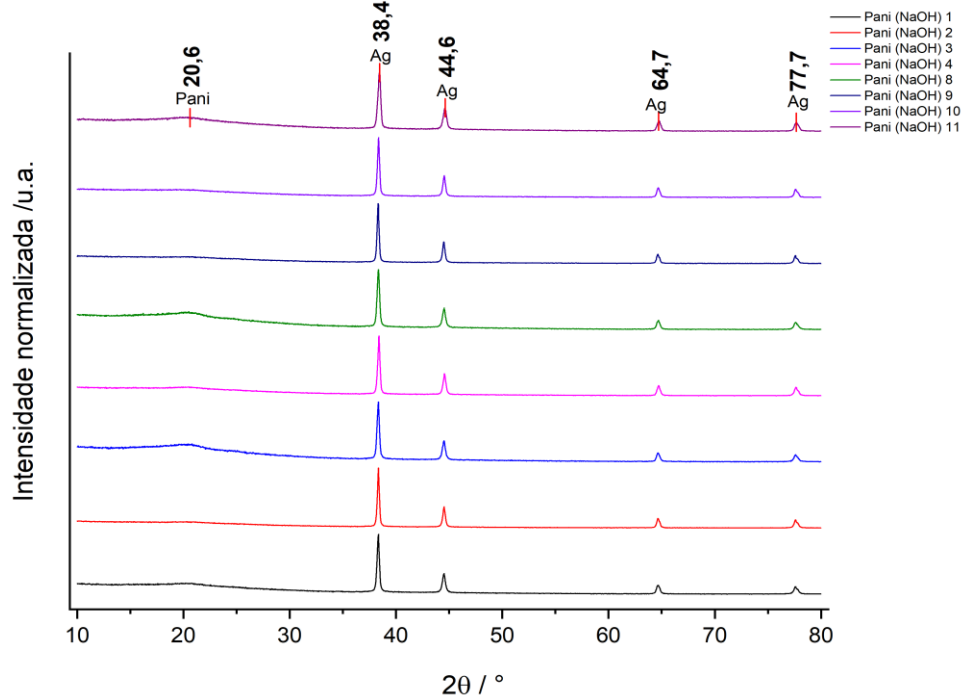
Já o difratograma da amostra de Pani ( $\text{HNO}_3$ ) após reação com  $\text{AgNO}_3$  (Figura 19) apresentou picos acentuados e centrados em  $2\theta = 38,4^\circ; 44,6^\circ; 64,7^\circ; 77,7^\circ$  que correspondem aos planos cristalográficos da Ag (111), (200), (220) e (311), de acordo com os valores descritos na literatura para a estrutura cúbica de face centrada (ICSD 64706).

Figura 19 - Difração de raio x para as amostras testes de Pani (HNO<sub>3</sub>).

Fonte: O autor, 2022.

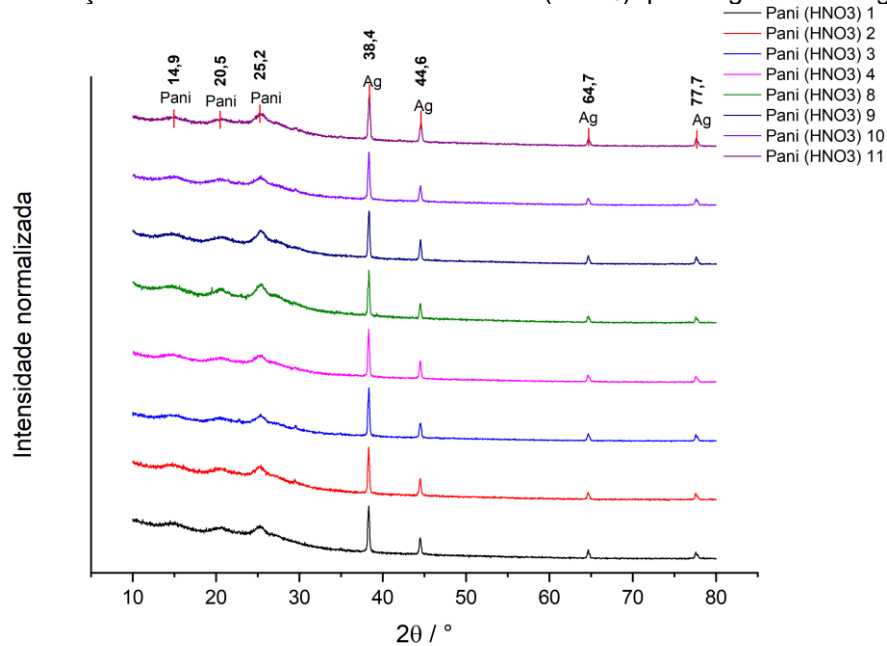
As 22 amostras sólidas de Pani (NaOH) e Pani (HNO<sub>3</sub>) que reagiram com AgNO<sub>3</sub> com os parâmetros estabelecidos pelos planejamentos experimentais (Tabela 3 e Tabela 4) foram caracterizadas por DRX. Os respectivos difratogramas estão exibidos na Figura 20 e Figura 21. As curvas para as amostras 5, 6 e 7 não foram adicionadas ao diagrama pois são pontos centrais de triplicata do planejamento e seus picos são idênticos e em concordância com as demais amostras.

Figura 20 - Difração de raio x das 11 amostras de Pani (NaOH) que reagiram com  $\text{AgNO}_3$ .



Fonte: O autor, 2022.

Figura 21 - Difração de raio x das 11 amostras de Pani ( $\text{HNO}_3$ ) que reagiram com  $\text{AgNO}_3$ .



Fonte: O autor, 2022.

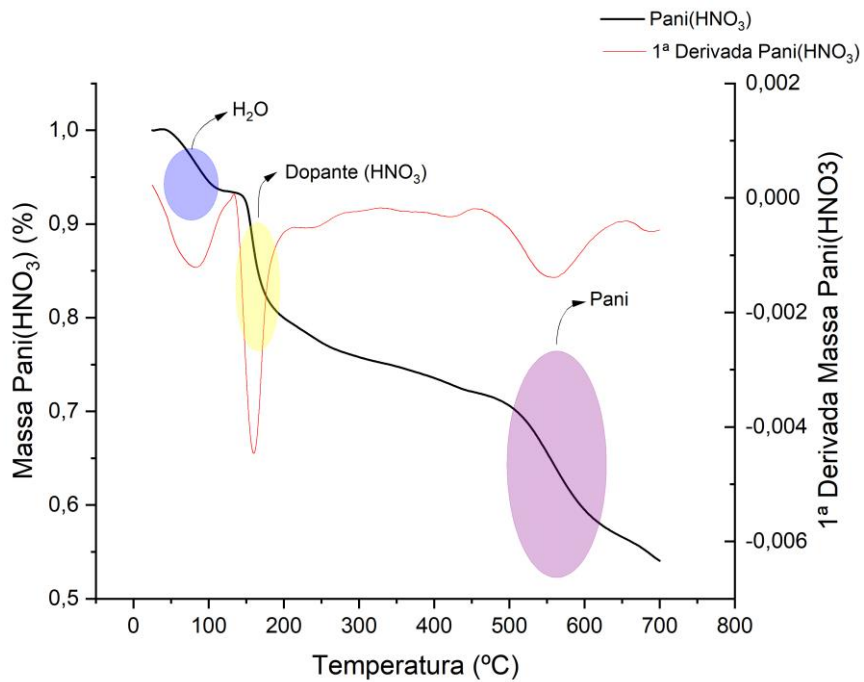
As análises de DRX demonstram que em todas as condições reacionais propostas pelo planejamento experimental foi observada a formação de prata metálica. Ademais, após a reação de redução da prata e consequente oxidação da Pani, os picos característicos dos polímeros (Pani (NaOH) e Pani ( $\text{HNO}_3$ )) foram atenuados, indicando

uma diminuição da cristalinidade. Nas amostras Pani (NaOH) 2, 4, 9 e 10 os picos estão praticamente inexistentes, indicando uma estrutura quase inteiramente amorfa.

#### 4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

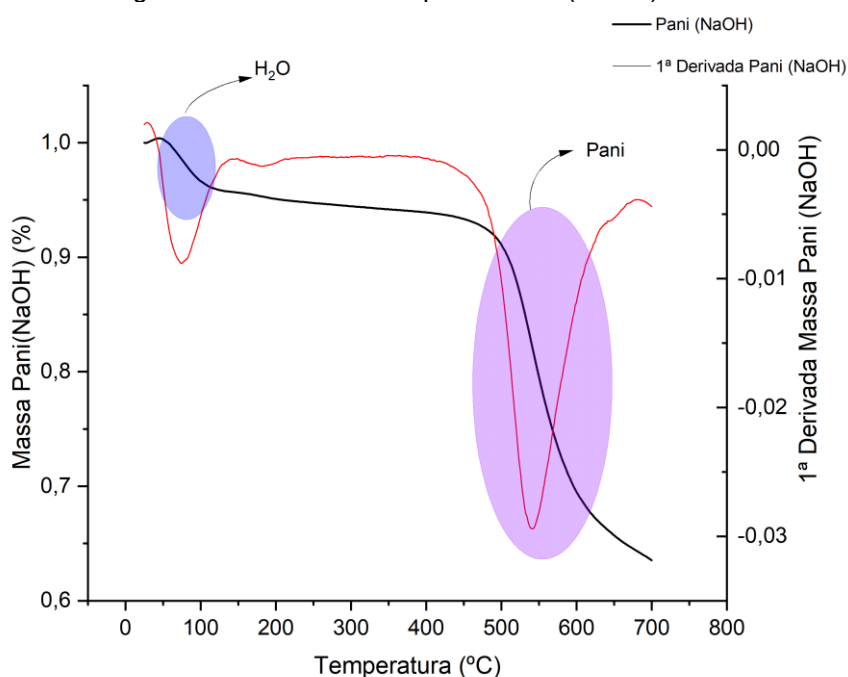
As amostras de Pani (HNO<sub>3</sub>) e Pani (NaOH) foram submetidas a ensaios de TGA, as curvas da perda de peso e sua derivada de 1ª ordem em relação ao aumento da temperatura são apresentadas na Figura 22 e Figura 23.

Figura 22 - Curva de TGA para a Pani (HNO<sub>3</sub>).



Fonte: O autor, 2022.

Figura 23 - Curva de TGA para a Pani (NaOH).



Fonte: O autor, 2022.

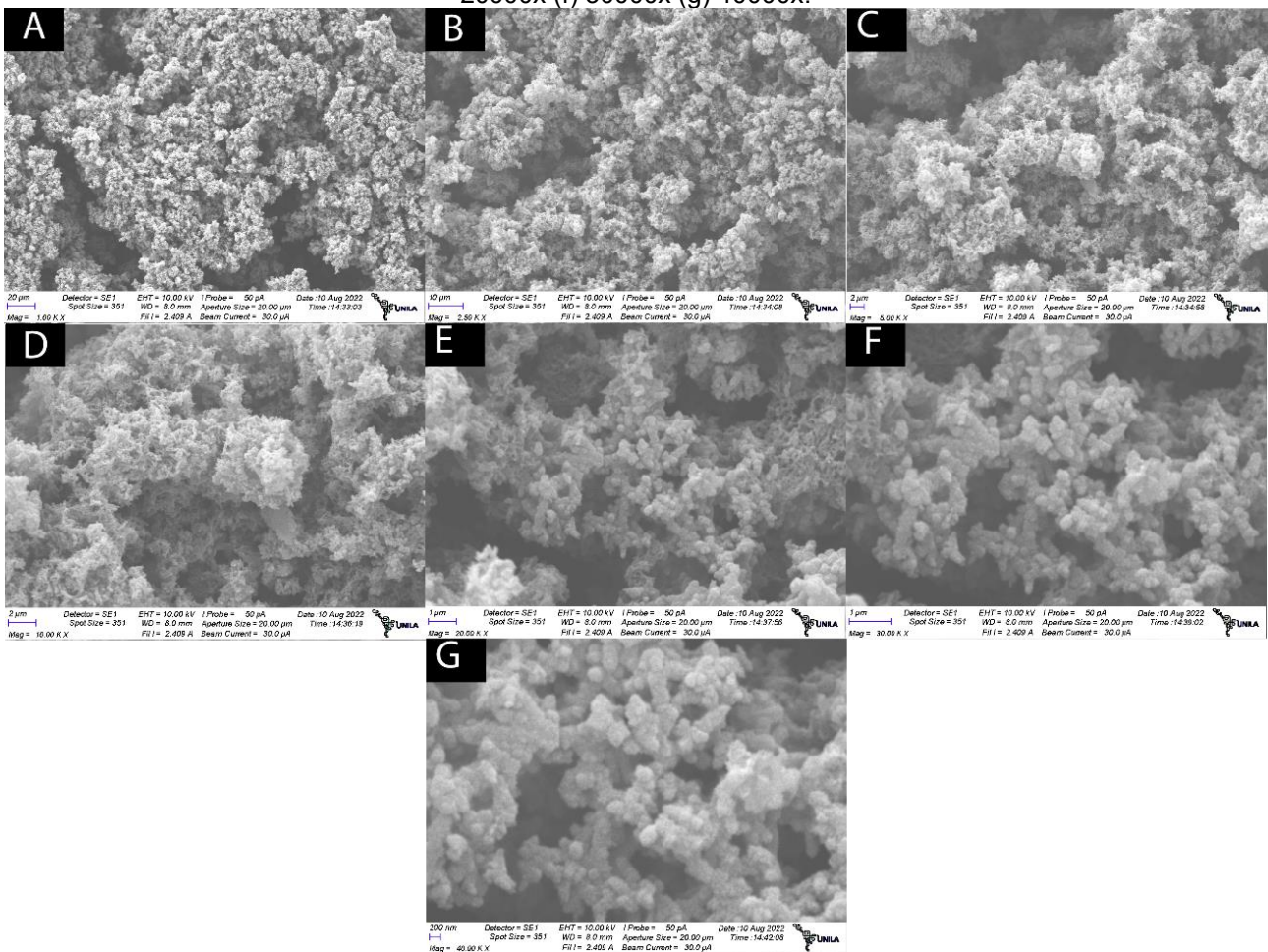
Ao analisar as curvas de TGA da Pani (HNO<sub>3</sub>), pode-se perceber três principais perdas de massa ao longo do ensaio, caracterizadas pelos pontos críticos de mínimo da derivada de 1ª ordem. A primeira perda de massa deve-se a remoção de umidade, a segunda a remoção do dopante (nesta condição o polímero perde sua característica condutora) e degradação de oligômeros residuais e regiões de defeitos de carga, a terceira a degradação da estrutura química do polímero. As observações estão em concordância com a literatura para curvas de TGA do sal de esmeraldina (BHADRA; SINGHA; KHASTGIR, 2007; DING; WANG; GREGORY, 1999; SENGUPTA; BARIK; ADHIKARI, 2006).

A partir das curvas do Pani (NaOH) pode-se perceber duas maiores perdas de massa. Sendo a primeira referente a remoção da umidade e a segunda devido a degradação da estrutura química do polímero. A comparação das curvas de Pani (NaOH) e Pani (HNO<sub>3</sub>), aponta que a estabilidade térmica da base de esmeraldina é maior do que o sal de esmeraldina. Os resultados estão em boa concordância com a literatura (BHADRA; SINGHA; KHASTGIR, 2007; DING; WANG; GREGORY, 1999; SENGUPTA; BARIK; ADHIKARI, 2006).

## 4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA INTEGRADA A ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X

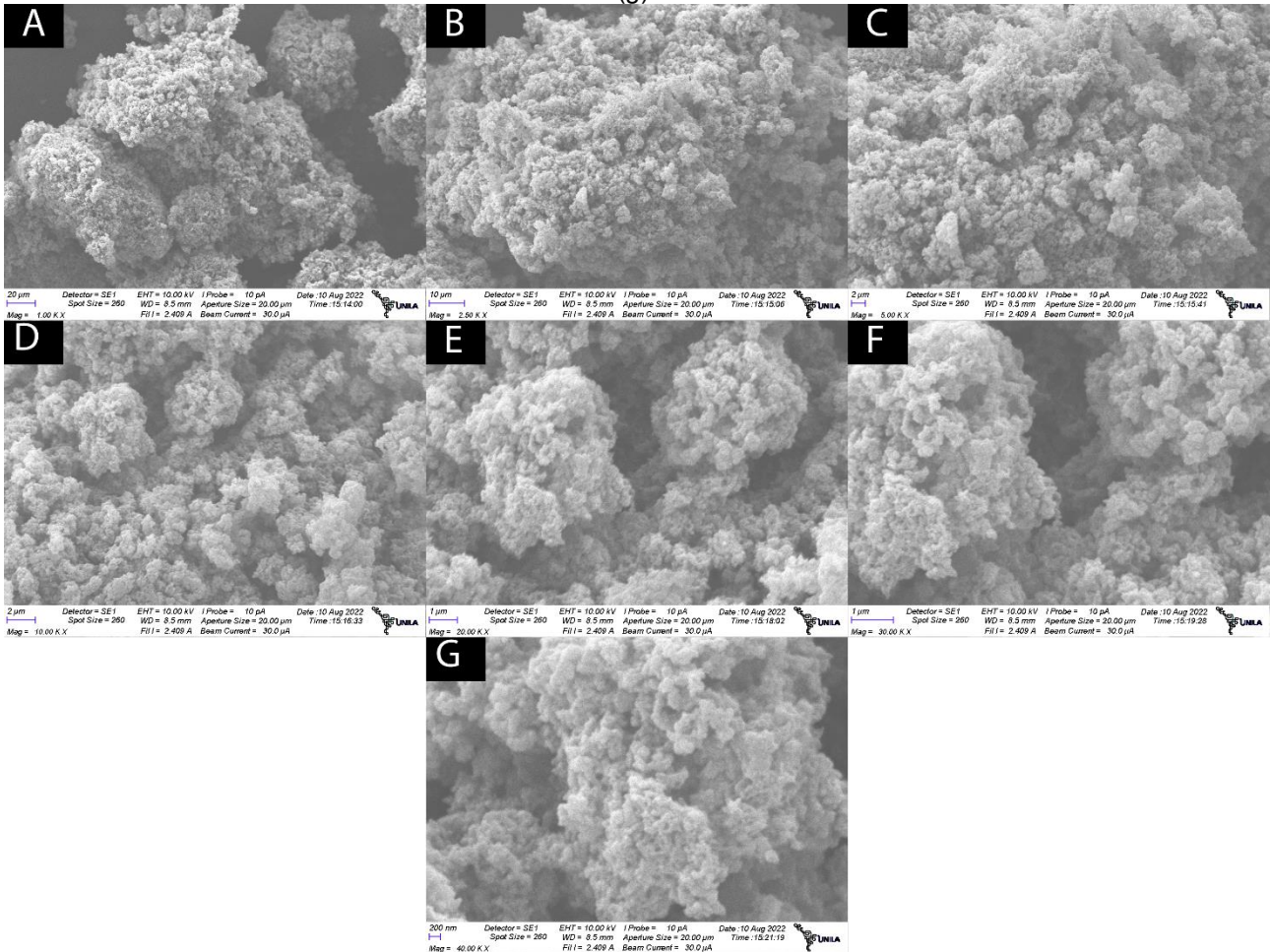
As imagens de MEV mostram que ambos os polímeros apresentam morfologia granular, com aspecto semelhante a uma couve-flor (Figura 24 e Figura 25), conforme descrito anteriormente na literatura (CHEN, 2003; CIRIC-MARJANOVIC, 2013; LIAO; LI; XU, 2019) .

Figura 24 - Imagens de MEV da Pani ( $\text{HNO}_3$ ) ampliadas (a) 1000x (b) 2500x (c) 5000x (d) 10000x (e) 20000x (f) 30000x (g) 40000x.



Fonte: O autor, 2022.

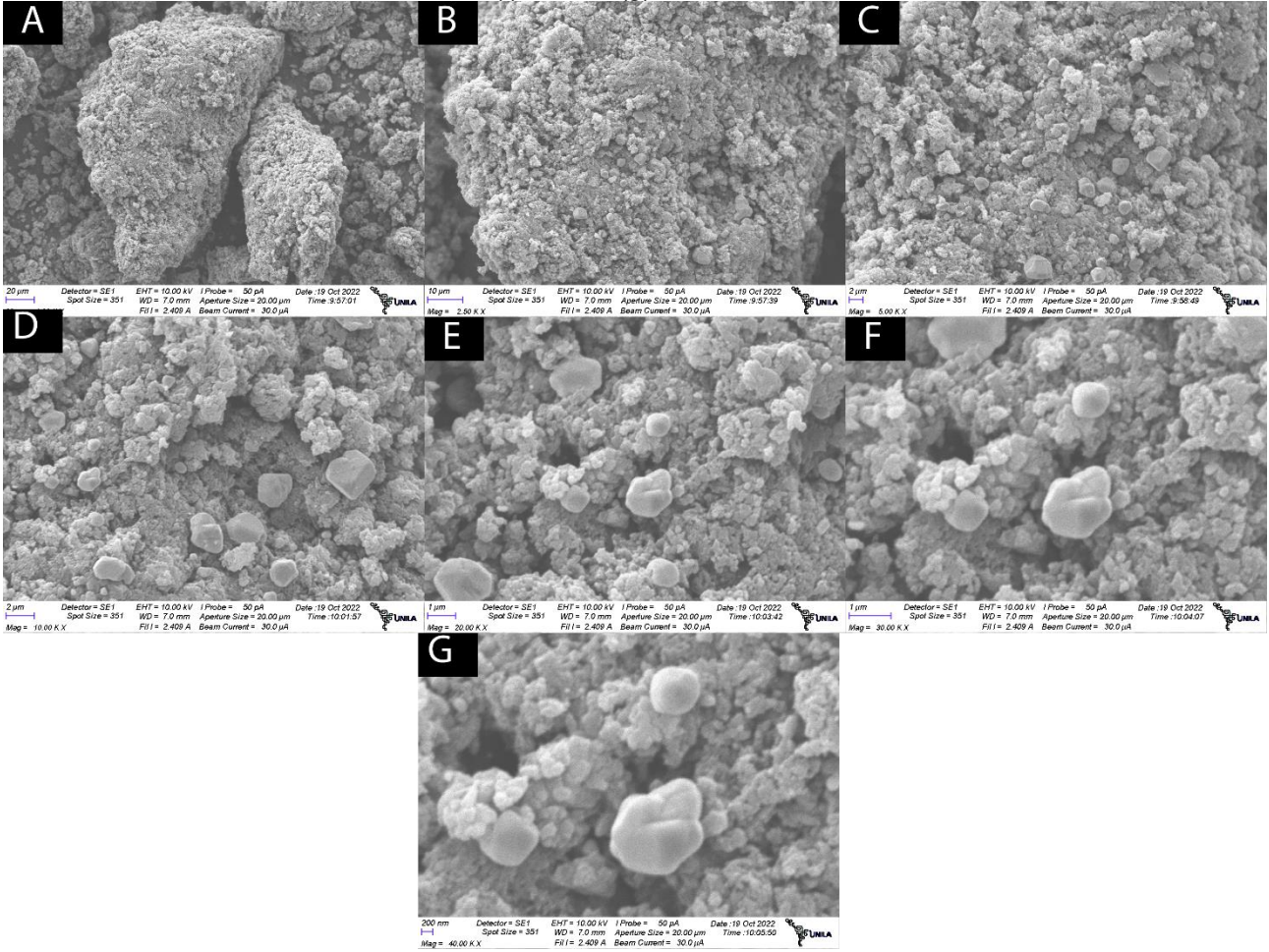
Figura 25 - Imagens MEV Pani (NaOH) ampliadas (a) 1000x (b) 2500x (c) 5000x (d) 10000x (e) 20000x (f) 30000x (g) 40000x.



Fonte: O autor, 2022.

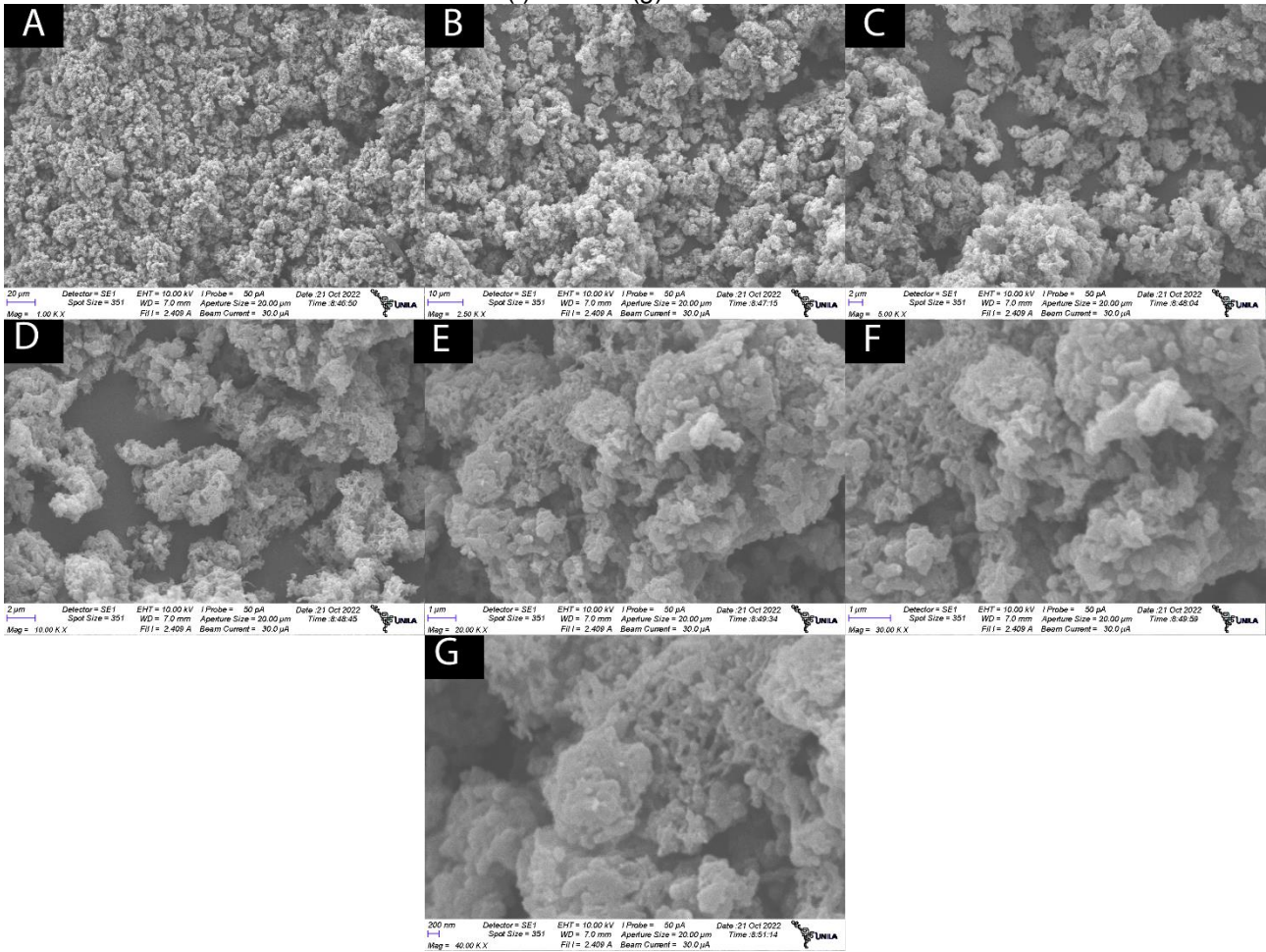
Foram obtidas também imagens por MEV das amostras Pani (NaOH) e Pani (HNO<sub>3</sub>) após a reação com AgNO<sub>3</sub> (Figura 26 e Figura 27). Foi observado que ambas as amostras contêm partículas de prata, todavia a amostra de Pani (NaOH) possui partículas de prata mais robustas e que contrastam mais com o material polimérico. Esta constatação é um indício que a base de esmeraldina foi mais eficiente na redução dos íons Ag<sup>+</sup>.

Figura 26 - Imagens MEV Pani (NaOH) +Ag ampliadas (a) 1000x (b) 2500x (c) 5000x (d) 10000x (e) 20000x (f) 30000x (g) 40000x.



Fonte: O autor, 2022.

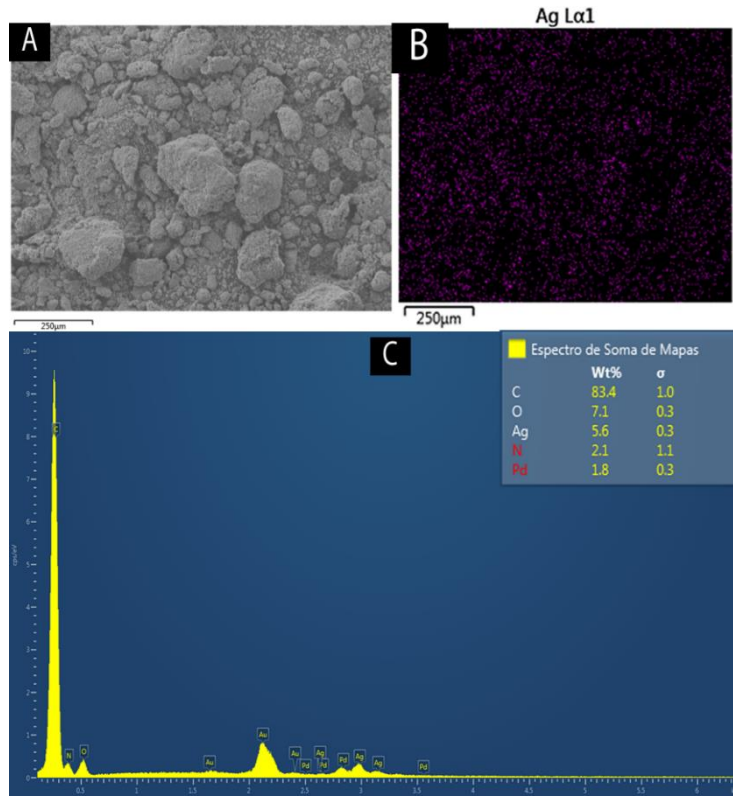
Figura 27 - Imagens MEV Pani ( $\text{HNO}_3$ ) +Ag ampliadas (a) 1000x (b) 2500x (c) 5000x (d) 10000x (e) 20000x (f) 30000x (g) 40000x.



Fonte: O autor, 2022.

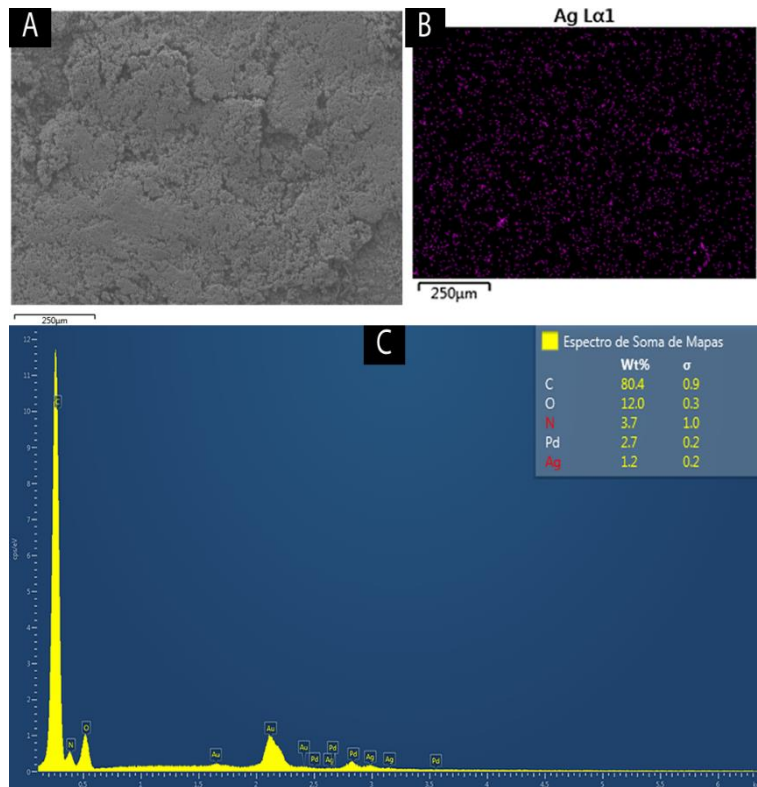
Os resultados obtidos na análise por EDS corroboram esta afirmação, os mapas químicos para o elemento Ag, assim como o espectro de soma de mapas para as amostras podem ser visualizados na Figura 28 e Figura 29.

Figura 28 - Resultados da análise de EDS para amostra Pani (NaOH).



Fonte: O autor, 2022.

Figura 29 - Resultados da análise de EDS para amostra Pani (HNO<sub>3</sub>).



Fonte: O autor, 2022.

#### 4.6 QUANTIFICAÇÃO DA PRATA RECUPERADA E OBTENÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA.

Os resultados da quantificação de prata obtidos por FAAS são apresentados na Tabela 6 .

Tabela 6 - Quantidade de prata nas soluções de  $\text{AgNO}_3$  após experimentos com Pani.

Amostras	Massa inicial de Ag (g)		Massa final de Ag (g)		% de Recuperação	
	Pani ( $\text{HNO}_3$ )	Pani (NaOH)	Pani ( $\text{HNO}_3$ )	Pani (NaOH)	Pani ( $\text{HNO}_3$ )	Pani (NaOH)
1	0,01079		0,002908	0,0000024	73,0	99,98
2	0,02158		0,002609	0,0002272	87,9	98,95
3	0,01079		0,002264	0,0000124	79,0	99,89
4	0,02158		0,002341	0,0001000	89,2	99,54
5	0,0161855		0,004767	0,0000816	70,5	99,50
6	0,0161855		0,004664	0,0000104	71,2	99,94
7	0,0161855		0,005353	0,0000432	66,9	99,73
8	0,0085567		0,004714	0,0000164	44,9	99,81
9	0,0238143		0,004759	0,0002578	80,0	98,92
10	0,0161855		0,002358	0,0000182	85,4	99,89
11	0,0161855		0,002606	0,0000114	83,9	99,93

Fonte: O autor, 2022.

Os dados de quantificação apontam que a capacidade da Pani (NaOH) na redução dos íons  $\text{Ag}^+$  com os parâmetros estabelecidos foi muito alta, em todos os experimentos a eficiência foi superior a 98,90%. A Pani ( $\text{HNO}_3$ ) por sua vez teve um desempenho relativamente menor, o experimento com maior eficiência (nº 4) recuperou 89,2% da prata e o com menor (nº 8) com 44,9%. Os resultados indicam que nos parâmetros e condição avaliadas a Pani (NaOH) foi superior a Pani( $\text{HNO}_3$ ) na redução de íons  $\text{Ag}^+$  em soluções diluídas de  $\text{AgNO}_3$ . Considerando que o estado de oxidação dos polímeros é igual, a diferença de eficiência observada ocorre devido a presença dos íons  $\text{NO}_3^-$  nos sítios de nitrogênio da Pani ( $\text{HNO}_3$ ), uma vez que a afinidade da prata com o polímero se dá nestas regiões, a interferência causada pelo  $\text{NO}_3^-$  parece mitigar a reação redox.

Valores de eficiência para a recuperação/redução de íons de prata foram calculados, estes variaram de 0 a 1. Os resultados foram utilizados como resposta para os

planejamentos experimentais, com a utilização das planilhas eletrônicas (TEÓFILO & FERREIRA, 2006) foram obtidos modelos quadráticos para explicar as interações entre as variáveis e a resposta, com testes estatísticos (coeficiente de regressão, teste t e valor p) para comprovar sua plausibilidade.

Os parâmetros, resultados dos experimentos com a Pani (HNO<sub>3</sub>) e os valores da análise ANOVA podem ser visualizados nas Tabela 7, 8 e 9.

Tabela 7 - Parâmetros para o modelo da Pani (HNO<sub>3</sub>).

Efeito	Coefficientes	t-valor	p-valor
<b>Média (b<sub>0</sub>)</b>	0,695 ± 0,013	52,44	0,0004
<b>Principal da [ ] AgNO<sub>3</sub> (b<sub>1</sub>)</b>	0,093 ± 0,008 (mol L <sup>-1</sup> )	11,49	0,0075
<b>Principal da Pani (HNO<sub>3</sub>) (b<sub>2</sub>)</b>	0,006 ± 0,008 (mg)	0,779	0,5176
<b>Quadrático da [ ] AgNO<sub>3</sub> (b<sub>11</sub>)</b>	-0,014 ± 0,009 (mol <sup>2</sup> L <sup>-2</sup> )	1,405	0,2951
<b>Quadrático da Pani (HNO<sub>3</sub>) (b<sub>22</sub>)</b>	0,0980 ± 0,009 (mg <sup>2</sup> )	10,11	0,0097
<b>Interação entre b<sub>1</sub> e b<sub>2</sub> (b<sub>12</sub>)</b>	-0,01 ± 0,01 (mol L <sup>-1</sup> mg <sup>2</sup> )	1,029	0,4116

Fonte: O autor, 2022.

Tabela 8 - Resultado dos experimentos com Pani (HNO<sub>3</sub>) e valores obtidos pelo modelo.

Planejamento	Respostas			Estimadas	Resíduos
	Ensaio	X	Y	(Experimentos) ( $\hat{z} = (0,695) + (0,093) * (x) + (0,098) * (y^2)$ )	$R_e$
			z	$\hat{z}$	
1	-1	-1	0,73045	0,668027	0,06
2	1	-1	0,87910	0,878499	0,00
3	-1	1	0,79014	0,704327	0,09
4	1	1	0,89152	0,867533	0,02
5	-1.41	0	0,44904	0,536354	-0,09
6	1.41	0	0,800179	0,799797	0,00
7	0	-1.41	0,854302	0,881182	-0,03
8	0	1.41	0,838992	0,899043	-0,06
9	0	0	0,705465	0,695185	0,01
10	0	0	0,711853	0,695185	0,02
11	0	0	0,669272	0,695185	-0,03

Fonte: O autor, 2022.

Tabela 9 - Análise de Variância para modelo Pani ( $\text{HNO}_3$ ).

Fonte de Var.	SQ	nGL	MQ	Fcalc.	
<b>Regressão</b>	0.1352	5	0.027	5.443644	<b>SG</b>
<b>Resíduos</b>	0.0248	5	0.005		
<b>F. Ajuste</b>	0.0238	3	0.0079	15.03813	
<b>Erro Puro</b>	0.0011	2	0.0005		
<b>Total</b>	0.1601	10			

**SG**= significativo.

Fonte: O autor, 2022.

Ao analisar a Tabela 7, pode-se perceber que os efeitos  $b_2$ ,  $b_{11}$  e  $b_{12}$  não foram significativos dentro de um intervalo de confiança de 95% ( $\alpha=0,05$ ) e que os efeitos  $b_0$ ,  $b_1$  e  $b_{22}$  foram significativos nesse mesmo intervalo. Isso indica que a eficiência da redução dos íons de prata é influenciada diretamente pela concentração de  $\text{AgNO}_3$  e influenciada ao quadrado pela quantidade de Pani ( $\text{HNO}_3$ ).

O modelo quadrático obtido para os experimentos com a Pani ( $\text{HNO}_3$ ) teve uma regressão significativa e uma falta de ajustes não significativa, indicando que é um bom modelo para o sistema (Tabela 9). Além disso, apresentou um valor de  $R^2$  de 84,48 em um intervalo de confiança de 95% e com baixos valores de resíduos.

Os parâmetros, os resultados dos experimentos com a Pani ( $\text{NaOH}$ ) e os valores da análise ANOVA podem ser visualizados nas Tabela 10, 11 e 12.

Tabela 10 - Parâmetros para o modelo da Pani ( $\text{NaOH}$ ).

Efeito	Coefficientes	t-valor	p-valor
<b>Média (<math>b_0</math>)</b>	$0,997 \pm 0,001$ (mg)	784,48	0,0000
<b>Principal da [ ] <math>\text{AgNO}_3</math> (<math>b_1</math>)</b>	$-0,0033 \pm 0,0008$ (mol L <sup>-1</sup> )	4,2378	0,0514
<b>Principal da Pani (<math>\text{NaOH}</math>) (<math>b_2</math>)</b>	$0,0007 \pm 0,0008$ (mg)	0,8941	0,4656
<b>Quadrático da [ ] <math>\text{AgNO}_3</math> (<math>b_{11}</math>)</b>	$-0,0019 \pm 0,0009$ (mol <sup>2</sup> L <sup>-2</sup> )	2,0716	0,1741
<b>Quadrático da Pani (<math>\text{NaOH}</math>) (<math>b_{22}</math>)</b>	$0,0008 \pm 0,0009$ (mg <sup>2</sup> )	0,8788	0,4722
<b>Interação entre <math>b_1</math> e <math>b_2</math> (<math>b_{12}</math>)</b>	$0,002 \pm 0,001$ (mol L <sup>-1</sup> mg <sup>2</sup> )	1,549	0,2615

Fonte: O autor, 2022.

Tabela 11 - Resultado dos experimentos com Pani (NaOH) e valores obtidos pelo modelo.

Planejamento			Respostas (Experimentos)	Estimadas ( $\hat{z} = (0,997) + (-0,003) \cdot (x)$ )	Resíduos
Ensaio	x	y	R <sub>e</sub>	$\hat{z}$	R <sub>e</sub>
1	-1	-1	0,999778	1,00042	-0,00064
2	1	-1	0,989472	0,990402	-0,00093
3	-1	1	0,998851	0,998403	0,00045
4	1	1	0,995366	0,995206	0,00016
5	-1.41	0	0,998083	0,998045	0,00004
6	1.41	0	0,989175	0,988728	0,00045
7	0	-1.41	0,998876	0,99786	0,00102
8	0	1.41	0,999296	0,999826	-0,00053
9	0	0	0,994958	0,997218	-0,00226
10	0	0	0,999357	0,997218	0,00214
11	0	0	0,997331	0,997218	0,00011

Fonte: O autor, 2022.

Tabela 12 - Análise de Variância do modelo Pani (NaOH).

Fonte de Var.	SQ	nGL	MQ	Fcalc.
Regressão	0.0001	5	3E-05	10.62103 <b>SG</b>
Resíduos	1E-05	5	3E-06	
F. Ajuste	3E-06	3	1E-06	0.207416
Erro Puro	1E-05	2	5E-06	
<b>Total</b>	<b>0.0001</b>	<b>10</b>		

**SG**= significativo.

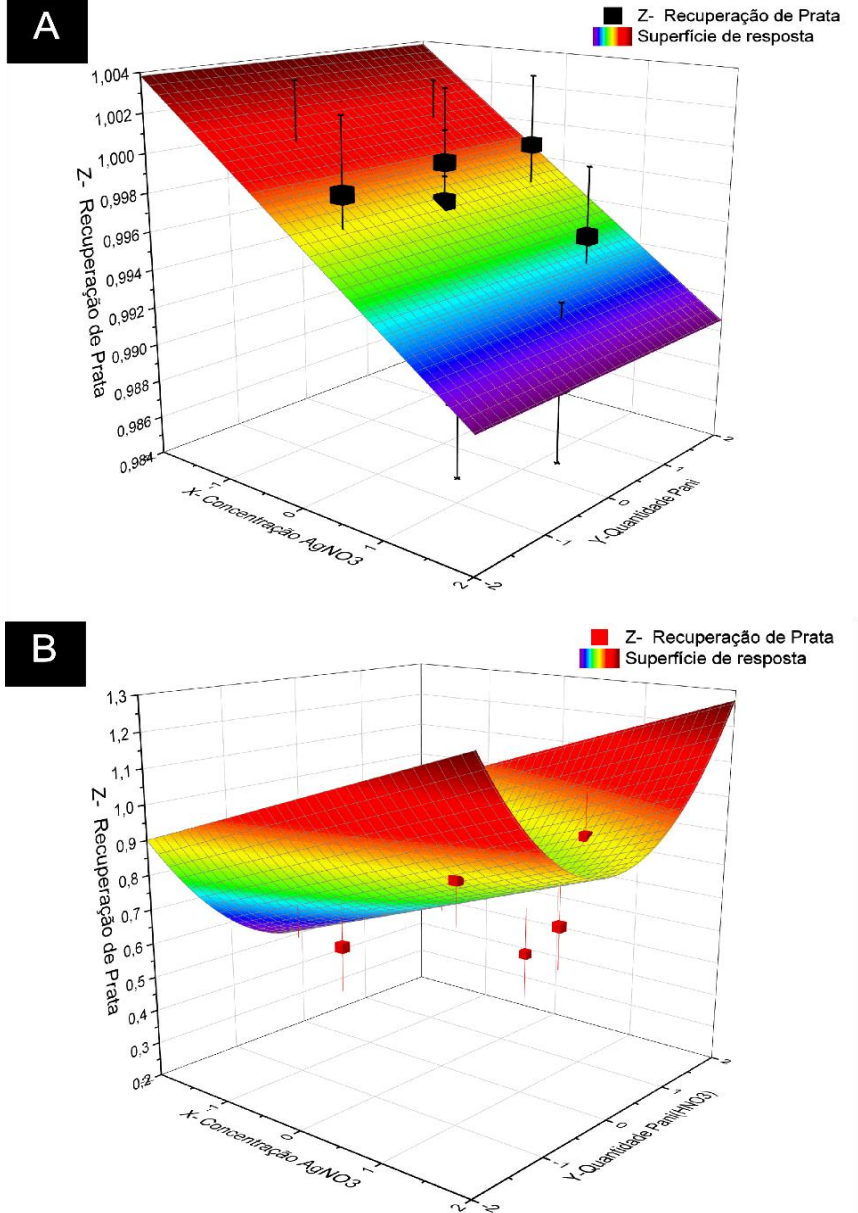
Fonte: O autor, 2022.

A análise da Tabela 10 fornece a informação que somente os efeitos  $b_0$  e  $b_1$  foram significativos no intervalo de confiança de 95%. Indicando que nas condições estabelecidas a eficiência da redução de íons  $Ag^+$  é influenciada inversamente pela concentração do  $AgNO_3$ , diferentemente do modelo para a Pani ( $HNO_3$ ), onde um aumento da concentração de  $AgNO_3$  interfere negativamente na eficiência da redução. Desta forma é possível argumentar que os valores escolhidos para a concentração de  $AgNO_3$  e as quantidades de Pani representam o intervalo limite da capacidade redutora da Pani (NaOH), considerando que o aumento da disponibilidade de íons de prata diminuirá a eficiência da redução.

O modelo quadrático obtido para os experimentos com a Pani (NaOH) teve uma regressão significativa e uma falta de ajustes não significativa, indicando que também é um bom modelo para o sistema (Tabela 10). Além disso, apresentou um valor de  $R^2$  de 91,4 em um intervalo de confiança de 95% e com baixos valores de resíduos. A partir dos

modelos, foi possível gerar duas superfícies de respostas (Figura 30), uma para cada planejamento experimental.

Figura 30 - Superfície de resposta dos modelos (a) Pani (NaOH) (b) Pani (HNO<sub>3</sub>).



Fonte: O autor, 2022.

Com a análise da superfície de resposta para os experimentos com a Pani (NaOH) pode-se perceber a linearidade da superfície e que todos os experimentos estão em regiões correspondentes a um alto rendimento de redução de íons Ag<sup>+</sup>. Além disso de acordo com o modelo, a menor quantidade de Pani (NaOH) (107,58 mg) foi capaz de reduzir os íons com um rendimento de aproximadamente 98,8%, até mesmo em soluções bastante diluídas (>0,0039 mol L<sup>-1</sup>). É possível obter uma proporção ótima de processo ao dividir a

menor quantidade de Pani (NaOH) pelo volume (20mL) da solução de  $\text{AgNO}_3$  0,0039 mol  $\text{L}^{-1}$  (mais diluída). Portanto a proporção de 5,38 mg/mL correspondente ao ponto ( $X = -1,4140$ ;  $Y = -1,4140$ ) permite obter eficiências de redução de  $\text{Ag}^+$  com valores maximizados.

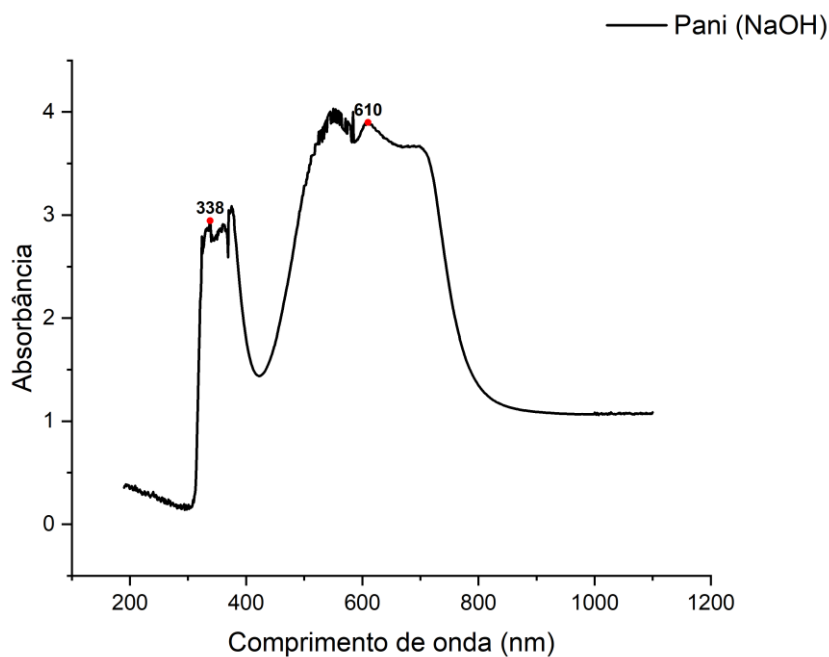
A partir da superfície de resposta para os experimentos com a Pani ( $\text{HNO}_3$ ) é possível perceber sua característica concava com pontos mínimos de cetera correspondentes os valores centrais do planejamento experimental. Ademais, diferentemente da Pani (NaOH), os ensaios com Pani ( $\text{HNO}_3$ ) tiveram valores mais variados de eficiência. Os pontos ótimos e máximos para a eficiência da redução de  $\text{Ag}^+$  encontram-se nos dois extremos superiores da superfície, correspondendo a uma alta concentração de  $\text{AgNO}_3$ . Isso indica que a Pani ( $\text{HNO}_3$ ) é menos efetiva que a Pani (NaOH) na redução de íons em soluções diluídas.

Uma vez que um lixiviado real de lixo eletrônico não tem concentrações de  $\text{Ag}^+$  muito elevada, o ponto ótimo escolhido para maximizar a eficiência da redução dos íons deve considerar soluções com baixas concentrações. Desta forma, de acordo com o modelo o ponto ótimo ( $X = -1,4140$ ;  $Y = +1,4140$ ) a proporção entre a quantidade de Pani ( $\text{HNO}_3$ ) e volume (20mL) da solução de  $\text{AgNO}_3$  (0,0039 mol  $\text{L}^{-1}$ ) mais diluída de 9,62 mg/L, esta proporção permite obter valores de eficiência próximos a 89%.

#### 4.7 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

O espectro de UV-VIS do Pani (NaOH) apresenta bandas de absorção nas regiões 300-400 nm e 500-800 nm (Figura 31).

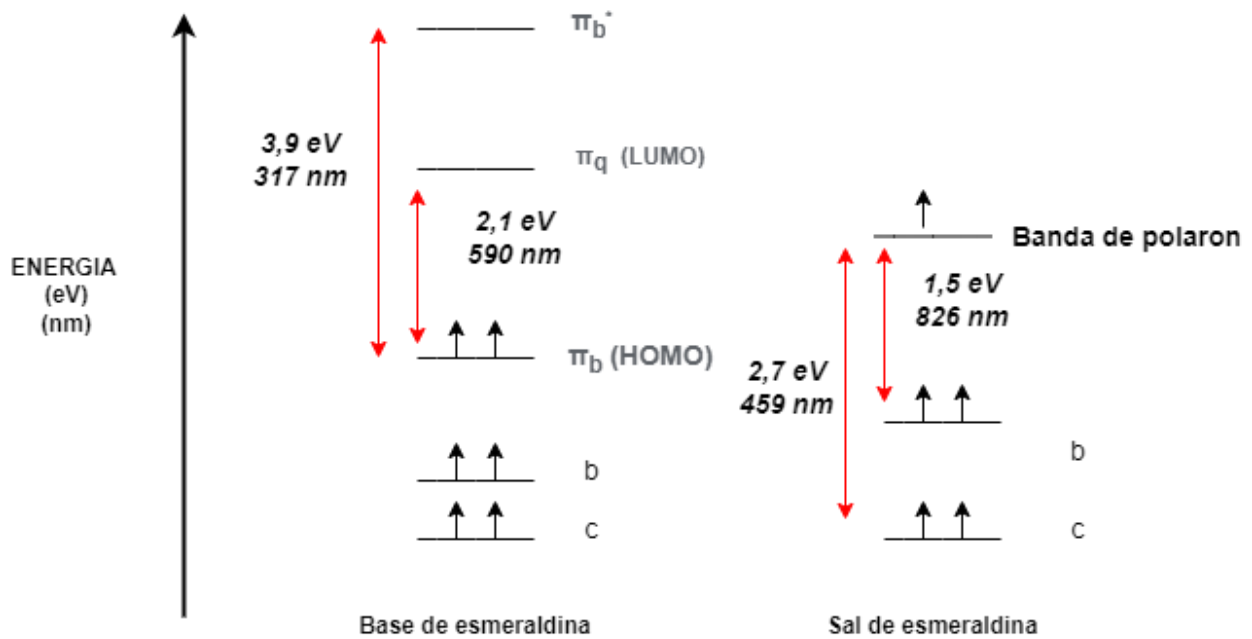
Figura 31 - Espectro de absorção para Pani (NaOH).



Fonte: O autor, 2022.

A banda com absorção máxima em 338 nm pode ser atribuída a excitação dos elétrons dos anéis benzenóides no nível  $\pi_b$  até o nível  $\pi_b^*$  de maior energia (Figura 32). A segunda banda com absorbância máxima em 610 corresponde a excitação dos elétrons do orbital HOMO do benzeno para o orbital LUMO dos anéis quinoídes (Figura 32), conforme descrito anteriormente na literatura (BHADRA; SINGHA; KHASTGIR, 2007; HUANG; MACDIARMID, 1993; SENGUPTA; BARIK; ADHIKARI, 2006).

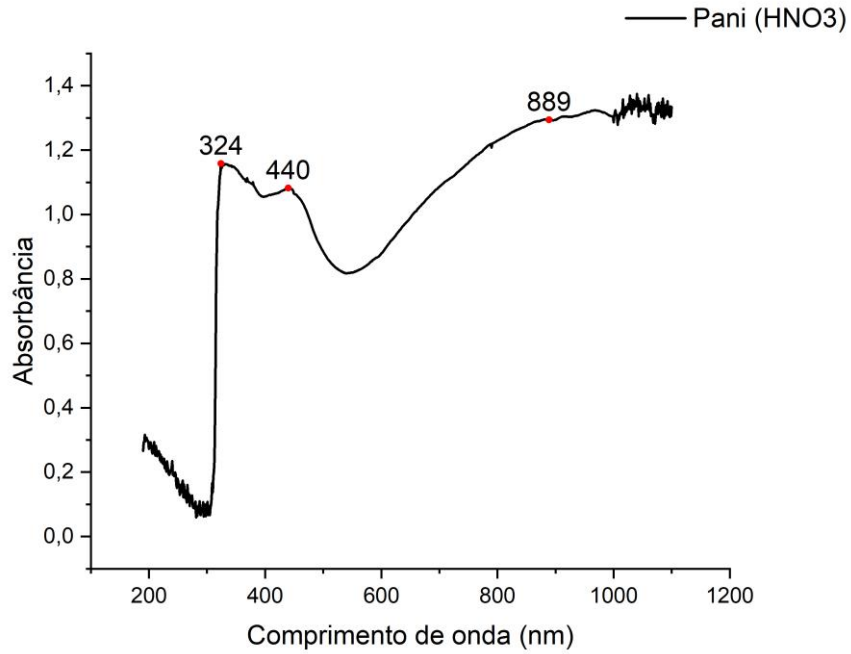
Figura 32 - Esquema simplificado dos diagramas de níveis de energia para Pani (NaOH) e Pani (HNO<sub>3</sub>).



Fonte: O autor, 2022.

O espectro da Pani (HNO<sub>3</sub>) apresenta três bandas de absorção, 300-350 nm, 400-450 nm e 600-1000 nm (Figura 33). A banda com máximo em 324 corresponde a excitação dos elétrons dos anéis benzenóides no nível  $\pi_b$  até o nível  $\pi_b^*$ . A banda com máximo em 440 nm pode ser atribuída a transição dos elétrons do nível c para o nível a banda do polaron de maior energia. A banda com máximo 889, corresponde a junção da absorção para a transição dos elétrons do orbital HOMO do benzeno para o orbital LUMO dos anéis quinoídes e da excitação dos elétrons do nível b para a banda de polaron. As observações estão em concordância com a literatura (BHADRA; SINGHA; KHASTGIR, 2007; HUANG; MACDIARMID, 1993; SENGUPTA; BARIK; ADHIKARI, 2006).

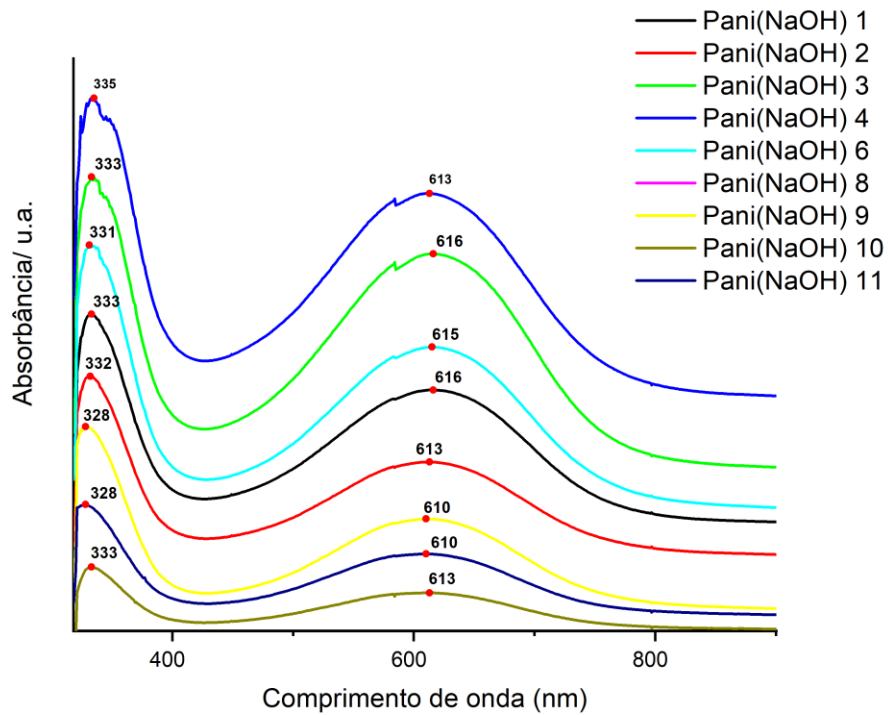
Figura 33 - Espectro de absorção para Pani ( $\text{HNO}_3$ ).



Fonte: O autor, 2022.

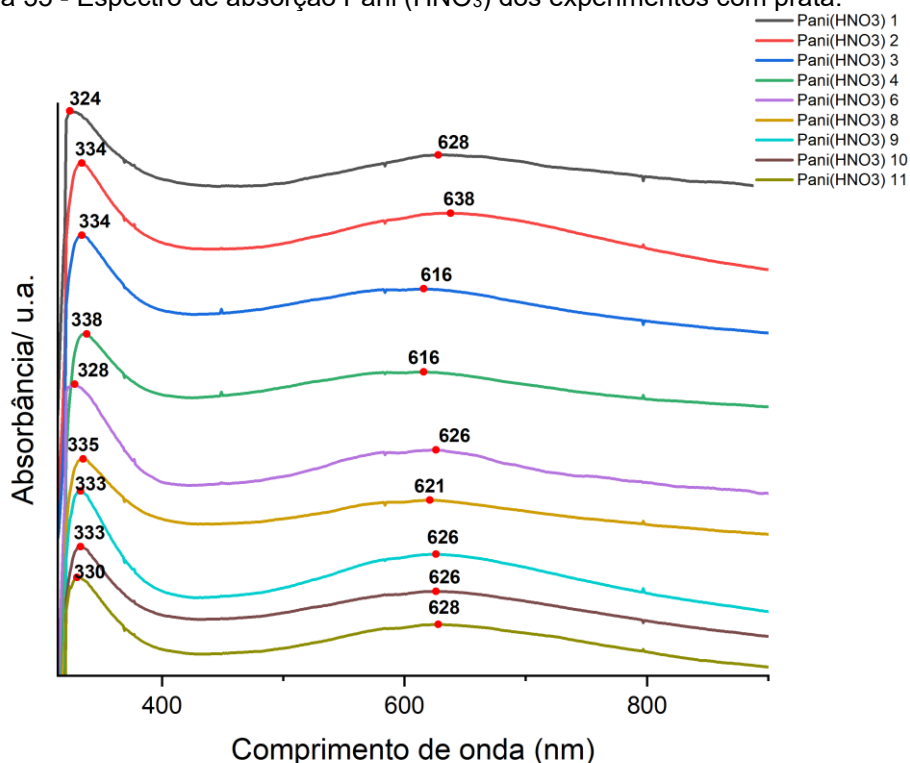
Oito amostras de Pani ( $\text{NaOH}$ ) e Pani ( $\text{HNO}_3$ ) também foram analisadas por UV-VIS, seus respectivos espectros podem ser vistos na Figura 34 e 35.

Figura 34 - Espectro de absorção Pani ( $\text{NaOH}$ ) dos experimentos com prata.



Fonte: O autor, 2022.

Figura 35 - Espectro de absorção Pani (HNO<sub>3</sub>) dos experimentos com prata.

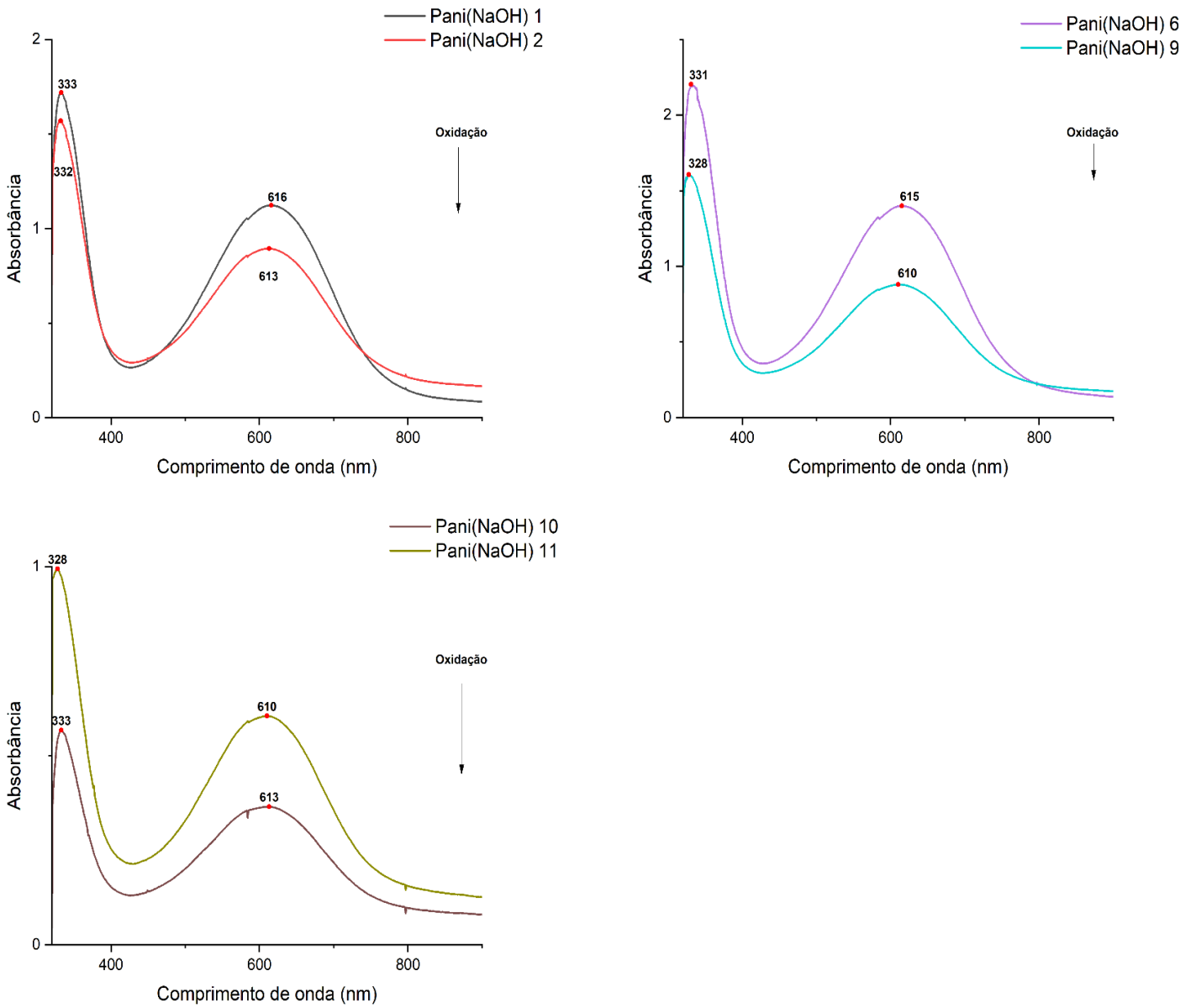


Fonte: O autor, 2022.

Nos espectros de absorção das amostras de Pani (NaOH) e de Pani (HNO<sub>3</sub>) que reagiram com o AgNO<sub>3</sub> observa-se uma mudança pouco significativa na posição das bandas de absorção em comparação com o polímero antes da reação, a não ser a desaparecimento da banda de absorção da transferência de elétrons para a banda do polaron nas amostras de Pani (HNO<sub>3</sub>) indicando a perda de condutividade do polímero.

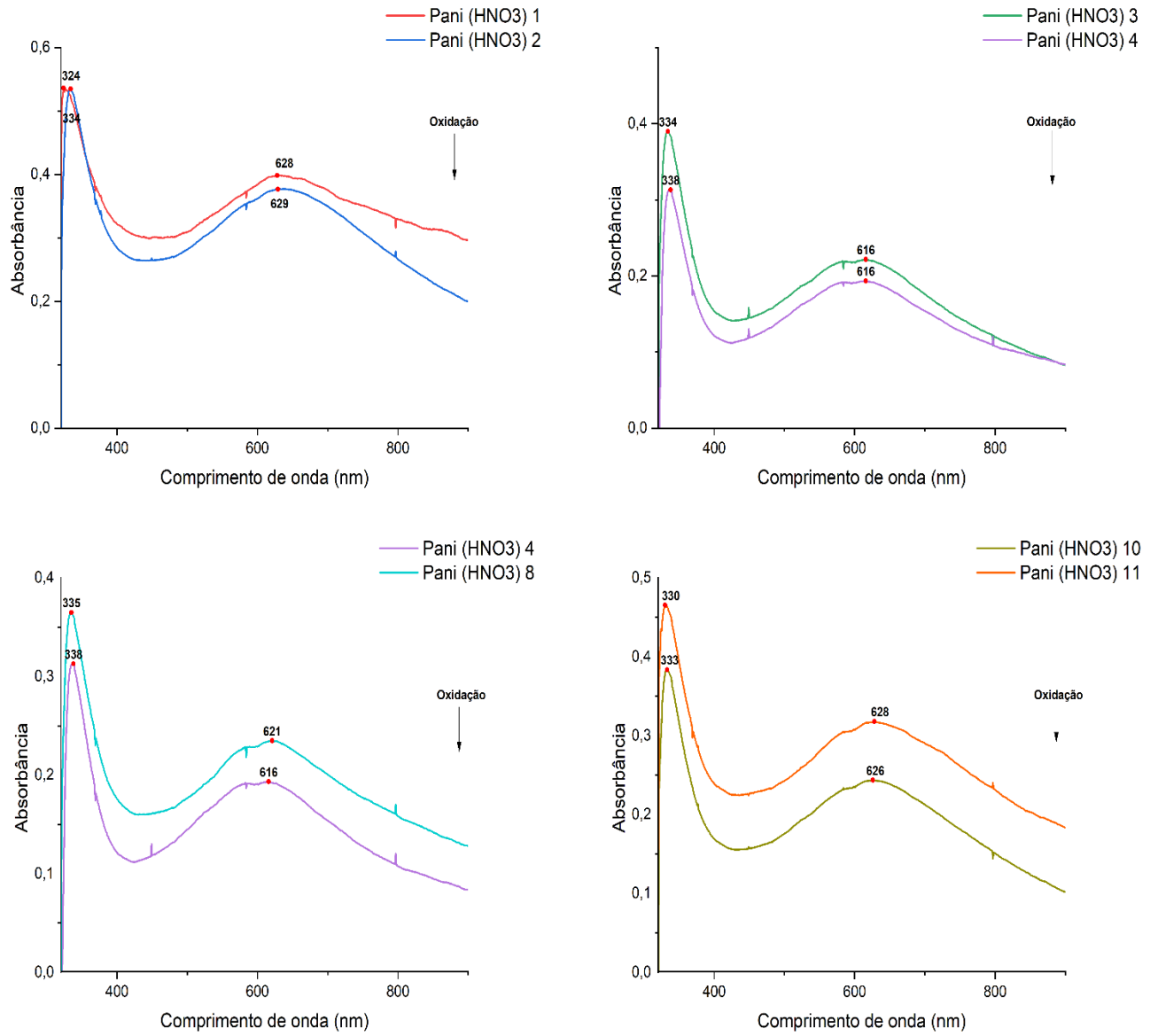
Contudo as intensidades da absorção sofreram alterações. Comparando os espectros para as amostras que continham a mesma quantidade de Pani (NaOH) (1 e 2, 6 e 9, 10 e 11) é possível atribuir a diminuição da intensidade com o aumento relativo do grau de oxidação (Figura 36). Aparentemente, as amostras mais oxidadas tiveram a intensidade de absorção mitigadas, uma vez que ao reduzir os íons de Ag<sup>+</sup> o polímero perde elétrons, os responsáveis pela absorção nos comprimentos de onda discutidos anteriormente. Observações análogas são visualizadas na comparação das amostras de Pani(HNO<sub>3</sub>) (Figura 37).

Figura 36 - Espectros de absorção para amostras com mesma quantidade de Pani (NaOH).



Fonte: O autor, 2022.

Figura 37 - Espectros de absorção para amostras com mesma quantidade de Pani ( $\text{HNO}_3$ ).



Fonte: O autor, 2022.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho realizou-se a síntese da polianilina na forma de sal de esmeraldina através da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido, com rendimento de 78%. O sal de esmeraldina foi convertido em base de esmeraldina através da reação com uma solução NaOH (2 mol L<sup>-1</sup>).

Ambas as formas do polímero, foram capazes de reduzir íons Ag<sup>+</sup> em solução à Ag<sup>0</sup> a partir de soluções de AgNO<sub>3</sub>. A análise de DRX confirmou que todas as partículas de prata recuperada apresentavam estrutura cristalina cúbica de face centrada. As partículas de prata foram visualizadas através das imagens de MEV e foram identificadas por EDS. Também se notou, por meio de UV-VIS, que as bandas de absorção dos polímeros mais oxidados são menos intensas que as bandas para as formas de esmeraldina.

Rendimentos elevados (>98%) foram obtidos em todos os experimentos com a base de esmeraldina, enquanto rendimentos menores e mais variados foram observados com o sal de esmeraldina (entre 44 e 89%). Pode-se afirmar que a base de esmeraldina foi superior ao sal de esmeraldina na redução de íons de prata em soluções de AgNO<sub>3</sub> com diferentes concentrações.

De acordo com a análise de variância ANOVA, ambos os modelos obtidos apresentaram bons ajustes e estimativa confiáveis. O processo foi otimizado com a obtenção de proporções ótimas de 5,38 e 9,62 mg/mL entre a massa de polianilina e volume de solução de AgNO<sub>3</sub> (0,0039 mol L<sup>-1</sup>).

Pode-se concluir que o trabalho foi exitoso em sintetizar a polianilina, reduzir íons de prata de soluções de AgNO<sub>3</sub>, caracterizar química e fisicamente as amostras, quantificar a prata recuperada e otimizar o processo de recuperação. Cumprindo assim todos os objetivos propostos. Além disso, foi demonstrado o potencial da utilização da polianilina na redução de íons de prata em soluções aquosas, apontando-a como um promissor composto para a recuperação de prata de REE em uma rota hidrometalúrgica.

Para trabalhos futuros, se sugere a investigação do tempo mínimo necessário para a obtenção das eficiências aqui relatadas, assim como a influência da temperatura no processo de redução. Posteriormente, seria interessante o estudo da seletividade da polianilina na redução de íons de prata em uma solução de lixiviado de REE, ou em uma solução aquosa com diferentes cátions metálicos usualmente presentes nos REE.

## REFERÊNCIAS

- ABDIRYIM, T.; XIAO-GANG, Z.; JAMAL, R. Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids. **Materials Chemistry and Physics**, v. 90, n. 2–3, p. 367–372, 15 abr. 2005.
- ABU-THABIT, N. Y. Chemical oxidative polymerization of polyaniline: A practical approach for preparation of smart conductive textiles. **Journal of Chemical Education**, v. 93, n. 9, p. 1606–1611, 2016.
- AHIRWAR, R.; TRIPATHI, A. K. **E-waste management: A review of recycling process, environmental and occupational health hazards, and potential solutions. Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management.** Elsevier B.V., , 1 maio 2021.
- ASHIQ, A.; KULKARNI, J.; VITHANAGE, M. Hydrometallurgical recovery of metals from e-waste. Em: **Electronic Waste Management and Treatment Technology.** [s.l.] Elsevier, 2019. p. 225–246.
- BAS, A. D.; DEVECI, H.; YAZICI, E. Y. Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching. **Separation and Purification Technology**, v. 130, p. 151–159, 10 jun. 2014.
- BAVANE, R. G. Synthesis and characterization of thin films of conducting polymers for gas sensing applications. **Synthesis and Characterization of Thin Films of Conducting Polymers for Gas Sensing Applications**, n. 2014, 2014.
- BHADRA, S.; SINGHA, N. K.; KHASTGIR, D. Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, n. 3, p. 1900–1904, 5 maio 2007.
- BOEVA, Z. A.; SERGEYEV, V. G. Polyaniline: Synthesis, properties, and application. **Polymer Science - Series C**, v. 56, n. 1, p. 144–153, 2014a.
- BOEVA, Z. A.; SERGEYEV, V. G. Polyaniline: Synthesis, properties, and application. **Polymer Science - Series C**, v. 56, n. 1, p. 144–153, 2014b.
- BUCHNER, M. R. Beryllium-associated diseases from a chemist's point of view. **Zeitschrift fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences**, v. 75, n. 5, p. 405–412, 1 maio 2020.
- CHEN, C.-H. Thermal and morphological studies of chemically prepared emeraldine-base-form polyaniline powder. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 8, p. 2142–2148, 22 ago. 2003.
- CHRISTENSEN, R. **Analysis of Variance, Design, and Regression: Applied Statistical Methods.** CRC Press, 1996.
- CIRIC-MARJANOVIC, G. **Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. Synthetic Metals**, 2013.

DAS, K. K. et al. **Primary concept of nickel toxicity - An overview. Journal of Basic and Clinical Physiology and Pharmacology.** De Gruyter, 2019.

DESMARIAS, T. L.; COSTA, M. **Mechanisms of chromium-induced toxicity. Current Opinion in Toxicology.** Elsevier B.V., 1 abr. 2019.

DING, L.; WANG, X.; GREGORY, R. V. Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder. **Synthetic Metals**, v. 104, n. 2, p. 73–78, jul. 1999.

DOIDGE, E. D. et al. A Simple Primary Amide for the Selective Recovery of Gold from Secondary Resources. **Angewandte Chemie**, v. 128, n. 40, p. 12624–12627, 26 set. 2016.

DOUGLASS PLENUM, D. H. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Phys. Rev. Lett**, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 1977.

ECKELMAN, M. J.; GRAEDEL, T. E. Silver emissions and their environmental impacts: A multilevel assessment. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 17, p. 6283–6289, 1 set. 2007.

FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **ATUALIDADES EM QUÍMICA**, v. 11, p. 13–18, 2000.

FAROON, O.; RUIZ, P. **Polychlorinated biphenyls: New evidence from the last decade. Toxicology and Industrial Health**SAGE Publications Ltd, , 1 nov. 2016.

FEITEIRO, J.; MARIANA, M.; CAIRRÃO, E. **Health toxicity effects of brominated flame retardants: From environmental to human exposure. Environmental Pollution**Elsevier Ltd, , 15 set. 2021.

FORTI, V. et al. Quantities, flows, and the circular economy potential The Global E-waste Monitor 2020. p. 68–73, 2020.

FRITSCHÉ. Ueber das Anilin, ein neues Zersetzungsproduct des Indigo. **Journal für praktische Chemie**, v. 20, p. 453–459, 1840.

FRITZSCHE. Vorläufige Notiz über einige neue Körper aus der Indigoreihe. **Journal für Praktische Chemie**, v. 28, p. 198–204, 1843.

GRANT, K. et al. Health consequences of exposure to e-waste: A systematic review. **The Lancet Global Health**, v. 1, n. 6, dez. 2013.

HA, N. N. et al. Contamination by trace elements at e-waste recycling sites in Bangalore, India. **Chemosphere**, v. 76, n. 1, p. 9–15, 2009.

HIDEKI SHIRAKAWA, B. et al. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH). 1977.

HUANG, W. S.; MACDIARMID, A. G. Optical properties of polyaniline. **Polymer**, v. 34, n. 9, p. 1833–1845, maio 1993.

HUSSAIN, T. et al. Polyaniline/silver decorated-MWCNT composites with enhanced electrical and thermal properties. **Polymer Composites**, v. 39, p. E1346–E1353, 1 jun. 2018.

JADHAV, U.; HOCHENG, H. Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces. **Scientific Reports**, v. 5, 29 set. 2015.

JANG, J. **Conducting polymer nanomaterials and their applications. Advances in Polymer Science**, 2006.

JHA, R. et al. **Potential of polymer inclusion membrane process for selective recovery of metal values from waste printed circuit boards: A review. Journal of Cleaner Production.** Elsevier Ltd, 20 ago. 2020.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics Charles Kittel.** John Wiley & Sons, 2005.

LEARDI, R. Experimental design in chemistry: A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 652, n. 1–2, p. 161–172, 12 out. 2009.

LIAO, G.; LI, Q.; XU, Z. **The chemical modification of polyaniline with enhanced properties: A review. Progress in Organic Coatings.** Elsevier B.V., 1 jan. 2019.

LIU, G. et al. Polyaniline-poly(vinylidene fluoride) blend microfiltration membrane and its spontaneous gold recovery application. **Science China Chemistry**, v. 61, n. 1, p. 118–126, 1 jan. 2018.

MOZAMMEL, M. et al. Kinetics of Silver Dissolution in Nitric Acid from Ag-Au and Ag-Cu 0.23 Scraps. **J. Mater. Sci. Technol**, v. 22, n. 5, 2006.

NODEHI, Z.; RAFATI, A. A.; GHAFFARINEJAD, A. Palladium-silver polyaniline composite as an efficient catalyst for ethanol oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 554, p. 24–34, 25 mar. 2018.

NOVAES, C. G. et al. Optimization of analytical methods using response surface methodology part i: Process variables. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 1184–1215, 1 maio 2017.

NRIAGU, J. Zinc Toxicity in Humans. Em: **Encyclopedia of Environmental Health.** Elsevier, 2011. p. 801–807.

PEANA, M. et al. **Environmental barium: potential exposure and health-hazards. Archives of Toxicology** Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, , 1 ago. 2021.

PHILIP NEWMAN et al. **Metal Focus World Silver Survey**, 2022.

POUDEL, M. B.; SHIN, M.; KIM, H. J. Polyaniline-silver-manganese dioxide nanorod ternary composite for asymmetric supercapacitor with remarkable electrochemical

performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 1, p. 474–485, 1 jan. 2021.

RAJAHALME, J.; PERÄMÄKI, S.; VÄISÄNEN, A. Separation of palladium and silver from E-waste leachate: effect of nitric acid concentration on adsorption to Thiol scavenger. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 10, 15 maio 2022.

RAMUSSEN. The Early History of Polyaniline: Discovery and Origins. **Substantia**, p. 99–109, 2017.

RAPPAZZO, K. M.; COFFMAN, E.; HINES, E. P. **Exposure to perfluorinated alkyl substances and health outcomes in children: A systematic review of the epidemiologic literature**. **International Journal of Environmental Research and Public Health** MDPI, , 1 jul. 2017.

RASCÓN-LEON, S. et al. Selective adsorption of gold and silver in bromine solutions by acetate cellulose composite membranes coated with polyaniline or polypyrrole. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 7, p. 3241–3265, 1 jul. 2018.

RASMUSSEN, S. C. The Early History of Polyaniline: Discovery and Origins. **An International Journal of the History of Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 99–109, 2017.

RAUTELA, R. et al. **E-waste management and its effects on the environment and human health**. **Science of the Total Environment**. Elsevier B.V., 15 jun. 2021a.

RUNGE. Ueber einige Producte der Steinkohlendestillation. **Annalen der Physik**, v. 108, p. 308–328, 1834a.

RUNGE. Ueber einige produkte der steinkohlendestillation. **Annalen der Physik**, v. 107, p. 65–78, 1834b.

SALEM, M. A.; ELSHARKAWY, R. G.; HABLAS, M. F. Adsorption of brilliant green dye by polyaniline/silver nanocomposite: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **European Polymer Journal**, v. 75, p. 577–590, 1 fev. 2016.

SAMADI, A. et al. **Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review**. **Chemical Engineering Journal**. Elsevier B.V., , 15 ago. 2021.

SENGUPTA, P. P.; BARIK, S.; ADHIKARI, B. Polyaniline as a gas-sensor material. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 21, n. 3, p. 263–270, mar. 2006.

SHINDE, S. S.; ..KHER., J. A. A Review on Polyaniline and Its Noble Metal Composites. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 03, n. 10, p. 16570–16576, 15 out. 2014.

SHUKLA, V. K. et al. A new class of PANI-Ag core-shell nanorods with sensing dimensions. **Nanoscale**, v. 4, n. 13, p. 3886–3893, 7 jul. 2012.

SONG, Q.; LI, J. **Environmental effects of heavy metals derived from the e-waste recycling activities in China: A systematic review**. **Waste Management** Elsevier Ltd, , 1

dez. 2014.

STEJSKAL, J. et al. The reduction of silver nitrate with various polyaniline salts to polyaniline-silver composites. **Reactive and Functional Polymers**, v. 69, n. 2, p. 86–90, fev. 2009.

SYED, A. A.; DINESAN, M. K. REVIEW: FQLYANILINE-A NOVEL POLYMERIC MATERIAL. **Talanta**, v. 38, n. 8, p. 815–837, 1991.

SYED, S. **Silver recovery aqueous techniques from diverse sources: Hydrometallurgy in recycling. Waste Management.** Elsevier Ltd, 1 abr. 2016a.

SYED, S. Silver recovery aqueous techniques from diverse sources: Hydrometallurgy in recycling. **Waste Management**, v. 50, p. 234–256, 1 abr. 2016b.

TAYLOR, P. R. Review of Pyrometallurgical Treatment of Electronic Scrap Secondary Lead Blast Furnace Slag Optimization View project Lead Reverberatory Furnace Modeling View project. 2004.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, abr. 2006.

TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. The reduction of silver nitrate to metallic silver inside polyaniline nanotubes and on oligoaniline microspheres. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 13–14, p. 1479–1486, jul. 2010.

TUNCUK, A. et al. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**, v. 25, n. 1, p. 28–37, jan. 2012.

VARGAS, V. M. M. et al. **Polyaniline in the environmental scenario: An approach on heterogeneous photocatalysis.** **Química Nova** Sociedade Brasileira de Química, , 1 mar. 2018.

WANG, Y. et al. Preparation of a novel chelating resin containing amidoxime-guanidine group and its recovery properties for silver ions in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 394–400, 5 out. 2012.

WEISS, A. E. **ELECTRONIC CONDUCTION I N POLYMERS 111. ELECTRONIC PROPERTIES O F POLYPYRROLE** **Aust. J. Chem.** [s.l: s.n.].

WU, Y. et al. Recovery of gold from hydrometallurgical leaching solution of electronic waste via spontaneous reduction by polyaniline. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 27, n. 4, p. 514–519, 1 ago. 2017a.

WU, Y. et al. Recovery of gold from hydrometallurgical leaching solution of electronic waste via spontaneous reduction by polyaniline. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 27, n. 4, p. 514–519, 1 ago. 2017b.

YANG, L. et al. **Toxicity of mercury: Molecular evidence.** **Chemosphere.** Elsevier Ltd, 1

abr. 2020.

ZENG, X. et al. Decreased lung function with mediation of blood parameters linked to e-waste lead and cadmium exposure in preschool children. **Environmental Pollution**, v. 230, p. 838–848, 2017.

ZENG, X. et al. E-waste lead exposure and children's health in China. **Science of the Total Environment**, v. 734, 10 set. 2020.

ZHANG, A. Q. et al. Interactions Between Polyaniline and Silver Cations. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 4, p. 1097–1104, abr. 1995.