

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO
TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

PAULA SARTORI

RECUPERAÇÃO DE PRATA METÁLICA DE PILHAS DO TIPO BOTÃO PARA A
PREPARAÇÃO DE HÍBRIDOS DE QUITOSANA COM PROPRIEDADES
BACTERICIDAS

CAXIAS DO SUL

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

S251r Sartori, Paula

Recuperação de prata metálica de pilhas do tipo botão para a
preparação de híbridos de quitosana com propriedades bactericidas /
Paula Sartori. – 2020.

87 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2020.

Orientação: Marcelo Giovanela.

Coorientação: Eliena Jonko.

1. Prata. 2. Nanopartículas. 3. Metais. 4. Quitosana. 5. Resíduos
industriais - Purificação I. Giovanela, Marcelo, orient. II. Jonko, Eliena,
coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 549.282

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Michele Fernanda Silveira da Silveira - CRB 10/2334

PAULA SARTORI

**RECUPERAÇÃO DE PRATA METÁLICA DE PILHAS DO TIPO BOTÃO PARA A
PREPARAÇÃO DE HÍBRIDOS DE QUITOSANA COM PROPRIEDADES
BACTERICIDAS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Giovanela

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Eliena Jonko

CAXIAS DO SUL

2020

PAULA SARTORI

**RECUPERAÇÃO DE PRATA METÁLICA DE PILHAS DO TIPO BOTÃO PARA A
PREPARAÇÃO DE HÍBRIDOS DE QUITOSANA COM PROPRIEDADES
BACTERICIDAS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 02 de outubro de 2020.

Banca examinadora

Prof. Dr. Marcelo Giovanela
Orientador

Prof^a. Dr^a. Eliena Jonko
Coorientadora

Prof^a. Dr^a. Marcia Margarete Meier
Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni
Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Jadna Catafesta
Universidade de Caxias do Sul

Dedico este trabalho ao Mica ♥

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais, Alcides e Rosina, por sempre apoiarem minhas decisões, por todo suporte e incentivo, por nunca medirem esforços para que eu continue minha formação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Giovanela, pela ajuda inestimável na realização deste trabalho e também pelo incentivo, desde as disciplinas ministradas na graduação, para que eu continuasse no meio acadêmico.

A minha coorientadora, Prof^a. Dr^a. Eliena Jonko, pelo apoio nos momentos necessários.

Ao Laboratório de Microbiologia Aplicada, em especial à Prof^a. Dr^a. Ana Paula Longaray Delamare, pela ajuda nos ensaios microbiológicos.

À CAPES, pela taxa de mestrado.

Aos meus colegas Alessandro e Crystian. Obrigada pela ajuda e apoio e também pelas discussões amigáveis, mesmo quando discordamos do assunto.

À Luiza, obrigada por ser minha companheira nessa trajetória. Pela ajuda, pelos conselhos, pelas frustrações compartilhadas.

Ao Michel, que faz minha vida mais feliz.

There's plenty of room at the bottom.

(Richard Feynman, 1959)

RESUMO

A recuperação de metais é um tema de extrema importância e que tem atraído a atenção de diversos pesquisadores, tanto pela questão ambiental quanto econômica. Alguns metais, como a prata ou seus derivados, podem ser incorporados em biopolímeros e utilizados na desinfecção de efluentes industriais. Neste contexto, esse trabalho teve por objetivo recuperar prata metálica de pilhas de Ag-Zn do tipo botão descartadas e utilizá-la na preparação de nitrato de prata (AgNO_3) para posterior incorporação em uma matriz de quitosana, visando à produção de materiais híbridos com propriedades bactericidas. Ao término desses processos (recuperação e síntese), a prata metálica e o AgNO_3 foram caracterizados por meios das técnicas de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG), espectrometria por dispersão de energia (EDS) e difração de raios X (DRX), que evidenciaram um alto grau de pureza para ambos materiais (99,3% para a prata metálica e 99,4% para o AgNO_3), além de uma morfologia dendrítica e uma estrutura cúbica de face centrada para a prata, e uma morfologia em formato semelhante a placas e estrutura ortorrômbica para o AgNO_3 . Posteriormente, nanopartículas de prata (AgNPs) foram sintetizadas com diferentes concentrações de AgNO_3 e faixas de pH, utilizando-se boroidreto de sódio e citrato de sódio como redutor e estabilizante, respectivamente. As AgNPs obtidas foram, então, avaliadas por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível e em função da inibição do crescimento bacteriano, utilizando as bactérias *Escherichia coli* e *Enterococcus faecalis*. A solução de AgNPs que apresentou o melhor resultado de inibição de crescimento bacteriano foi então utilizada para produzir *pellets* de quitosana, que foram empregados posteriormente na desinfecção de um efluente industrial. Esse efluente foi avaliado em relação à bactéria *Escherichia coli* e à quantidade de prata lixiviada. Por fim, avaliou-se a atividade bactericida dos *pellets* de quitosana contendo AgNPs. Em geral, os resultados dessa segunda etapa do trabalho evidenciaram que as AgNPs sintetizadas em pH 10,0 e com maior concentração de AgNO_3 apresentaram maior inibição em relação ao crescimento bacteriano. Além disso, os *pellets* de quitosana contendo AgNPs mostraram-se eficazes na desinfecção do efluente industrial, destruindo a bactéria *Escherichia coli* após 1 h de tratamento. Finalmente, considerando-se a facilidade de aplicação, o baixo impacto ambiental, os custos reduzidos e ação inibidora satisfatória, pode-se concluir que os híbridos desenvolvidos nesse trabalho apresentam um grande potencial para serem utilizados como auxiliares no tratamento terciário de efluentes industriais.

Palavras-chave: Pilhas do tipo botão. Recuperação de metais. Prata. Nitrato de prata. Nanopartículas de prata. Quitosana. Desinfecção de efluentes.

ABSTRACT

The recovery of metals is an extremely important issue that has attracted the attention of several researchers, both for the environmental and economic concerns. Some metals, such as silver or its derivatives, can be incorporated into biopolymers and used to treat industrial wastewaters. In view of these facts, this work aimed to recover metallic silver from discarded Ag-Zn button cells and use it in the preparation of silver nitrate (AgNO_3) for later incorporation into a chitosan matrix, aiming the production of hybrid materials with bactericidal properties. At the end of these two processes (recovery and synthesis), metallic silver and AgNO_3 were analyzed by several techniques, including energy dispersive X-ray fluorescence (EDX), scanning electron microscopy with field emission gun (SEM/FEG), energy dispersion spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD), which evidenced a high degree of purity for both materials (99.3% for metallic silver and 99.4% for silver nitrate), and a dendritic morphology and a face-centered cubic crystalline system for silver and a plaque-shaped morphology and orthorhombic crystalline system for AgNO_3 . Subsequently, silver nanoparticles (AgNPs) were synthesized with different concentrations of AgNO_3 and pH ranges, using sodium borohydride and sodium citrate as a reducer and stabilizer, respectively. The obtained AgNPs were then evaluated by molecular absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible region and in terms of inhibition of bacterial growth, using *Escherichia coli* and *Enterococcus faecalis* bacteria. The AgNPs solution that showed the best bacterial growth inhibition was used to produce chitosan pellets, which were then employed in the disinfection of an industrial wastewater. This wastewater was evaluated in relation to the *Escherichia coli* bacterium and the amount of silver leached. Finally, the bactericidal activity of the chitosan pellets with AgNPs was investigated. In general, the results obtained in the second stage of this work evidenced that AgNPs synthesized at pH 10.0 and with a higher concentration of AgNO_3 presented greater inhibition in relation to bacterial growth. Moreover, chitosan pellets containing AgNPs proved to be effective in disinfecting industrial wastewater, destroying the *Escherichia coli* bacterium after 1 h of treatment. Finally, considering the ease of application, low environmental impact, reduced costs and satisfactory inhibitory action, it can be concluded that the hybrids developed in this work have great potential to be used as auxiliaries in the tertiary treatment of industrial wastewaters.

Keywords: Button cells. Metals recovery. Silver. Silver nitrate. Silver nanoparticles. Chitosan. Wastewater disinfection.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma de recuperação de metais por processos hidrometalúrgicos	19
Figura 2 – Publicações com o tema “recuperação de metais” entre os anos de 1960 e 2019 .	21
Figura 3 – Pilha de Ag-Zn e seus componentes	24
Figura 4 – Possíveis aplicações da prata recuperada de pilhas de Ag-Zn	26
Figura 5 – Métodos de obtenção de nanopartículas metálicas	28
Figura 6 – AgNPs de diferentes tamanhos e formatos	30
Figura 7 – Aplicações de AgNPs como desinfetante	31
Figura 8 – Estrutura química da quitosana	35
Figura 9 – Pilhas de Ag-Zn do tipo botão	39
Figura 10 – Fluxograma dos métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho	41
Figura 11 – Fluxograma do processo de recuperação de prata metálica de pilhas de Ag-Zn .	42
Figura 12 – Fluxograma do processo de síntese do AgNO_3 , a partir da prata metálica recuperada das pilhas de Ag-Zn	43
Figura 13 – Fluxograma do processo de caracterização por UV-Vis das AgNPs sintetizadas neste trabalho	44
Figura 14 – Formação de <i>halos</i> de inibição pelas AgNPs nas placas onde foram inoculadas as bactérias	45
Figura 15 – Pellets de quitosana contendo AgNPs.....	46
Figura 16 – Ensaio de desinfecção de efluente industrial com os <i>pellets</i> de quitosana contendo AgNPs	47
Figura 17 – Imagem de MEV/FEG da amostra de prata metálica recuperada a partir das pilhas de Ag-Zn	52
Figura 18 – Espectro de EDS da amostra de prata metálica recuperada a partir das pilhas de	

Ag-Zn.....	53
Figura 19 – Mapas de composição da amostra de prata metálica recuperada a partir das pilhas de Ag-Zn.....	53
Figura 20 – Difratoograma de raios X da amostra de prata metálica recuperada a partir das pilhas de Ag-Zn	54
Figura 21 – Imagem de MEV/FEG da amostra de nitrato de prata.....	56
Figura 22 – Espectro de EDS da amostra de nitrato de prata.....	56
Figura 23 – Mapas de composição da amostra de nitrato de prata.....	57
Figura 24 – Difratoograma de raios X da amostra de nitrato de prata	57
Figura 25 – Aspecto visual das AgNPs obtidas em função do pH da solução de citrato de sódio.....	58
Figura 26 – Diagrama de Pourbaix para a prata	59
Figura 27 – Espectros UV-Vis das AgNPs obtidas a partir de soluções de nitrato de prata com concentração de 2,5 mmol L ⁻¹ nos diferentes valores de pH da solução de citrato de sódio.....	60
Figura 28 – Comparação entre os espectros UV-Vis de AgNPs obtidas com diferentes concentrações de AgNO ₃ e em função do pH da solução de citrato de sódio	61
Figura 29 – Placas de Petri com <i>Escherichia coli</i> avaliadas com soluções de AgNPs sintetizadas em pH 10,0	64
Figura 30 – Placas de Petri com <i>Enterococcus faecalis</i> avaliadas com soluções de AgNPs sintetizadas em pH 10,0.....	65
Figura 31 – Placas de Petri com <i>Escherichia coli</i> avaliadas com <i>pellets</i> de (a) quitosana e (b) quitosana contendo AgNPs	66
Figura 32 – Placas de Petri com <i>Enterococcus faecalis</i> avaliadas com <i>pellets</i> de (a) quitosana e (b) quitosana contendo AgNPs	66

Figura 33 – Ângulo de contato com a superfície dos <i>pellets</i> de (a) quitosana e (b) quitosana contendo AgNPs	68
Figura 34 – Avaliação da atividade bactericida dos <i>pellets</i> de quitosana contendo AgNPs contra a bactéria <i>Escherichia coli</i>	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Pilhas primárias e suas reações	22
Tabela 2 – Contagem de unidades formadoras de colônia (UFC) nas placas com <i>Escherichia coli</i>	63
Tabela 3 – Diâmetro médio dos <i>halos</i> de inibição (em mm) formados pelos <i>pellets</i> de quitosana e quitosana contendo AgNPs.....	67
Tabela 4 – Determinação quantitativa de <i>Escherichia coli</i> (UFC mL ⁻¹) no efluente industrial bruto e tratado com <i>pellets</i> de quitosana contendo AgNPs	69
Tabela 5 – Determinação quantitativa de prata (mg L ⁻¹) no efluente bruto e tratado com <i>pellets</i> de quitosana contendo AgNPs por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABINEE	Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica
AgNPs	Nanopartículas de prata
AuNPs	Nanopartículas de ouro
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
Da	Dalton
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia
EDX	Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva
FEG	Feixe por emissão de campo
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
L.Q.	Limite de quantificação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
REEE	Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos
UFC	Unidades formadoras de colônia
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
λ_{max}	Comprimento de onda de máxima absorvância

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVO GERAL.....	17
1.1.1	Objetivos específicos.....	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	RECUPERAÇÃO DE METAIS.....	18
2.1.1	Recuperação de metais de pilhas.....	21
2.1.1.1	Recuperação de prata de pilhas.....	24
2.2	NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	27
2.2.1	Nanopartículas de prata.....	29
2.3	DESINFECÇÃO DE EFLUENTES	31
2.3.1	Quitosana.....	35
2.3.1.1	Híbridos de quitosana contendo AgNPs	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	MATERIAIS.....	39
3.2	METODOLOGIA.....	40
3.2.1	Recuperação de prata metálica a partir das pilhas de Ag-Zn.....	42
3.2.2	Síntese do nitrato de prata.....	43
3.2.3	Síntese das AgNPs.....	44
3.2.4	Inibição de crescimento bacteriano.....	45
3.2.5	Preparação dos <i>pellets</i> de quitosana e AgNPs	46
3.2.6	Desinfecção do efluente industrial.....	47
3.2.7	Avaliação da atividade bactericida dos <i>pellets</i> de quitosana e AgNPs.....	48
3.2.8	Técnicas de caracterização.....	48
3.2.8.1	Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)	48
3.2.8.2	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG)	49
3.2.8.3	Espectroscopia por dispersão de energia (EDS).....	49
3.2.8.4	Difração de raios X (DRX).....	49
3.2.8.5	Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis.....	50
3.2.8.6	Determinação quantitativa de <i>Escherichia coli</i>	50
3.2.8.7	Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51

4.1	RECUPERAÇÃO DE PRATA METÁLICA A PARTIR DAS PILHAS DE AG-ZN	51
4.2	SÍNTESE DO NITRATO DE PRATA.....	55
4.3	SÍNTESE DAS AGNPS	58
4.4	INIBIÇÃO DE CRESCIMENTO BACTERIANO	62
4.5	DESINFECÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL.....	69
4.5.1	Quantificação de prata no efluente industrial.....	70
4.6	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE BACTERICIDA DOS <i>PELLETS</i> DE QUITOSANA E AGNPS	71
5	CONCLUSÕES.....	74
	REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

A busca constante por inovações tecnológicas e o consumo ilimitado de bens duráveis podem implicar em sérios problemas ambientais. Assim, torna-se cada vez mais importante recuperar matérias-primas, principalmente aquelas provenientes de fontes não-renováveis, como os metais, por exemplo. Além do impacto ambiental causado pelos minérios e processos de purificação, existe ainda a preocupação com a disposição inadequada dos resíduos, que podem ser extremamente tóxicos.

Outra grande preocupação diz respeito à qualidade da água que, como os metais, também é um recurso finito. O aumento populacional e o crescimento das indústrias ocasionaram um aumento no volume de efluentes que, se não forem devidamente tratados, podem poluir rios e mares, prejudicando a flora e a fauna aquáticas e também ocasionar sérios riscos à saúde humana.

A prata é um metal nobre, muito utilizado em diversos segmentos industriais. De acordo com o relatório “*World Silver Survey*”, de 2019 (THE SILVER INSTITUTE, 2019), a demanda por prata, em nível mundial, cresceu cerca de 23% no período de 2008 a 2019, fazendo com que a mineração aumentasse 19%. Já o suprimento de prata recuperada caiu, no mesmo período, cerca de 25%. O Brasil, por sua vez, apresentou um aumento de 109% no consumo de prata recuperada nesse período, passando de 31,18 para 65,20 toneladas, sendo o país que mais reaproveita esse metal na América do Sul.

A recuperação de prata de fontes secundárias geralmente ocorre por processos hidrometalúrgicos, nos quais a prata é lixiviada e depois pode ser recuperada por extração com solventes, precipitação ou troca iônica. Entre as fontes secundárias de prata encontram-se soluções fotográficas e exames de raios X, placas de circuito impresso, talheres, peças de joalheria e pilhas. As pilhas que contêm prata são comercialmente fornecidas no formato de

botões, sendo utilizadas principalmente em relógios e aparelhos de surdez.

Por muitos anos, a prata foi utilizada na Medicina, principalmente para o tratamento de infecções, por apresentar excelente atividade bactericida. Devido a esta característica em particular, nas últimas décadas, as pesquisas com nanopartículas de prata (AgNPs) ganharam destaque em diversos campos, como na área da saúde, têxtil, de embalagens alimentícias e do tratamento terciário de efluentes (YUN; LEE, 2017).

O emprego de AgNPs para a desinfecção de efluentes pode se tornar um problema, a longo prazo, devido ao aumento da concentração de prata nas águas tratadas. Para minimizar ou até mesmo evitar esse problema, o ideal é que as AgNPs sejam incorporadas em um suporte antes de serem utilizadas para essa finalidade. Matrizes poliméricas são boas opções por serem porosas e permitirem maior contato entre as AgNPs e o efluente. O uso de polímeros naturais é preferível, em relação ao uso de polímeros sintéticos, devido a uma série de vantagens, pelo fato de serem relativamente abundantes, apresentarem baixo custo e causarem menor impacto ambiental (SOETAREDJO et al., 2018).

Um dos polímeros naturais que pode ser utilizado nesse contexto é a quitosana, que é um polissacarídeo derivado do processo de desacetilação da quitina. Além de ser abundante e apresentar baixo custo, é biodegradável e atóxica, apresentando ação antioxidante e antibacteriana contra diversas bactérias Gram-negativas e Gram-positivas.

Híbridos de quitosana contendo AgNPs poderiam ser utilizados na desinfecção de efluentes, que é a última etapa do processo de tratamento, após a qual a água torna-se apropriada para reuso. A atividade bactericida da quitosana é potencializada pelas AgNPs, e esse material pode ser utilizado para inativar ou destruir diversas espécies de bactérias.

Assim, esse trabalho teve por objetivo recuperar prata metálica de pilhas do tipo botão, visando à preparação de híbridos à base de quitosana contendo AgNPs para posterior utilização na desinfecção de efluentes industriais.

1.1 OBJETIVO GERAL

Recuperar prata metálica de pilhas do tipo botão para a preparação de híbridos de quitosana com propriedades bactericidas, visando sua posterior aplicação na desinfecção de efluentes industriais.

1.1.1 Objetivos específicos

Para atender o objetivo geral desse trabalho, foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- a) recuperar prata metálica de pilhas do tipo botão, com elevado teor de pureza;
- b) sintetizar e caracterizar nitrato de prata, a partir da prata metálica recuperada das pilhas do tipo botão;
- c) sintetizar e caracterizar por espectroscopia de absorção molecular na região ultravioleta e visível (UV-Vis) as AgNPs obtidas por redução química, utilizando boroidreto de sódio e citrato de sódio como redutor e estabilizante, respectivamente;
- d) avaliar a influência do pH da solução de citrato de sódio na síntese das AgNPs;
- e) avaliar a inibição de crescimento bacteriano pelas AgNPs sintetizadas;
- f) preparar e avaliar a atividade bactericida dos *pellets* de quitosana contendo AgNPs na desinfecção de efluentes industriais;
- g) quantificar o teor de prata lixiviado para o efluente industrial durante os ensaios de desinfecção por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES);
- h) avaliar a possibilidade de reutilização dos *pellets* de quitosana contendo AgNPs em outros ciclos de desinfecção.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 RECUPERAÇÃO DE METAIS

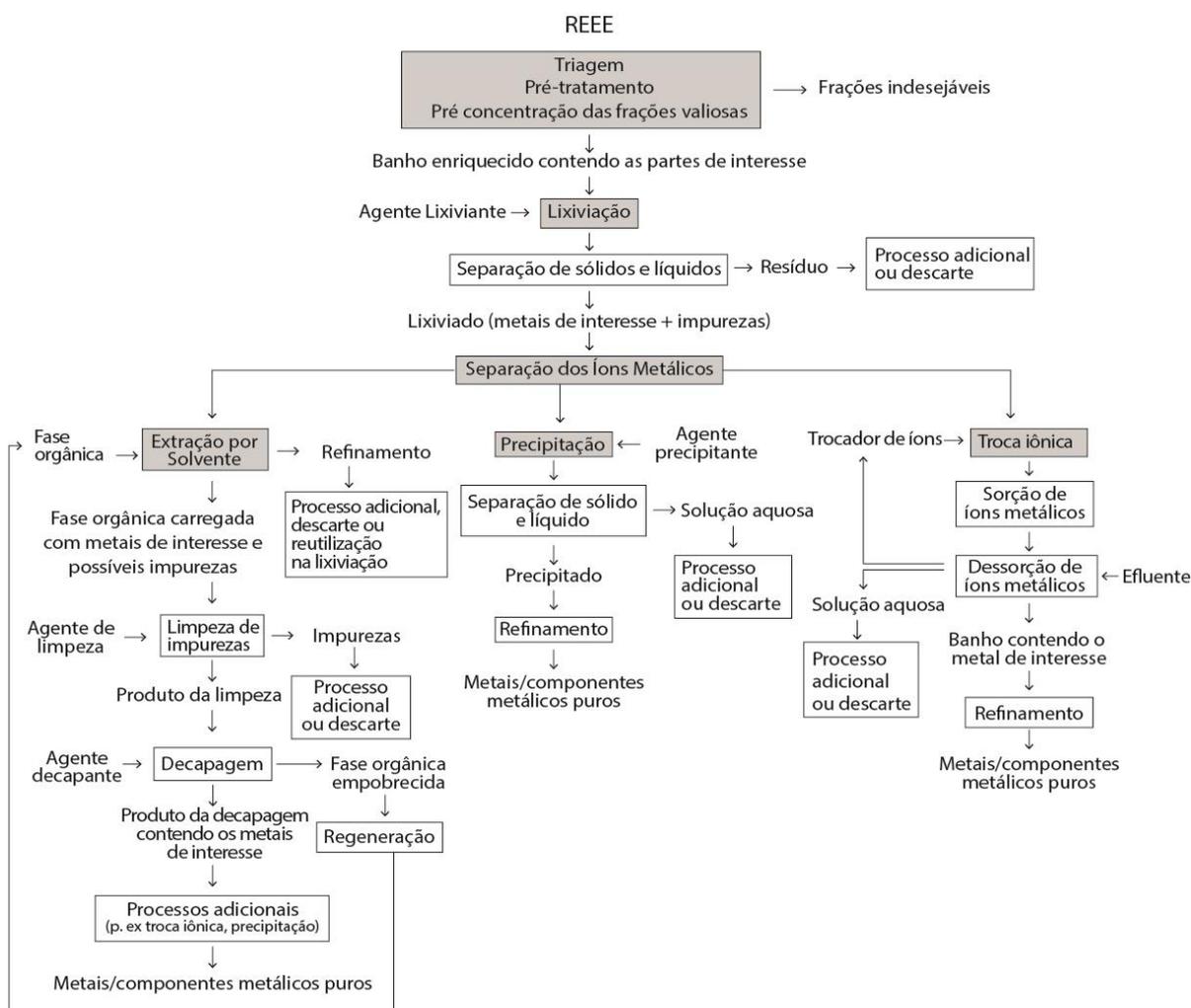
A recuperação de metais de fontes secundárias tem sido tema de crescente importância nas últimas três décadas. Os minérios, que são as fontes primárias dos metais, são finitos e em muitos casos a extração é cara e complexa, justificada apenas pelo valor dos metais purificados (RAO, 2006). Já no processo de recuperação de metais de fontes secundárias, em que a energia associada à mineração é eliminada, os custos geralmente são inferiores e os processos tendem a ser mais simples. Além disso, os processos de mineração causam sérios danos ambientais, devido à emissão de dióxido de carbono e também por gerarem um grande volume de resíduos, efluentes e lodo, que acabam em barragens e aterros sanitários. Muitos materiais descartados contêm em sua composição metais que podem ser recuperados, como autopeças, resíduos de aciarias, máquinas em geral e resíduos eletroeletrônicos (RAO, 2006).

Os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) contêm em sua composição cerca de 60% de metais, tais como ferro, cobre, ouro e prata (ZHANG; XU, 2016). Dentre os métodos estudados para a recuperação desses metais estão os processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. A escolha do processo deve levar em consideração, além dos aspectos econômicos, fatores como a complexidade química dos materiais, a quantidade de metais presentes, a solubilidade, o impacto ambiental e a segurança dos processos. Nos últimos anos, as indústrias têm buscado trabalhar preferencialmente com processos hidrometalúrgicos, uma vez que os processos pirometalúrgicos consomem muita energia e alguns dos produtos obtidos requerem mais tratamentos para formar compostos puros (TUNSU; RETEGAN, 2016).

A **Figura 1** apresenta um fluxograma geral de recuperação de metais por meio de processos hidrometalúrgicos. Após a triagem dos materiais, onde são separadas as frações

indesejadas das frações valiosas, os metais são lixiviados com agentes químicos ou biológicos e, em seguida, recuperados por meio das técnicas de extração por solvente, precipitação ou troca iônica.

Figura 1 – Fluxograma de recuperação de metais por processos hidrometalúrgicos



Fonte: adaptado de Tunsu e Retegan (2016).

De acordo com Tunsu e Retegan (2016), cada uma dessas técnicas apresenta vantagens e desvantagens. No processo de extração por solvente, por exemplo, é possível adaptar, desenvolver ou ainda combinar extratores para melhorar a separação, de tal modo que os

produtos obtidos apresentem alta pureza. As desvantagens incluem o alto consumo de reagentes químicos, a quantidade de resíduos secundários gerados, a necessidade de equipamentos robustos, além de processamento adicional, como a precipitação, para obter os metais na forma sólida, uma vez que o produto direto do processo de extração por solvente é uma solução rica em íons metálicos.

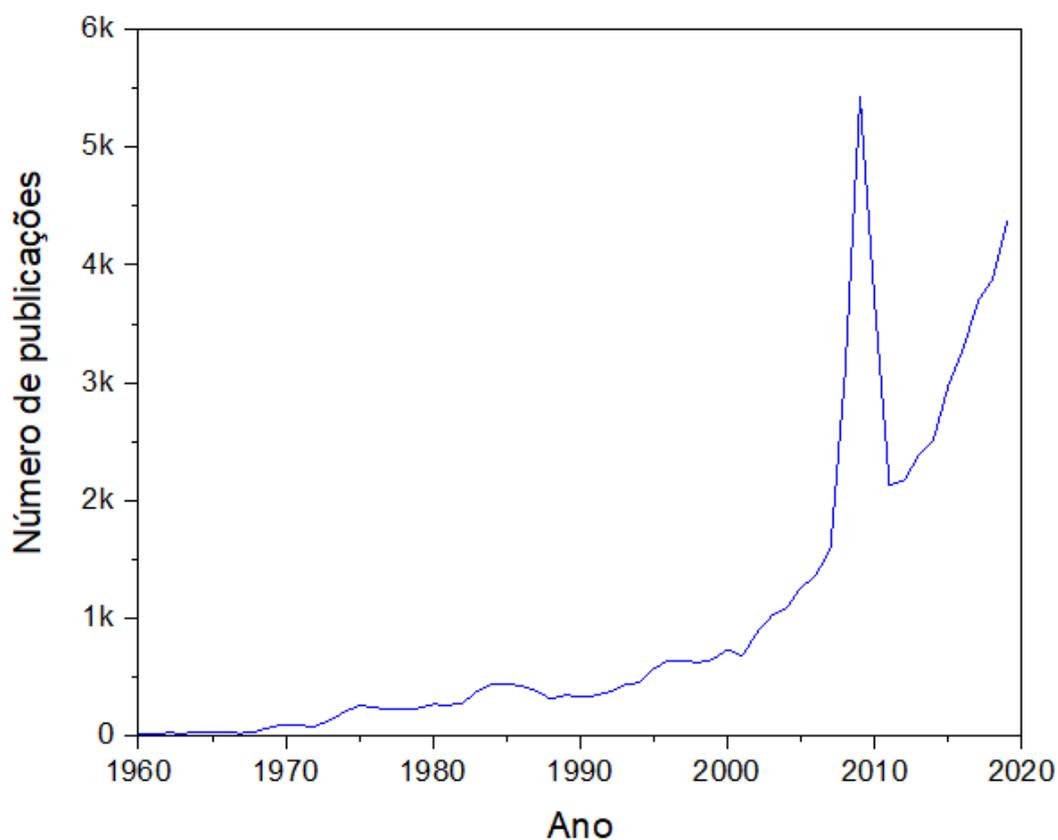
O processo de troca iônica, por sua vez, é altamente seletivo, o que permite obter metais com alto grau de pureza ($> 99,999\%$), além de se poder trabalhar com sistemas químicos mais complexos. É um processo relativamente mais caro do que a extração por solvente, e que gera grande quantidade de resíduos secundários. Ademais, nesse processo torna-se difícil processar grandes volumes de resíduos contendo metais valiosos em pouco tempo, além de serem necessários processos adicionais (dessorção e refinamento) para que ocorra a redução dos metais.

Já o processo de precipitação é o mais simples e barato, uma vez que gera poucos resíduos secundários e não necessita de outros processos para obter o metal na forma sólida. A pureza dos produtos obtidos é alta para soluções químicas simples, mas não tanto em comparação aos outros processos. Podem ocorrer problemas de coprecipitação, que são difíceis de controlar, principalmente com sistemas químicos complexos.

O número de trabalhos com o termo “recuperação de metais” no título, resumo ou palavras-chave aumentou exponencialmente da década de 1990 até o ano 2009, de acordo com a base de dados *Scopus* (2020). Houve uma queda em 2010, mas logo o número de publicações voltou a crescer de forma exponencial de 2011 a 2019 (**Figura 2**). Esse é um tema que pode e deve ser cada vez mais explorado. Novos processos de recuperação de metais podem ser pesquisados, visando à obtenção do maior rendimento possível, bem como a minimização dos impactos ambientais e dos custos associados ao beneficiamento de matérias-primas. Além disso, é necessário demonstrar que os metais reutilizados apresentam a mesma eficiência e

características dos metais provenientes de fontes primárias.

Figura 2 – Publicações com o tema “recuperação de metais” entre os anos de 1960 e 2019



Fonte: Scopus (2020).

2.1.1 Recuperação de metais de pilhas

Pilhas são dispositivos que funcionam como fonte de energia elétrica, devido às reações de oxirredução que ocorrem em seu interior (KOTZ; TREICHEL JÚNIOR, 2002). São geralmente compostas por dois eletrodos, sendo um ânodo, onde ocorre a oxidação e um cátodo, onde ocorre a redução, um eletrólito, que é o meio de transporte de íons e um circuito, por onde fluem os elétrons do ânodo para o cátodo (GENTIL, 2011). A polaridade das pilhas é uma convenção: considera-se o cátodo positivo e o ânodo negativo.

As pilhas são classificadas como primárias e secundárias, sendo as primárias aquelas que não podem ser recarregadas após o uso, e as secundárias aquelas que são recarregáveis, sendo mais conhecidas pelo termo “baterias” (BROWN; HOLME, 2009). As pilhas primárias, ao fim de sua vida útil, devem ser devidamente descartadas ou recicladas. A **Tabela 1** apresenta alguns tipos de pilhas primárias e suas respectivas reações.

Tabela 1 – Pilhas primárias e suas reações

Tipo de pilha	Reação no cátodo	Reação no ânodo
Pilha comum de célula seca	$2\text{NH}_4^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow$ $2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	$\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
	$2\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow$ $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow$ $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{s})$
Pilha alcalina	$2\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow$ $2\text{MnO}(\text{OH})(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	$\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow$ $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^-$
Pilha de zinco-oxigênio	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	$\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow$ $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^-$
Pilha de lítio	$\text{MnO}_2(\text{aq}) + \text{Li}^+(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow$ $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Li}^+)(\text{s})$	$\text{Li}(\text{s}) \rightarrow \text{Li}^+(\text{s}) + \text{e}^-$
Pilha de prata	$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow$ $2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	$\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow$ $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^-$

Fonte: Kotz et al. (2015); Viswanatham (2017).

Em 2016, a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE) fundou a *GREEN Eletron*, uma empresa especializada em logística reversa de equipamentos

eletroeletrônicos e pilhas. De acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (BRASIL, 2010), logística reversa é um “instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada”. O papel da *GREEN Eletron* é contratar e coordenar serviços de coleta, transporte e destinação final ambientalmente adequada aos resíduos coletados. As pilhas são recicladas através de dois processos: químico (hidrometalúrgico) e térmico (pirometalúrgico).

No processo térmico, as pilhas são trituradas e inseridas em um forno industrial, onde ocorre o processo de separação do zinco em um ambiente de alta temperatura (~ 650 °C), permitindo assim a redução, seguida de oxidação do zinco, que pode ser reutilizado na indústria. A alta demanda energética dos processos pirometalúrgicos, que envolvem métodos como pirólise, incineração, fundição e torrefação, faz com que tenham um custo elevado, além de geralmente ocorrer a perda de metais durante a combustão (DOLKER; PANT, 2020).

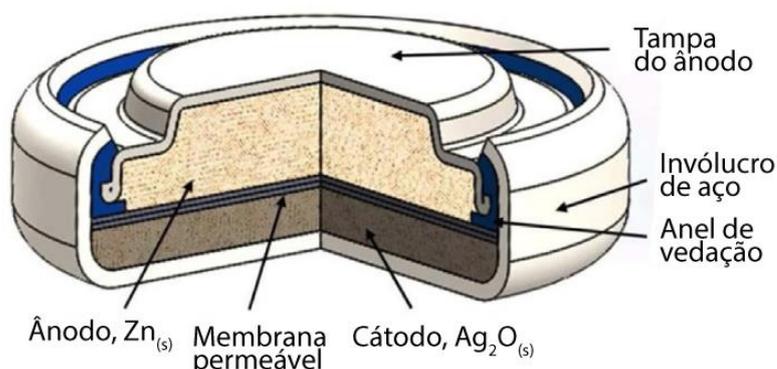
Já no processo químico, após a trituração, as pilhas são submetidas a diferentes reações químicas e recuperam-se sais e óxidos metálicos, que são então utilizados pela indústria em pigmentos e corantes. Para Dolker e Pant (2020), processos hidrometalúrgicos são graduais, uma vez que requerem pré-tratamento dos materiais, como desmontagem, classificação e trituração e, após a lixiviação, os metais podem ser recuperados por um ou mais métodos, como extração, precipitação e cristalização. Após a recuperação dos metais pelo processo adequado, estes ainda podem necessitar de um processo adicional de purificação.

Entre os metais que podem ser recuperados de pilhas estão o zinco, o lítio, o manganês e a prata (DOLKER; PANT, 2020).

2.1.1.1 Recuperação de prata de pilhas

As pilhas que contêm prata são comercialmente fornecidas em formato de botões, geram cerca de 1,50 V e são utilizadas principalmente em relógios e aparelhos de surdez. São pilhas que operam sob condição alcalina, sendo o ânodo composto de zinco e o cátodo de óxido de prata (VISWANATHAM, 2017), sendo por essa razão conhecidas como pilhas de Ag-Zn. A **Figura 3** representa uma pilha de Ag-Zn, identificando seus componentes.

Figura 3 – Pilha de Ag-Zn e seus componentes



Fonte: adaptado de Norouzi et al. (2020).

Diferentes processos já foram avaliados para recuperar prata de pilhas de Ag-Zn. Gamiño-Arroyo et al. (2015), por exemplo, avaliaram a recuperação de prata de pilhas por meio da técnica de extração líquido-líquido. Após o processo de lixiviação da prata com ácido nítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, os autores utilizaram ácido bis(2-etil-hexil) ditiofosfórico (D2EHDTPA) como extrator. Os autores determinaram as melhores condições de processo (concentração do extrator de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, temperatura ambiente, tempo de extração de 15 min e razão entre as fases aquosa e orgânica de 0,65), com as quais obtiveram um rendimento de 99%, indicando tioureia em ácido sulfúrico diluído, com concentração entre 0,2 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para desextração. Além

disso, afirmaram que são necessários mais estudos sobre estabilidade e número de ciclos no qual o extrator pode ser utilizado.

Jadhav e Hocheng (2013) lixiviaram prata de pilhas utilizando uma solução aquosa contendo a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Os autores prepararam um meio de cultura contendo sulfato de amônio, fosfato de potássio dibásico, sulfato de magnésio, cloreto de potássio, nitrato de cálcio e sulfato de ferro (II) e ajustaram o pH da solução para 2,50 com ácido sulfúrico. Após o crescimento da bactéria, o meio de cultura foi centrifugado e o sobrenadante coletado. Não foi realizada a quantificação da bactéria presente na solução. No processo de lixiviação foram avaliados parâmetros como tempo (1-3 h), pH (1,0-3,0), temperatura (10-60 °C), volume de lixiviante (10,0-100,0 mL) e velocidade de agitação (50-200 rpm). Nas condições otimizadas (1 h, 30 °C, 50 mL de lixiviante, pH 2,50, e velocidade de 150 rpm), os autores obtiveram uma solução com 98% de prata.

Aktas (2010) recuperou prata de pilhas por meio de um processo hidrometalúrgico. O metal foi lixiviado dos resíduos de pilhas com ácido nítrico e diferentes parâmetros foram avaliados, como concentração do ácido (0,5-2,0 mol L⁻¹), temperatura (25 °C-65 °C), tempo (15-60 min) e agitação (50-150 rpm). Em seguida, o autor precipitou a prata como cloreto, através do uso de cloreto de potássio, garantindo assim que quaisquer impurezas permanecessem em solução. O cloreto de prata foi posteriormente tratado com zinco metálico e ácido clorídrico 1,0 mol L⁻¹ para obtenção de prata com elevado teor de pureza (99,99%). Onlin et al. (1993), por sua vez, patentearam um processo de recuperação de prata de pilhas. Basicamente, as pilhas foram fragmentadas, aquecidas a temperaturas superiores a 100 °C e então submetidas a um choque térmico em água. Em seguida, a fase sólida foi separada magneticamente e a fração não magnética, composta por prata, óxido de prata e zinco, foi submetida a um processo pirometalúrgico, produzindo assim lingotes de prata metálica com alto teor de pureza (99,99%).

Sathaiyan et al. (2006) lixiviaram prata de pilhas e adicionaram cloreto de sódio à solução para precipitar cloreto de prata. Uma fração do cloreto foi fundida com carbonato de sódio a 1000 °C em um cadinho de argila. A prata foi separada da escória e então despejada em um molde de grafite para obter um lingote de prata metálica, que apresentou pureza de 99,13%. Outra fração do cloreto de prata foi utilizada para produzir tiosulfato de prata, que foi então eletrolisado, com potencial controlado entre -0,400 e -0,600 V. A prata recuperada pelo processo eletrolítico apresentou pureza de 99,81%.

Norouzi et al. (2020) lixiviaram o resíduo coletado do cátodo das pilhas de prata com ácido nítrico 2,0 mol L⁻¹ e neutralizaram a solução obtida com amônia para eliminar impurezas. Em seguida, sintetizaram nanopartículas de prata (AgNPs), utilizando boroidreto de sódio (NaBH₄) como redutor e polivilpirrolidona (PVP) como estabilizante. Os autores avaliaram diferentes razões molares entre NaBH₄ e a solução de nitrato de prata (AgNO₃) obtida por lixiviação (0,1, 0,5, 1,0 e 2,0) e diferentes percentuais mássicos de PVP (0, 2,5 e 5,0). Nas condições otimizadas (NaBH₄/AgNO₃ > 1 e 5% de PVP), os autores obtiveram AgNPs esféricas com tamanho médio de 15 nm. O rendimento do processo foi de ~ 99,5%.

A prata recuperada de pilhas pode ser utilizada, por exemplo, para a produção de joias, como elemento de liga e para a produção de sais de prata (**Figura 4**), como cianeto de prata e AgNO₃, utilizado em aplicações farmacológicas e bactericidas (AKTAS, 2010).

Figura 4 – Possíveis aplicações da prata recuperada de pilhas de Ag-Zn



Fonte: compilado pela autora (2020).

Por muitos anos, a prata foi utilizada para prevenir e tratar doenças, principalmente infecções e queimaduras (YUN; LEE, 2017), devido a seu potencial bactericida. Embora o uso na forma de íons seja prático e eficiente, essas espécies químicas podem ser facilmente inativáveis por complexação ou precipitação. Alternativamente, pode-se utilizar AgNPs que apresentam igualmente alto potencial bactericida, sendo mais estáveis que os íons Ag(I).

2.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

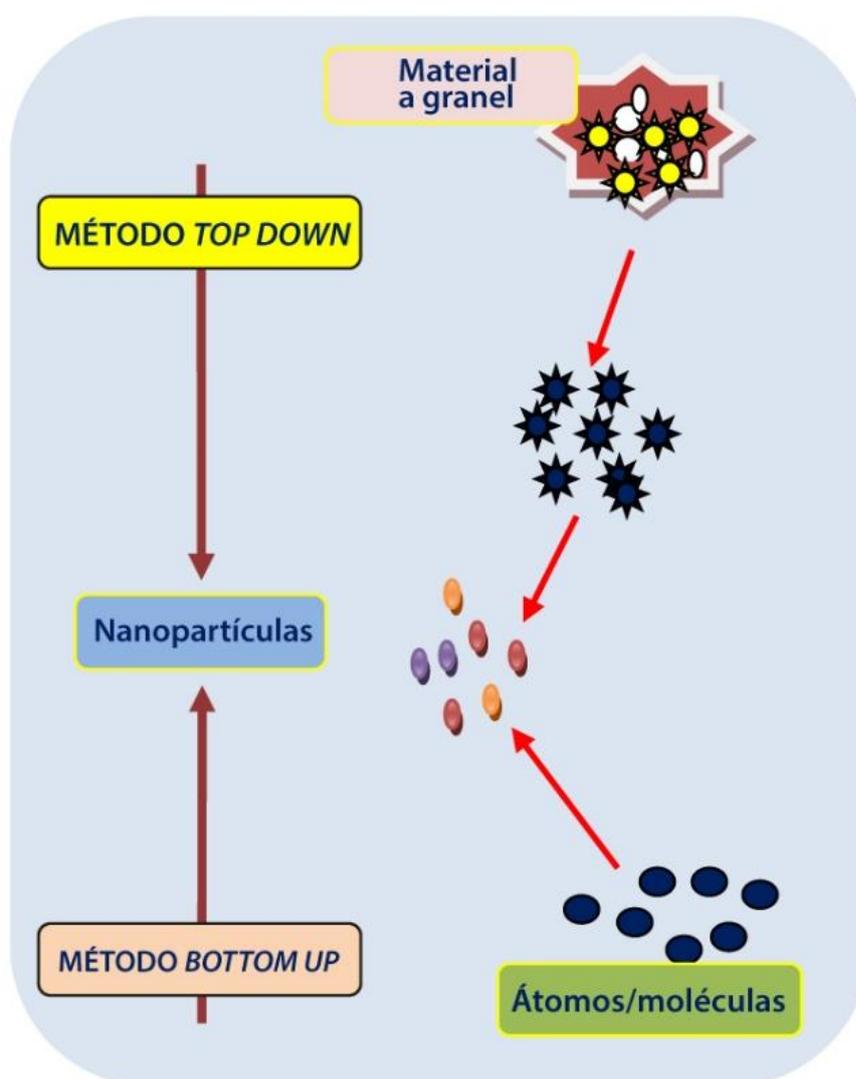
Em dezembro de 1959, Richard Feynman apresentou uma palestra intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”, na qual apresentou os primeiros conceitos de Nanotecnologia. Desde então, a Nanotecnologia emergiu como tecnologia de ponta interdisciplinar, envolvendo pesquisadores de diversas áreas, como Física, Química, Biologia, Ciência dos Materiais e Medicina (NARAYANAN; SAKTHIVEL, 2010). As nanopartículas metálicas são materiais cujo tamanho varia entre 1 e 100 nm, e que apresentam propriedades distintas em relação ao metal de origem (JAMKHANDE et al., 2019).

Nanopartículas metálicas apresentam propriedades exclusivas devido a seu tamanho, formato, composição, maior razão entre área superficial e volume, e pureza dos constituintes. Essas propriedades permitem que as nanopartículas metálicas sejam utilizadas, por exemplo, em sistemas de distribuição de drogas, desinfecção de efluentes, catalisadores e como agentes remediadores para diversos poluentes (RANA et al., 2020).

Os métodos de obtenção de nanopartículas metálicas são divididos em dois grandes grupos: *top down* e *bottom up*. A principal diferença entre esses métodos está na fonte metálica. Enquanto o método *top down* parte de um material a granel, no qual o tamanho de partícula é reduzido por meio de ações químicas, físicas e mecânicas, o método *bottom up* forma nanopartículas a partir de átomos e moléculas (**Figura 5**) (JAMKHANDE et al., 2019).

As nanopartículas de metais nobres, como as de ouro (AuNPs) e as AgNPs, apresentam maior estabilidade e menor citotoxicidade em relação às de metais menos nobres, como cobre, ferro e níquel, por exemplo (BAO; LAN, 2019). As AgNPs, principalmente devido às suas propriedades antimicrobianas, podem ser utilizadas em diversas aplicações, como no tratamento de águas, em cosméticos, em embalagens alimentícias e dispositivos médicos (KUPPUSAMY et al., 2106), e representam uma classe de nanomateriais com ampla produção e comercialização (PINTO et al., 2017).

Figura 5 – Métodos de obtenção de nanopartículas metálicas



Fonte: traduzido de Jamkhande et al. (2019).

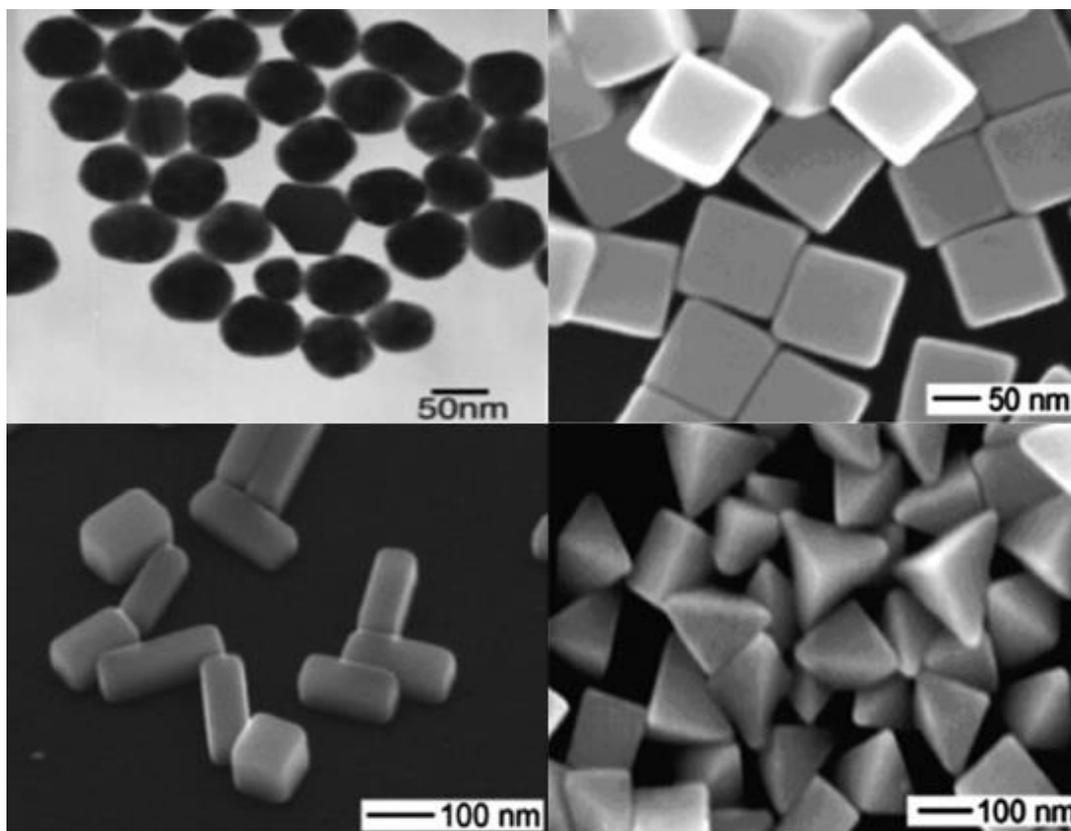
2.2.1 Nanopartículas de prata

As AgNPs contêm entre 20 e 15.000 átomos de prata (PINTO et al., 2017) e podem ser obtidas através de métodos químicos, tais como redução química, eletroquímica, pirólise e irradiação; métodos físicos, como moagem, condensação e ablação a laser; e métodos biológicos, que são processos que não utilizam reagentes químicos nocivos e fazem uso de plantas, fungos e bactérias (BEYENE et al., 2017; SOUZA et al., 2019).

Os métodos biológicos, também conhecidos como verdes, costumam ser baratos, pois não consomem muita energia e não fazem uso de muitos reagentes químicos. Apesar das vantagens desses métodos, um dos principais desafios está em controlar o tamanho e a estabilidade das AgNPs sintetizadas (SOUZA et al., 2019). Os métodos físicos geralmente são rápidos, não fazem uso de produtos químicos tóxicos e promovem uma distribuição de tamanho de partículas estreita, porém exigem alto consumo de energia durante o processo de síntese das AgNPs (SOUZA et al., 2019). Os métodos químicos ainda são os mais utilizados (PINTO et al., 2017). No caso da síntese de AgNPs, geralmente utilizam água ou solventes orgânicos. Uma grande desvantagem, entretanto, é a possibilidade de obtenção de resíduos tóxicos. Esse problema pode ser parcialmente contornado pelo uso de agentes redutores como o boroidreto de sódio, o citrato de sódio e a glicose (SYAFIUDDIN et al., 2017).

As AgNPs apresentam diferentes tamanhos (entre 2 e 92 nm) e formatos, podendo ser cúbicas, triangulares, esféricas, prismáticas, em forma de fios ou barras, entre outros (**Figura 6**). Essas características são diretamente influenciadas pelo método de síntese utilizado (KHODASHENAS; GHORBANI, 2015). Além disso, parâmetros como temperatura, tempo, pH, concentração do agente redutor, concentração de íons metálicos e características específicas de micro-organismos, no caso de síntese por métodos biológicos, também influenciam no formato, tamanho e textura das AgNPs (RANA et al., 2020).

Figura 6 – AgNPs de diferentes tamanhos e formatos

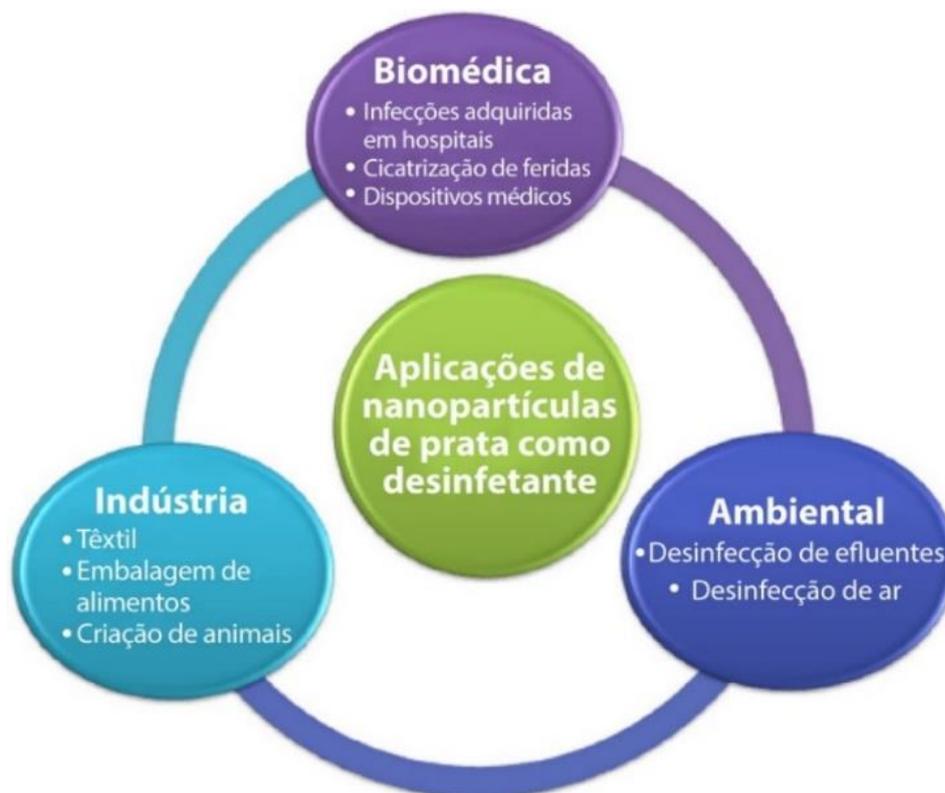


Fonte: adaptado de Khodashenas e Ghorbani, 2015.

As AgNPs apresentam propriedades biológicas muito interessantes, desde ação antibacteriana de amplo espectro, até atividades antivirais e anticâncer, e que já foram relatadas por diferentes estudos (PINTO et al., 2017; YUN; LEE, 2017; DURÁN et al., 2016; MOSELHY et al., 2015). Por inibirem o crescimento bacteriano e possuírem elevada atividade bactericida (ALI et al., 2019), o emprego das AgNPs popularizou-se em diversas áreas, como na da saúde, na indústria têxtil, no setor alimentício (em embalagens) e no tratamento terciário de efluentes (LIU et al., 2012; EL-NOUR et al., 2010).

Na área ambiental, as AgNPs são utilizadas para a desinfecção do ar, na forma de aerossóis e para o tratamento terciário de efluentes, geralmente formando compósitos com materiais cerâmicos ou poliméricos (DESHMUKH et al., 2019). A **Figura 7** sumariza as principais aplicações de AgNPs como desinfetante.

Figura 7 – Aplicações de AgNPs como desinfetante



Fonte: traduzido de Deshmukh et al. (2019).

2.3 DESINFECÇÃO DE EFLUENTES

A desinfecção é a última etapa do tratamento de efluentes. Os processos de desinfecção são realizados para inativar ou destruir os micro-organismos patogênicos e indesejados, deixando a água própria para consumo ou reuso. Existem diversas tecnologias disponíveis para a desinfecção de águas, como cloração, uso de dióxido de cloro, ozonização, radiação ultravioleta, pasteurização e filtração por membranas (PICHEL et al., 2018). Todas elas apresentam vantagens e desvantagens (**Quadro 1**). Um dos grandes problemas associados à desinfecção por meios químicos é que sua implementação apresenta um custo elevado e depende do acesso a reagentes químicos, o que pode ser difícil para comunidades em desenvolvimento e locais remotos.

Quadro 1 – Técnicas de desinfecção de efluentes

Método	Princípio	Vantagens	Desvantagens
Cloração	Adição de cloro ou hipoclorito de sódio ou de cálcio à água. O cloro e a água reagem, formando ácido hipocloroso, que se dissocia em H^+ e OCl^- , que é um produto que apresenta ação desinfetante.	<ul style="list-style-type: none"> - Apresenta ação residual; - Eficiente para inativação de vírus e bactérias. 	<ul style="list-style-type: none"> - Ineficiente contra cistos de <i>Giardia</i> e <i>Cryptosporidium</i>; - Sua eficiência depende da turbidez e do pH do meio; - Pode dar gosto e odor à água; - Formação de compostos organoclorados.
Dióxido de cloro	Uso do gás ClO_2 . A desinfecção ocorre devido a sua alta capacidade de oxidação.	<ul style="list-style-type: none"> - Apresenta ação residual superior à da cloração; - Sua eficiência é menos dependente do pH do meio; - Eficiente contra <i>Giardia</i>. 	<ul style="list-style-type: none"> - Maior custo em relação à cloração; - Pode dar gosto e odor à água; - Formação de subprodutos (cloritos e cloratos); - Gás instável, causa dificuldades de operação.
Ozonização	Uso do gás O_3 , que apresenta alta capacidade de oxidação, superior à do ClO_2 .	<ul style="list-style-type: none"> - Mais eficaz em relação à cloração e ao dióxido de cloro; - Requer menor tempo de contato e menor concentração; - Altamente eficiente contra vírus, bactérias e protozoários. 	<ul style="list-style-type: none"> - Não promove ação residual; - Alto custo; - Requer muita energia; - Requer manutenção altamente qualificada; - Formação de subprodutos (bromatos, aldeídos, cetonas e quinonas).
Radiação UV	Passagem da água por tubos alinhados com lâmpadas UV, com comprimento de onda em torno de 254 nm. A luz UV age diretamente no DNA dos micro-organismos, incapacitando seu crescimento e reprodução.	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiente contra vírus, esporos e cistos; - Não dá gosto e odor à água; - Não há formação de subprodutos; - Não requer acesso a produtos químicos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Não promove ação residual; - Requer altas doses de UV para inativar <i>Giardia</i> e <i>Cryptosporidium</i>; - A troca das lâmpadas deve ocorrer frequentemente (6 a 12 meses); - Dificuldade no descarte das lâmpadas, que contêm mercúrio.

Pasteurização	Aquecimento da água a pelo menos 70 °C durante 6 min.	- Facilidade de operação; - Não requer acesso a produtos químicos.	- Requer muita energia; - Alto custo econômico e ambiental.
Filtração por membranas	Passagem da água por uma estrutura ou filme fino poroso.	- Reduz a turbidez e concentração de micro-organismos da água; - Não requer acesso a produtos químicos.	- Eliminação de micro-organismos depende do tamanho dos poros; - As membranas necessitam de limpeza constante; - Custo elevado.

Fonte: compilado pela autora (2019), a partir de Pichel et al. (2018).

De acordo com Pichel et al. (2018), métodos não convencionais de desinfecção de efluentes incluem técnicas ainda em desenvolvimento e também aquelas com limitações para uso em média e grande escala. Novas técnicas têm sido investigadas, principalmente em relação ao custo, segurança e maior eficiência, tais como pasteurização solar, desinfecção solar, cavitação, desinfecção eletroquímica e tratamentos com materiais híbridos, como biopolímeros contendo nanomateriais.

A pasteurização solar é um método simples e barato, que consiste no aquecimento da água com o uso de energia solar. É um método bastante conhecido em países subdesenvolvidos, principalmente em locais sem acesso à eletricidade e combustíveis. O recipiente com água é colocado em uma caixa escura e coberto com um material transparente para que ocorra a inativação ou destruição dos micro-organismos. As principais desvantagens desse método são a dependência das condições climáticas e o longo tempo requerido para o tratamento (PICHEL et al., 2018). Já a desinfecção solar faz uso do efeito bactericida da radiação solar para tratar a água. É um método simples e barato que consiste em alocar a água em recipientes plásticos transparentes sob a luz solar, por pelo menos 6 h. O método apresenta limitações, pois é dependente de fatores como a intensidade da radiação, temperatura, turbidez e altura da água (MCGUIGAN et al., 2012).

A cavitação é um método que consiste na formação, crescimento e colapso de microbolhas, que ocasionam alta pressão e temperatura e, conseqüentemente, dano celular em micro-organismos (DULAR et al., 2016). Apesar de ser um método eficiente, é caro quando comparado às técnicas de desinfecção com produtos químicos e ainda está em desenvolvimento, não tendo capacidade de tratar grandes volumes. A desinfecção eletroquímica, por sua vez, inativa os micro-organismos ao passar uma corrente elétrica pela água, com o uso de eletrodos. É um método que não depende de produtos químicos, mas necessita do uso contínuo de energia sendo limitado ao tempo de vida dos eletrodos (PICHEL et al., 2018).

Nanomateriais são uma ferramenta promissora e efetiva no contexto do tratamento de efluentes, pois podem ser utilizados na remediação de problemas ambientais, incluindo a desinfecção dos mesmos. Existem desvantagens em relação ao uso direto de nanomateriais para o tratamento de águas. O ideal é que os nanomateriais sejam incorporados em um suporte, visando minimizar sua liberação para o meio e manter a alta reatividade, uma vez que podem se tornar poluentes se não forem recolhidos após o uso. Dessa forma, suportes de materiais que são renováveis, sustentáveis e biodegradáveis devem ser cada vez mais utilizados (SADHU et al., 2018). Nesse contexto, a utilização de microesferas poliméricas combinadas com AgNPs, por exemplo, é bastante promissora, devido à porosidade das mesmas, que promove um melhor acesso aos reagentes e maior área superficial (TAMAYO et al., 2018).

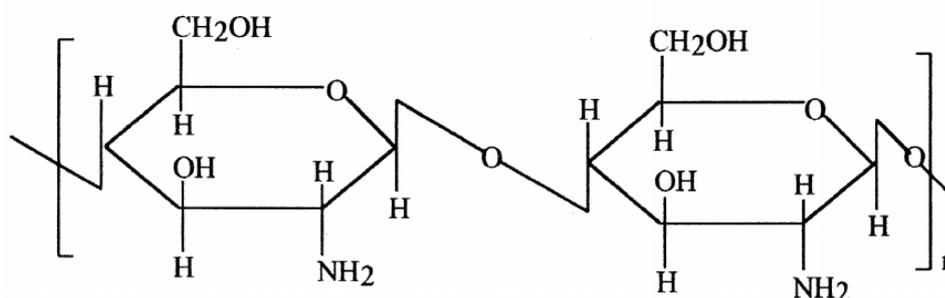
A utilização de polímeros naturais, como a quitosana, para a fabricação de híbridos contendo nanopartículas metálicas, em processos de remediação ambiental, apresenta vantagens em relação aos polímeros sintéticos, pois eles são abundantes, têm baixo valor econômico e são ambientalmente amigáveis (SOETAREDJO et al., 2018).

2.3.1 Quitosana

A quitosana (**Figura 8**) é um polímero natural, derivado da quitina, que é o segundo polissacarídeo mais abundante, depois da celulose (CRINI; BADOT, 2007). A quitina é encontrada em fontes naturais, como em carapaças de crustáceos (caranguejo, camarão e lagosta), em alguns insetos, moluscos e na parede celular de alguns fungos (CRAVEIRO et al., 1999).

A reação de desacetilação alcalina parcial da quitina forma a quitosana, que consiste em dois monossacarídeos: a glucosamina e a *N*-acetil glucosamina. As proporções variadas entre esses dois monossacarídeos influenciam nas propriedades físico-químicas da quitosana, como o grau de desacetilação, peso molecular e viscosidade (KHAN et al., 2020). Um grau de desacetilação de 30% já indica a formação de quitosana. Industrialmente, é feito um controle rígido das condições reacionais para que se obtenha um produto com o grau de desacetilação na faixa desejada (CRAVEIRO et al., 1999).

Figura 8 – Estrutura química da quitosana



Fonte: Kumar (2000).

A quitosana é solúvel em ácidos diluídos e insolúvel em meios neutros e alcalinos (KUMAR, 2000) e apresenta propriedades físico-químicas e biológicas muito interessantes,

além de ação antioxidante e antibacteriana contra diversas bactérias Gram-negativas e Gram-positivas (HAJJI et al., 2019). Além disso, apresenta propriedades que a tornam atraente para o uso em remediação ambiental, tais como capacidade de formar compostos com metais, biodegradabilidade e atoxicidade (UCANKUS et al., 2018). Muitas das propriedades da quitosana estão relacionadas à sua natureza catiônica, que é única entre os polissacarídeos mais abundantes e os polímeros naturais (CRINI; BADOT, 2007).

A quitosana foi descoberta em 1811, mas foi apenas nas décadas de 1980 e 1990 que aumentaram significativamente os estudos envolvendo a sua utilização em aplicações para o tratamento de água (OLIVERA et al., 2016). Desde então, diversas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver híbridos de quitosana contendo AgNPs, uma vez que esses materiais apresentam elevada atividade bactericida e potencial aplicação para ser utilizados na estocagem de alimentos, na área da saúde e na desinfecção de efluentes.

2.3.1.1 Híbridos de quitosana contendo AgNPs

A quitosana é uma excelente opção para a preparação de híbridos com AgNPs, com alta capacidade de desinfecção (POTARA et al., 2018). As pesquisas realizadas com esses híbridos envolvem geralmente a produção de *pellets*, filmes e microesferas para uso em diferentes aplicações, como o tratamento de efluentes, embalagens alimentícias e produtos médicos.

Raota et al. (2019) produziram *pellets* de quitosana contendo AgNPs sintetizadas a partir do extrato do bagaço de uva Bordô. Os *pellets* foram utilizados na desinfecção de um efluente e observou-se que, após 1 h de tratamento, houve uma redução de 47% na contagem de *Escherichia coli*, o que demonstra que os *pellets* apresentam boa atividade bactericida.

Qin et al. (2019) incorporaram AgNPs e extrato de milho roxo em quitosana para produzir filmes para embalagens alimentícias. Os autores observaram que, em comparação aos

filmes de quitosana pura, os filmes produzidos apresentaram melhores propriedades mecânicas, antioxidantes e antimicrobianas, o que sugere que esse material pode ser usado como uma embalagem inteligente e ativa na indústria de alimentos.

Rhim et al. (2006) produziram quatro tipos de filmes de quitosana com quatro diferentes materiais, sendo uma montmorilonita não modificada, uma montmorilonita organicamente modificada, uma zeólita de prata e AgNPs. Em todos os casos, esses autores observaram um aumento na resistência à tração e uma diminuição da permeabilidade do vapor d'água. Os filmes produzidos com AgNPs mostraram igualmente uma excelente atividade bactericida.

Shah et al. (2018) avaliaram a atividade bactericida de filmes de quitosana contendo AgNPs e observaram eficiência bactericida, tanto para bactérias Gram-negativas quanto para Gram-positivas. Os filmes foram comparados com produtos comerciais, utilizados como curativos, e se mostraram igualmente ou até mais eficientes do que os mesmos. Os autores afirmam ainda que o material desenvolvido pode ser utilizado na área da saúde e na desinfecção de águas.

An et al. (2014) produziram microesferas de quitosana contendo AgNPs com tamanho médio de 4,8 μm . Os autores avaliaram a atividade antimicrobiana das microesferas contra bactérias Gram-negativas, Gram-positivas e um fungo, comparando os resultados das microesferas com e sem AgNPs. Foi constatado que a adição de AgNPs às microesferas de quitosana aumenta significativamente sua atividade antimicrobiana, devido ao efeito sinérgico entre a quitosana e as AgNPs.

Liang et al. (2019) avaliaram o efeito de microesferas de quitosana contendo AgNPs contra *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Penicillium citrinum*. Os autores observaram que o tamanho das microesferas de quitosana contendo AgNPs é inversamente proporcional à atividade bactericida, e que a atividade bactericida dessas microesferas foi superior à da quitosana e à das AgNPs puras, comprovando o efeito sinérgico no híbrido

formado.

As melhoras nas propriedades mecânicas da quitosana ao formar um híbrido com as AgNPs e o efeito sinérgico desses materiais na atividade bactericida indicam que as pesquisas na área devem ser mais exploradas, avaliando diferentes parâmetros para otimizar os processos e obter resultados cada vez mais satisfatórios.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

A prata metálica utilizada nesse trabalho foi obtida a partir de pilhas de Ag-Zn do tipo botão (**Figura 9**), sem distinção de marca e modelo, descartadas em relojoarias. A seleção das pilhas foi feita com base na norma IEC 60086-1:2015, que padroniza, entre outros, a nomenclatura de pilhas primárias. Para as pilhas que não seguiram essa norma internacional, avaliou-se a ficha técnica dos fabricantes.

Figura 9 – Pilhas de Ag-Zn do tipo botão



Fonte: a autora (2019).

Para a recuperação da prata metálica e posterior preparação e cristalização do nitrato de prata utilizou-se ácido nítrico 65% P.A. (HNO_3 , Neon Química). Na síntese das AgNPs foram empregados os reagentes boroidreto de sódio (NaBH_4 , Merck), citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), ácido clorídrico 37% P.A. (HCl , Merck) e hidróxido de sódio P.A. (NaOH , Merck).

Na preparação dos *pellets* de quitosana utilizou-se quitosana de alta massa molar (310.000-375.000 Da, Sigma-Aldrich), ácido acético glacial 100% (C₂H₄O₂, Merck) e glutaraldeído 50% m/v (C₅H₈O₂, Sigma-Aldrich). A água ultrapura do tipo I foi obtida a partir de um deionizador Direct-Q 3 UV da Millipore.

O efluente industrial foi coletado em uma indústria de artigos de cutelaria em aço inoxidável, no município de Farroupilha (região nordeste do RS). Esse efluente é proveniente da água utilizada nas máquinas para lavar as peças, do lavador de gases e da cozinha, e passa por um tratamento físico-químico que consiste nas etapas de coagulação, na qual as impurezas são aglomeradas para posteriormente serem sedimentadas; floculação, na qual os flocos são agregados por adsorção às partículas dissolvidas ou em estado coloidal; e sedimentação, na qual ocorre a separação dos flocos.

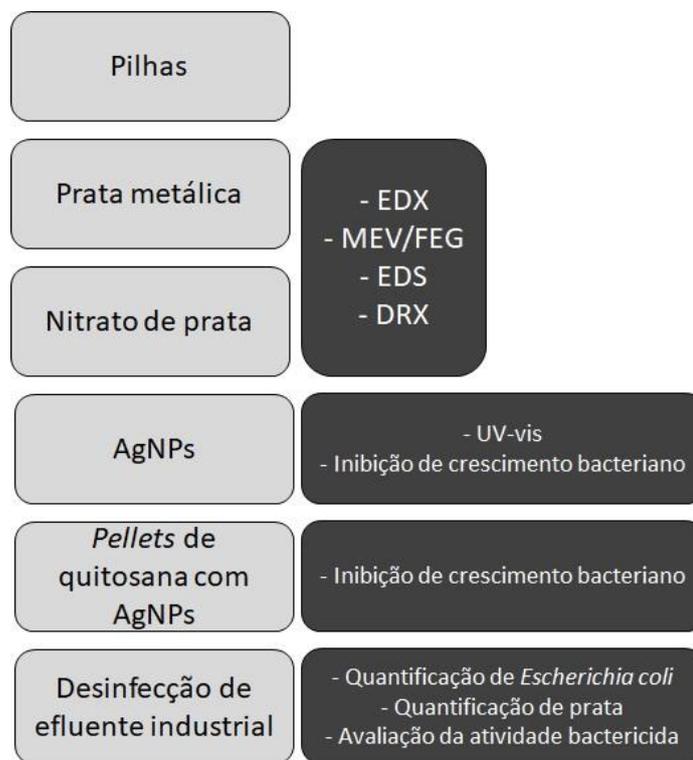
Posteriormente, o efluente tratado é conduzido a um tanque de tratamento biológico, juntamente com o efluente sanitário, onde ocorre a remoção da matéria orgânica dissolvida e em suspensão, por meio da ação de micro-organismos aeróbios, que a transformam em sólidos sedimentáveis ou gases. A água resultante dessa última etapa é então conduzida para um reservatório, onde é misturada com água da chuva e cloro. Este desinfetante promove a eliminação dos micro-organismos remanescentes, de tal modo que a água tratada possa ser novamente reutilizada pela empresa.

O efluente utilizado na etapa de desinfecção deste trabalho foi coletado imediatamente após o tratamento biológico, antes da adição de cloro.

3.2 METODOLOGIA

A metodologia utilizada nesse trabalho encontra-se sumarizada no fluxograma da **Figura 10**.

Figura 10 – Fluxograma dos métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho



Fonte: a autora (2020).

A partir de pilhas descartadas em relojoarias, obteve-se prata metálica, a qual foi utilizada para a produção de nitrato de prata. Tanto a prata metálica, quanto o nitrato de prata, foram caracterizados por meio das técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios X (EDX), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX).

A partir do nitrato de prata realizou-se a síntese das AgNPs, que foram posteriormente caracterizadas por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis. As AgNPs também foram avaliadas em função da capacidade de inibição de crescimento bacteriano por meio do ensaio de difusão em superfície. As AgNPs foram igualmente utilizadas na preparação dos *pellets* de quitosana, os quais também foram avaliados em função da inibição do crescimento bacteriano, utilizando o método de difusão em superfície. Os *pellets* de quitosana contendo AgNPs foram então utilizados para tratar um efluente industrial que foi

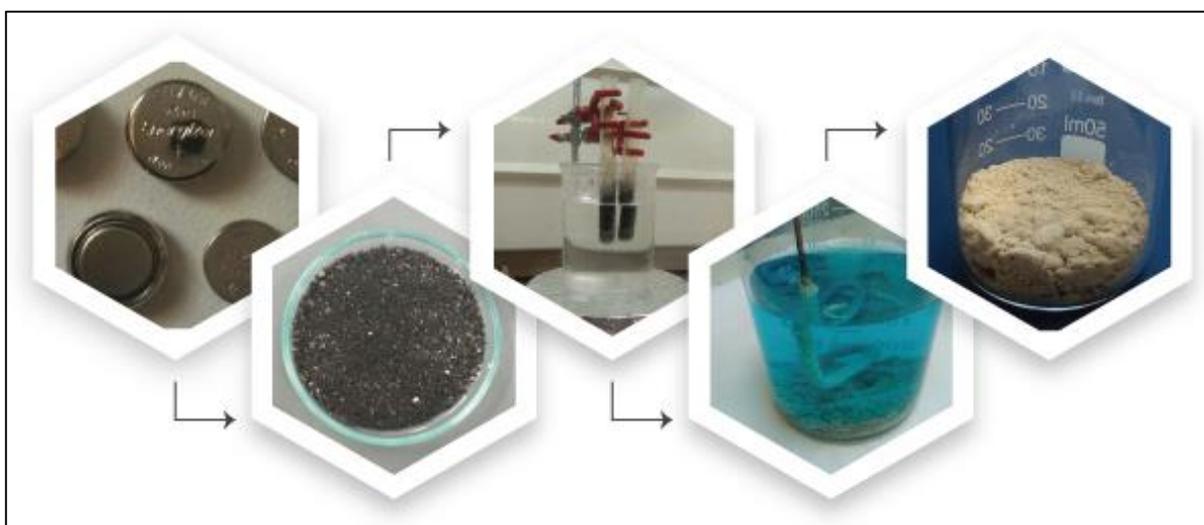
posteriormente avaliado pela quantificação de *Escherichia coli* e de prata lixiviada. Por fim, avaliou-se a atividade bactericida dos *pellets* de quitosana contendo AgNPs.

3.2.1 Recuperação de prata metálica a partir das pilhas de Ag-Zn

As pilhas de Ag-Zn do tipo botão foram abertas com o auxílio de uma morsa por meio da aplicação de uma força de torque em duas direções. Em seguida, coletou-se o resíduo do cátodo das pilhas, formado por óxido de prata e prata metálica.

O resíduo coletado foi digerido em HNO₃ 65% P.A., com aquecimento em banho-maria entre 80 °C e 90 °C, a fim de solubilizar toda a prata presente no mesmo. A solução obtida foi então filtrada para a separação dos resíduos sólidos e, em seguida, submergiu-se um fio de cobre na mesma para precipitar prata na forma metálica. A prata precipitada foi lavada à exaustão com água ultrapura tipo I, com o auxílio de um sistema de filtração à vácuo, para eliminar possíveis resíduos de cobre. O material foi então seco em estufa a 110 °C durante 24 h, sendo posteriormente acondicionado em um dessecador até o momento das análises (**Figura 11**).

Figura 11 – Fluxograma do processo de recuperação de prata metálica de pilhas de Ag-Zn

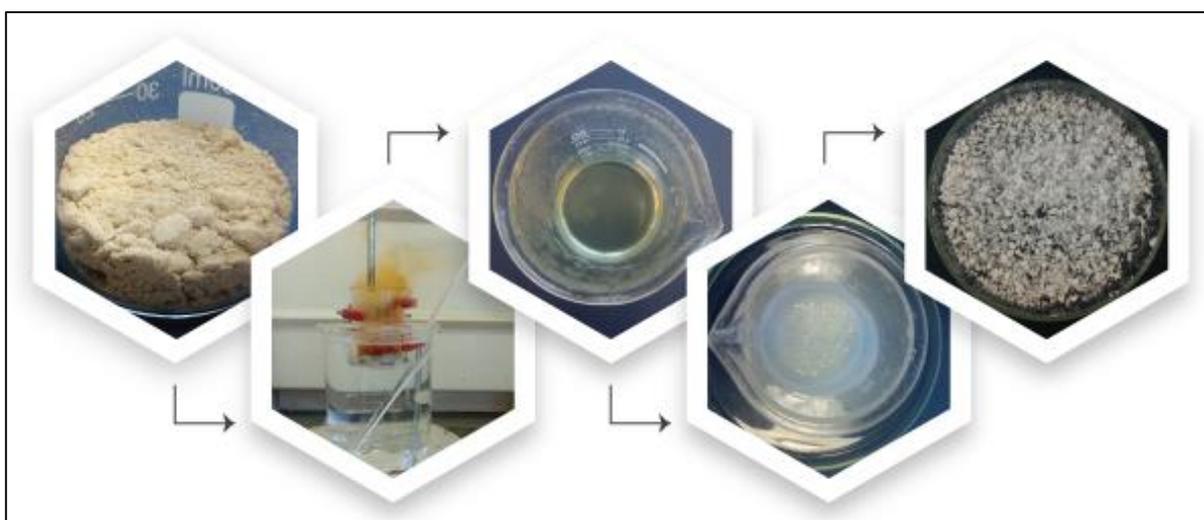


Todos os parâmetros do processo de recuperação de prata metálica foram definidos com base em testes preliminares. A prata metálica recuperada foi caracterizada por meio das técnicas de EDX, MEV/FEG, EDS e DRX.

3.2.2 Síntese do nitrato de prata

Em um banho-maria a 90 °C, digeriu-se 8,01 g da prata metálica recuperada com 7,75 mL de HNO₃ 65% P.A (103,35% de Ag). Ao término do processo de digestão, a solução foi removida do banho-maria e deixada resfriar à temperatura ambiente, até a completa cristalização do AgNO₃. O sal cristalizado foi então transferido para uma placa de Petri e posteriormente acondicionado em um dessecador, protegido da luz e do calor, por 72 h, para eliminação de água, sendo caracterizado por meio das técnicas de EDX, MEV/FEG, EDS e DRX (**Figura 12**).

Figura 12 – Fluxograma do processo de síntese do AgNO₃, a partir da prata metálica recuperada das pilhas de Ag-Zn



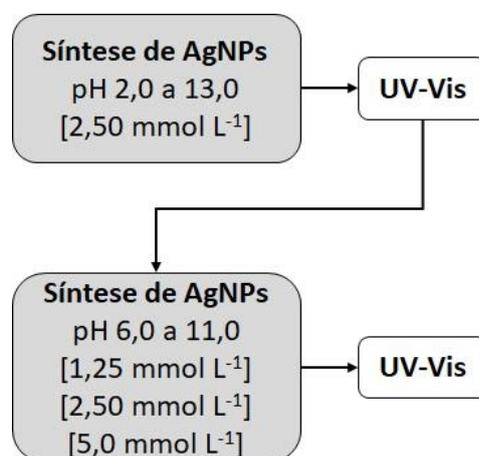
Fonte: a autora (2019).

3.2.3 Síntese das AgNPs

O procedimento utilizado na síntese das AgNPs baseou-se no método proposto por Jana et al. (2001). Para tanto, utilizou-se uma solução de AgNO_3 $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, uma solução de boroidreto de sódio $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e uma solução de citrato de sódio $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, sendo que nesta última solução o pH foi variado de 2,0 a 13,0, com soluções previamente preparadas de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração da solução de citrato de sódio foi mantida igual à da de AgNO_3 , tomando por base o trabalho de Henglein e Giersig (1999).

Para a síntese, adicionaram-se 10,0 mL da solução de AgNO_3 a 10,0 mL de cada solução de citrato de sódio, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz, sob agitação manual. Em seguida, adicionaram-se 0,6 mL da solução de boroidreto de sódio, mantendo-se a agitação por mais 1 min. Ao término do procedimento, as AgNPs foram caracterizadas por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis. Para as AgNPs sintetizadas com valores de pH que apresentaram os espectros com as maiores intensidades, repetiu-se o método variando-se a concentração dos reagentes para a metade e para o dobro da concentração inicial, mantendo a estequiometria da reação (**Figura 13**).

Figura 13 – Fluxograma do processo de caracterização por UV-Vis das AgNPs sintetizadas neste trabalho



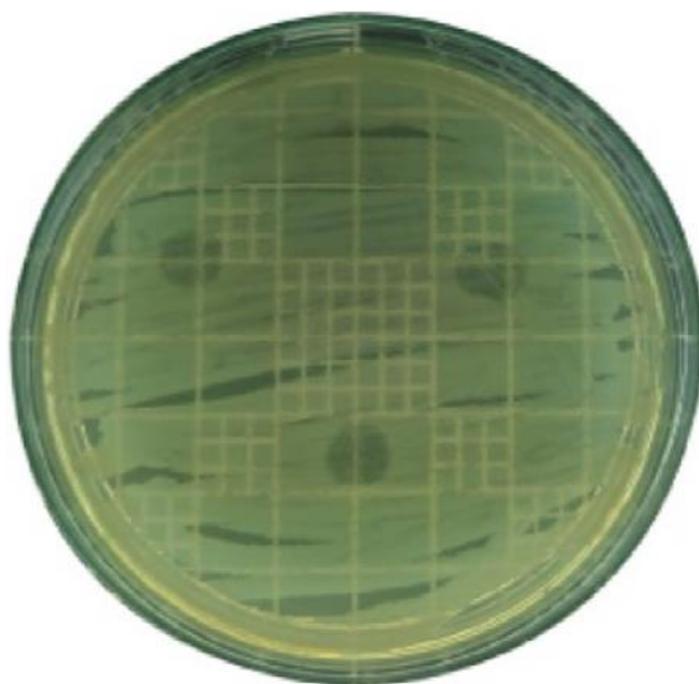
Fonte: a autora (2020).

3.2.4 Inibição de crescimento bacteriano

As AgNPs foram avaliadas em função da capacidade de inibição de crescimento bacteriano. Para tanto, as bactérias *Escherichia coli* (Gram-negativa) e *Enterococcus faecalis* (Gram-positiva), ajustadas na concentração 1,0 da escala de McFarland ($3,0 \times 10^8$ UFC mL⁻¹), foram inoculadas em placas de Petri com ágar com o auxílio de um *swab*.

Em seguida, colocaram-se três gotas (5,0 µL) de cada solução de AgNPs sobre as placas, e estas foram incubadas durante 24 h a 37 °C, em uma estufa bacteriológica. Ao término do período de incubação, observou-se a formação de *halos* de inibição nos locais onde foram gotejadas as soluções de AgNPs (**Figura 14**) e as unidades formadoras de colônia dentro desses *halos* de inibição foram contabilizadas.

Figura 14 – Formação de *halos* de inibição pelas AgNPs nas placas onde foram inoculadas as bactérias

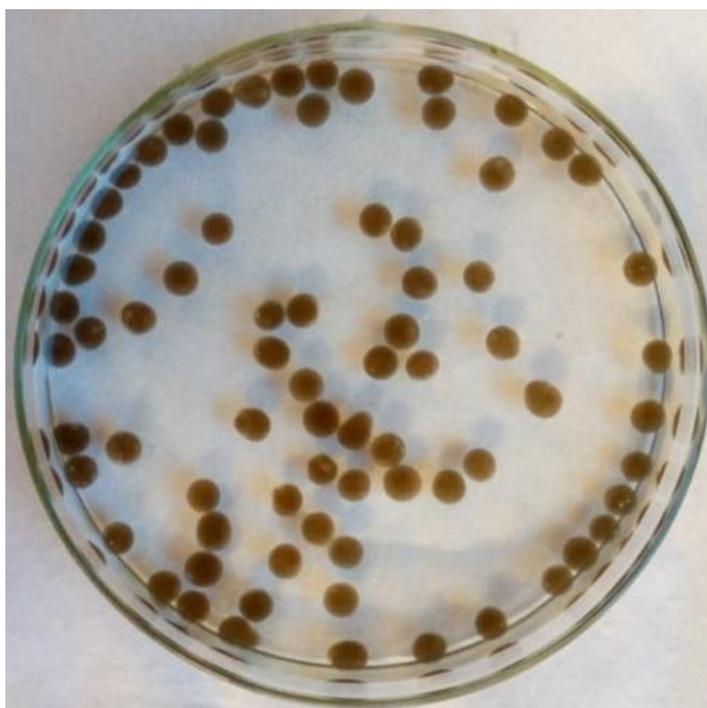


Fonte: a autora (2020).

3.2.5 Preparação dos *pellets* de quitosana e AgNPs

As AgNPs que apresentaram o maior potencial de inibição de crescimento bacteriano foram utilizadas para produzir *pellets* de quitosana. O procedimento utilizado nessa etapa do trabalho teve por base o trabalho de Bernardi (2019), no qual 1,50 g de quitosana foram ressuspensos em 100,0 mL de ácido acético 0,20 mol L⁻¹. Após 24 h, 3,0 mL da solução de AgNPs e 60,0 µL de glutaraldeído 50% (m/v) foram adicionados a 7,0 g da solução de quitosana. A solução foi homogeneizada e gotejada em uma placa de Petri contendo uma solução de NaOH 1,5 mol L⁻¹, com o auxílio de uma seringa para a formação dos *pellets* (**Figura 15**).

Figura 15 – Pellets de quitosana contendo AgNPs



Fonte: a autora (2020).

Os *pellets* de quitosana contendo AgNPs foram depositados sobre placas de Petri, com as mesmas bactérias e condições descritas anteriormente (Seção 3.2.5). Após o período de

incubação, avaliou-se o diâmetro do *halo* de inibição formado ao redor dos *pellets*. Para fins de comparação, o procedimento também foi realizado com *pellets* produzidos somente com quitosana, utilizando água no lugar da solução de AgNPs, para manter as mesmas proporções.

3.2.6 Desinfecção do efluente industrial

O processo de desinfecção do efluente industrial consistiu em agitar 150 mL de efluente com 50 *pellets* de quitosana com AgNPs (**Figura 16**) por períodos de 60, 120 e 180 min à temperatura ambiente. O ensaio foi realizado em uma incubadora *shaker* da Novatecnica, modelo 715D, com rotação de 150 rpm. Antes do ensaio e ao fim de cada período, uma alíquota do efluente foi coletada para realizar a quantificação de *Escherichia coli*. A quantificação de prata também foi realizada com o efluente bruto e com uma alíquota do efluente tratado, após o período de 180 min. Foram realizados dois ciclos de desinfecção com os mesmos *pellets* e todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Figura 16 – Ensaio de desinfecção de efluente industrial com os *pellets* de quitosana contendo AgNPs



Fonte: a autora (2020).

3.2.7 Avaliação da atividade bactericida dos *pellets* de quitosana e AgNPs

Este ensaio foi realizado com o objetivo de verificar se o processo de desinfecção inativou ou destruiu a bactéria *Escherichia coli*. O ensaio foi realizado especificamente com essa bactéria para que pudesse ser realizada uma comparação direta com o tratamento do efluente industrial. Para a realização do ensaio, 150 mL de uma solução contendo essa bactéria, com concentração igual à concentração média do efluente bruto, foi tratada com os mesmos parâmetros apresentados na Seção 3.2.7.

Alíquotas da solução foram coletadas após 60, 120 e 180 min de tratamento e inoculadas em placas de Petri com ágar. Em seguida, as placas foram incubadas em uma estufa bacteriológica a 37 °C, por 24 h. Ao fim desse período, verificou-se se houve crescimento bacteriano nas placas incubadas.

3.2.8 Técnicas de caracterização

Neste item serão descritas as técnicas que foram utilizadas para caracterizar a prata metálica recuperada, o nitrato de prata, as AgNPs e o efluente industrial.

3.2.8.1 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

Os ensaios de EDX foram realizados em um equipamento Shimadzu EDX-7000. Foram realizadas análises qualitativas, sem curva de calibração, sob vácuo. As amostras foram acondicionadas em um porta-amostra fechado com filme de Mylar® e varridas por um feixe colimador de 10 mm de diâmetro durante 100 s.

3.2.8.2 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG)

As micrografias de MEV/FEG foram obtidas em um microscópio eletrônico Tescan, modelo MIRA3, utilizando um detector de elétrons secundários. As amostras foram inicialmente fixadas em um *stub* com uma fita de carbono. A amostra de prata metálica recuperada foi analisada sem nenhum tipo de pré-tratamento, enquanto a de nitrato de prata foi recoberta por uma fina camada de ouro. A tensão de aceleração do feixe de elétrons utilizada para obtenção das imagens foi de 15,0 kV.

3.2.8.3 Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

Os espectros de EDS foram obtidos imediatamente após o término das análises de MEV/FEG, mantendo-se as mesmas condições operacionais descritas na Seção 3.2.1.2. O detector utilizado foi do tipo SSD (*Silicon drift detector*), também da marca Tescan. As energias associadas a cada elemento identificado na análise foram consultadas em Bearden (1967).

3.2.8.4 Difração de raios X (DRX)

O difratograma de raios X da prata metálica foi obtido em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com varredura de 20° a 100°, passo de 0,05°, tempo por passo de 5 s, radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), tensão de aceleração de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA. Já o difratograma de raios X do nitrato de prata foi obtido em um equipamento Bruker D8 Advance, com varredura de 10° a 100°, passo de 0,05°, tempo por passo de 4 s, radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), tensão de aceleração de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA.

Ambos difratogramas de raios X foram analisados com o auxílio do software QualX e da base de dados PowCod (ALTOMARE et al., 2015).

3.2.8.5 Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis

As análises de UV-Vis foram realizadas em um equipamento Beckman DU 530, no intervalo de 200 a 650 nm, com passo de 1 nm, utilizando uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

3.2.8.6 Determinação quantitativa de *Escherichia coli*

A determinação quantitativa de *Escherichia coli* foi realizada através do método 991.14 da AOAC 20ª edição de 2016. O método consistiu na deposição de 1,0 mL do efluente no centro de uma placa Petrifilm com posterior agitação para que o líquido se espalhasse uniformemente pela mesma. A placa foi então incubada por 24 h a 35 °C e, após esse período, as colônias azuis com bolhas de gás formadas foram contadas. O limite de quantificação da técnica é de 1,0 UFC mL⁻¹.

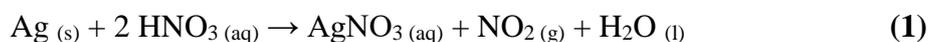
3.2.8.7 Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

As análises de ICP-OES da prata lixiviada, após o tratamento do efluente industrial, foram realizadas em um equipamento Thermo Scientific, iCAP 7200 Duo, utilizando o método 3120B da *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 23rd edition*. O limite de detecção do método é de 0,0093 mg L⁻¹.

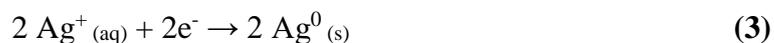
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RECUPERAÇÃO DE PRATA METÁLICA A PARTIR DAS PILHAS DE AG-ZN

As reações químicas que ocorreram no processo de digestão do resíduo coletado das pilhas com ácido nítrico estão representadas nas **Equações (1) e (2)** (ÖZMETIN et al., 2000; AKTAS, 2010):



A deposição da prata metálica sobre o fio de cobre ocorreu de forma espontânea, pois o potencial de redução padrão da prata (+0,799 V) é superior ao do cobre (+0,337 V) (BAS et al., 2014). As semirreações de redução e oxidação, assim como a reação global, estão representadas, respectivamente, nas **Equações (3), (4) e (5)** (KOTZ et al., 2015):

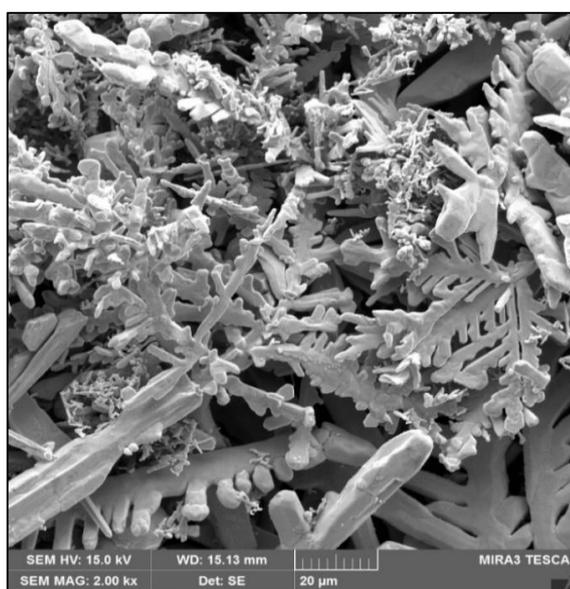


A prata metálica recuperada foi avaliada por meio de um ensaio qualitativo de EDX que indicou uma pureza de aproximadamente 99,3%. Aktas (2010) obteve prata recuperada de

pilhas de Ag-Zn com 99,99% de pureza, calculada por balanço de massa. Já Sathaiyan et al. (2006) recuperaram prata de pilhas de Ag-Zn por um processo pirometalúrgico, obtendo um material com 99,13% de pureza, e também por um processo eletrolítico, no qual obtiveram prata metálica com 99,81% de pureza. Os autores afirmam que o processo eletrolítico é vantajoso, pois além de a pureza do material obtido ser maior, no processo pirometalúrgico parte da prata é perdida na escória.

No que se refere à morfologia, a análise de MEV/FEG (**Figura 17**) evidenciou que a prata metálica recuperada apresenta uma microestrutura dendrítica. Resultado similar foi observado por Aktas (2010) para a prata metálica recuperada de pilhas de Ag-Zn, cujas partículas apresentaram tamanho micrométrico e estrutura dendrítica.

Figura 17 – Imagem de MEV/FEG da amostra de prata metálica recuperada a partir das pilhas de Ag-Zn

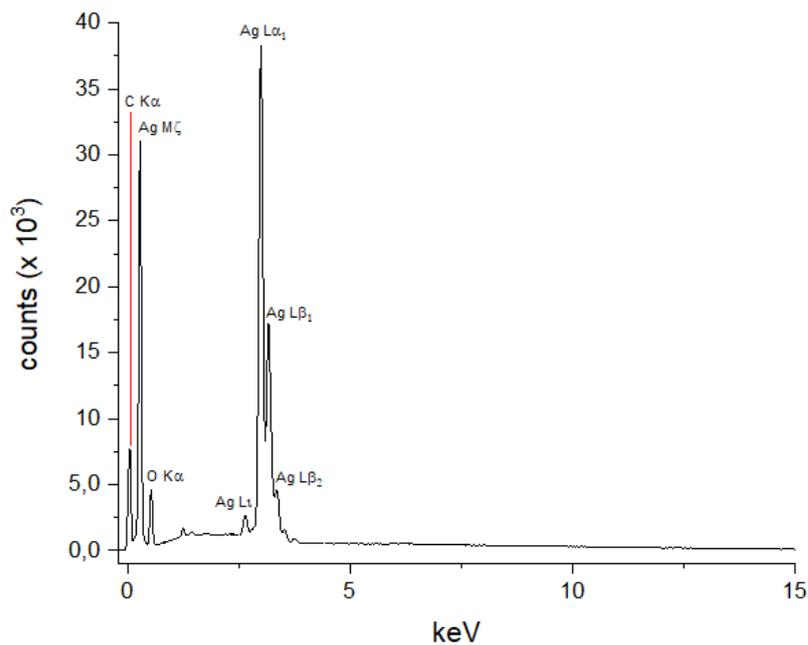


Fonte: a autora (2019).

O espectro de EDS (**Figura 18**) indicou a presença de prata, oxigênio e carbono. Nos mapas de composição (**Figura 19**) é possível observar que o carbono identificado está

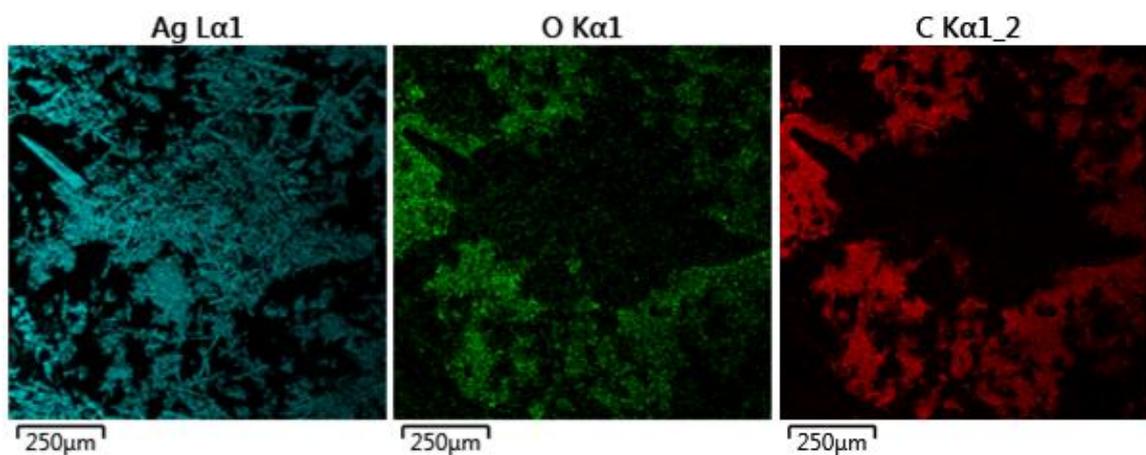
relacionado à fita na qual a amostra foi fixada. O oxigênio também está presente na fita e em alguns pontos da amostra, evidenciando possível oxidação do material.

Figura 18 – Espectro de EDS da amostra de prata metálica recuperada a partir das pilhas de Ag-Zn



Fonte: a autora (2020).

Figura 19 – Mapas de composição da amostra de prata metálica recuperada a partir das pilhas de Ag-Zn

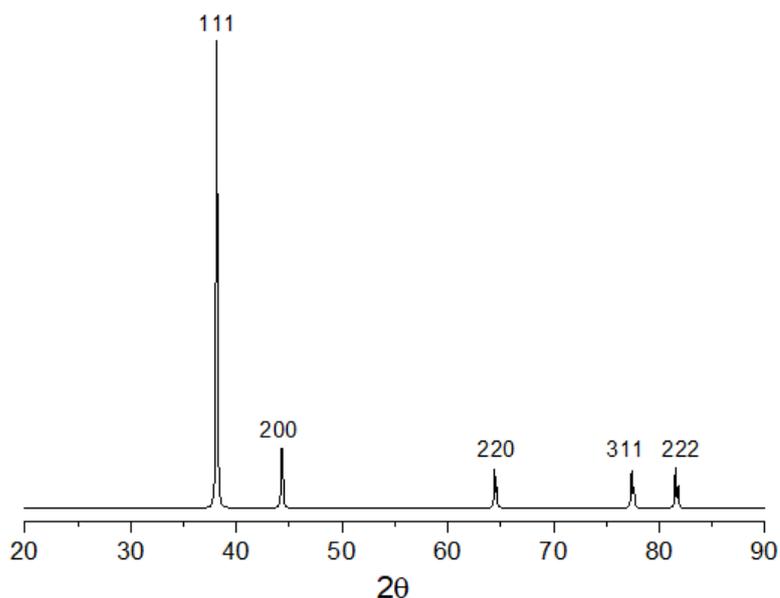


Fonte: a autora (2019).

Gatemala et al. (2017) recuperaram prata de resíduos de laboratórios, ao partir da formação do completo diaminoprata(I) e posterior redução à prata metálica com o uso de peróxido de hidrogênio. No espectro de EDS, os autores identificaram prata, oxigênio e carbono, além de cloro e nitrogênio. Os autores avaliaram o mapa de composição da prata e observaram que o elemento compreende quase que a totalidade da amostra, por isso consideraram que o material recuperado apresenta alta pureza.

Todos os picos identificados no difratograma de raios X da prata metálica recuperada (**Figura 20**) correspondem à prata e foram relacionados com a carta 00-901-3045 da base de dados. A análise confirma que o sistema cristalino é do tipo cúbico de face centrada (SUH et al., 1988).

Figura 20 – Difratograma de raios X da amostra de prata metálica recuperada a partir das pilhas de Ag-Zn



Fonte: a autora (2019).

Além disso, o difratograma é similar àquele obtido por Sathaiyan et al. (2006) para a prata recuperada de pilhas por um processo eletrolítico; os picos estão nas mesmas posições e

a principal diferença é o ruído da linha base. Os autores citam que o difratograma combina com as linhas de difração padrão da prata, porém não informam em qual base de dados realizaram a consulta. Joda e Rashchi (2012) também obtiveram um difratograma similar ao analisarem prata recuperada de placas de circuito impresso, porém outros picos foram identificados e relacionados ao óxido de prata.

4.2 SÍNTESE DO NITRATO DE PRATA

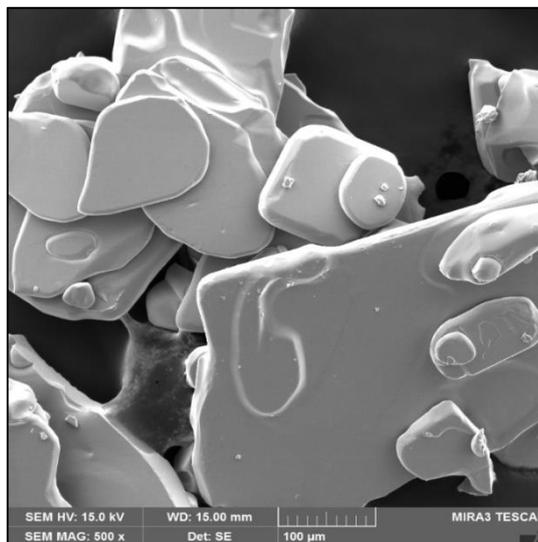
A prata recuperada das pilhas de Ag-Zn do tipo botão foi submetida a um tratamento químico com HNO₃ 65% P.A., visando à produção de AgNO₃ que posteriormente foi utilizado na síntese da AgNPs e na preparação dos híbridos de quitosana. A reação química ocorrida no processo de obtenção do AgNO₃ encontra-se descrita na **Equação (6)** (ÖZMETIN et al., 2000):



O sal obtido foi avaliado por meio de um ensaio qualitativo de EDX, que indicou uma pureza superior a 99,4%. Özmetin et al. (2001) saturaram soluções de AgNO₃ a 70 °C por evaporação a vácuo e, em seguida, resfriaram as soluções a 25 °C para cristalizar o sal. Os autores avaliaram condições experimentais, como tempo e velocidade de agitação, para determinar a qualidade dos cristais, mas não levaram em consideração a pureza do sal, pois a prata metálica utilizada era praticamente pura (99,87%).

A análise de MEV/FEG mostra que o AgNO₃ apresenta uma microestrutura completamente diferente da prata metálica recuperada, e que a cristalização promoveu a formação de um material que apresenta uma morfologia semelhante a placas, com diferentes diâmetros (**Figura 21**).

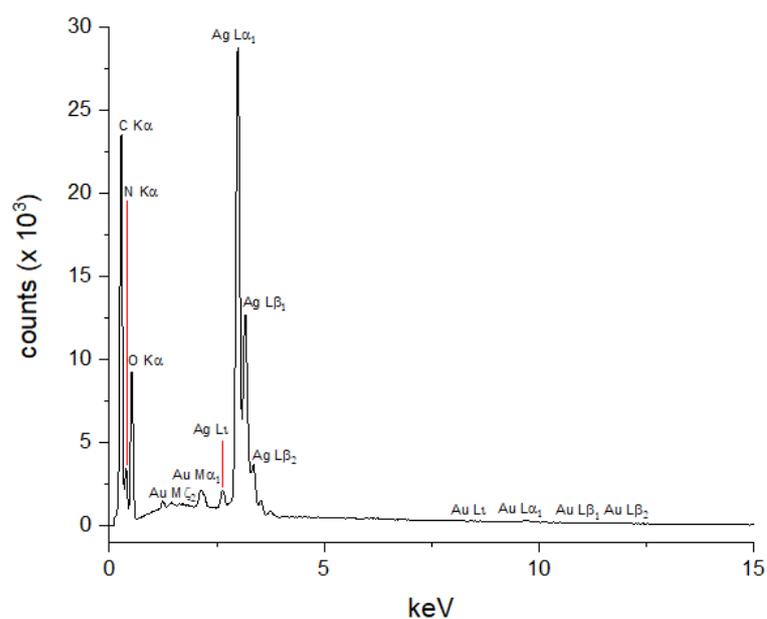
Figura 21 – Imagem de MEV/FEG da amostra de nitrato de prata



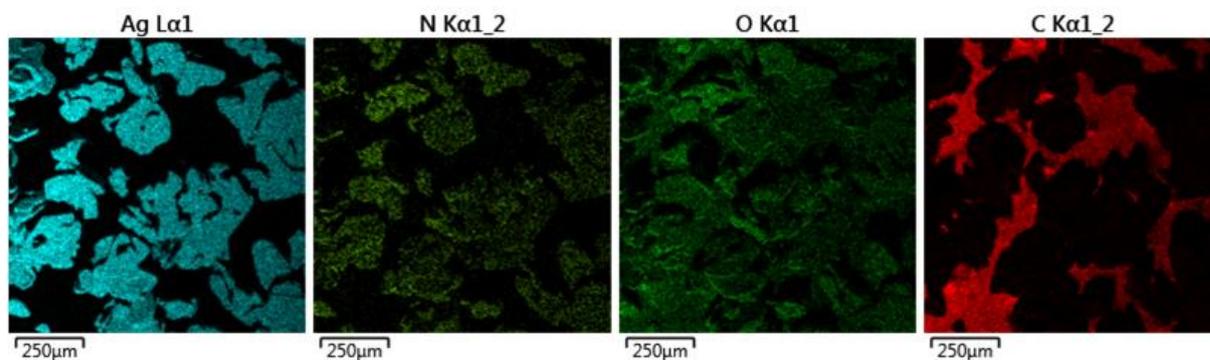
Fonte: a autora (2019).

O espectro de EDS (**Figura 22**), por sua vez, indicou a presença de prata, nitrogênio, oxigênio, carbono e ouro. Nos mapas de composição (**Figura 23**), eliminou-se o sinal relativo ao ouro, pois a presença do mesmo se deve ao recobrimento da amostra anteriormente à análise.

Figura 22 – Espectro de EDS da amostra de nitrato de prata

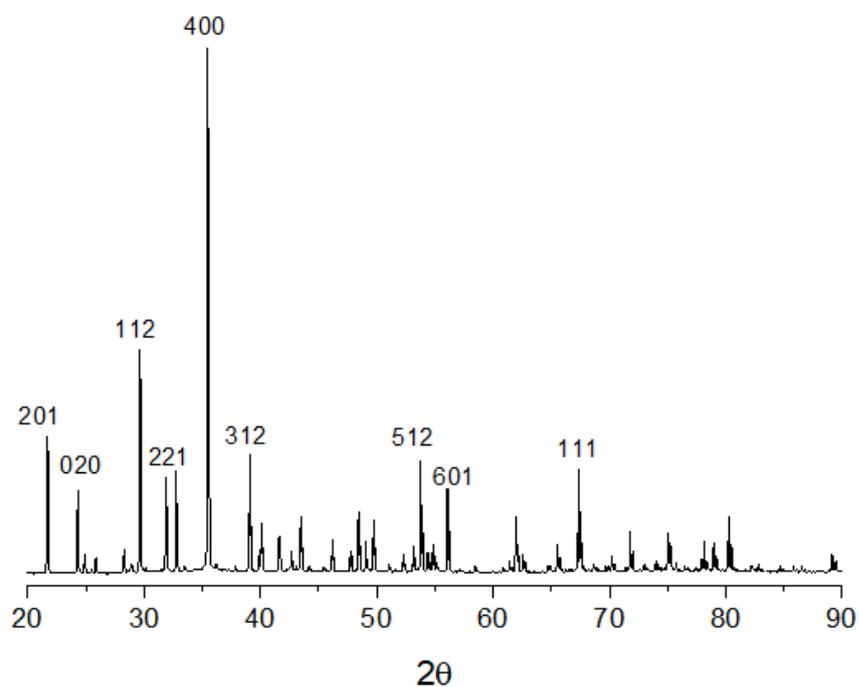


Fonte: a autora (2020).

Figura 23 – Mapas de composição da amostra de nitrato de prata

Fonte: a autora (2019).

Todos os picos identificados no difratograma de raios X do AgNO_3 (**Figura 24**) correspondem ao próprio sal e foram relacionados à carta 00-210-5348 da base de dados. A análise confirma que o sistema cristalino é do tipo ortorrômbico (LINDLEY; WOODWARD, 1966).

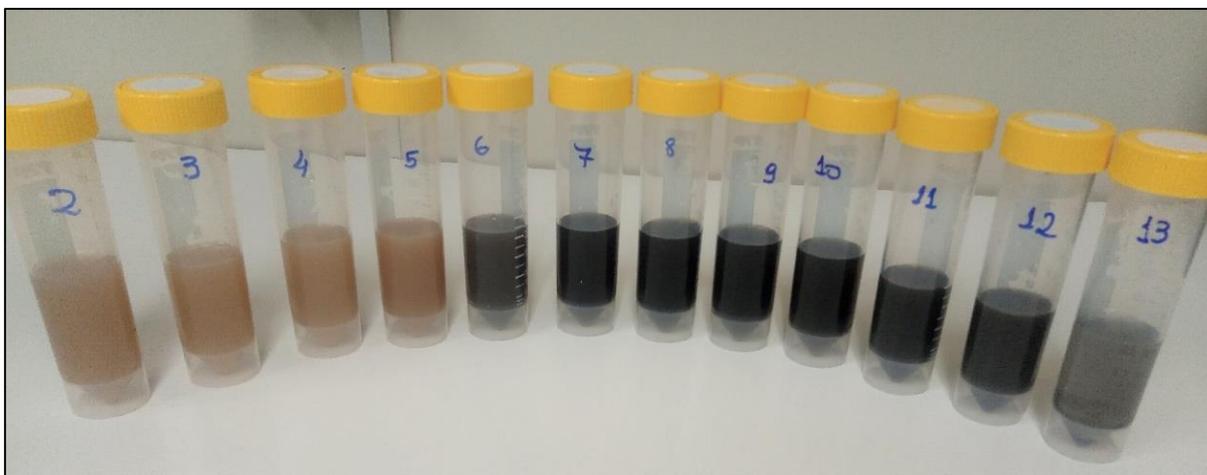
Figura 24 – Difratograma de raios X da amostra de nitrato de prata

Fonte: a autora (2019).

4.3 SÍNTESE DAS AGNPS

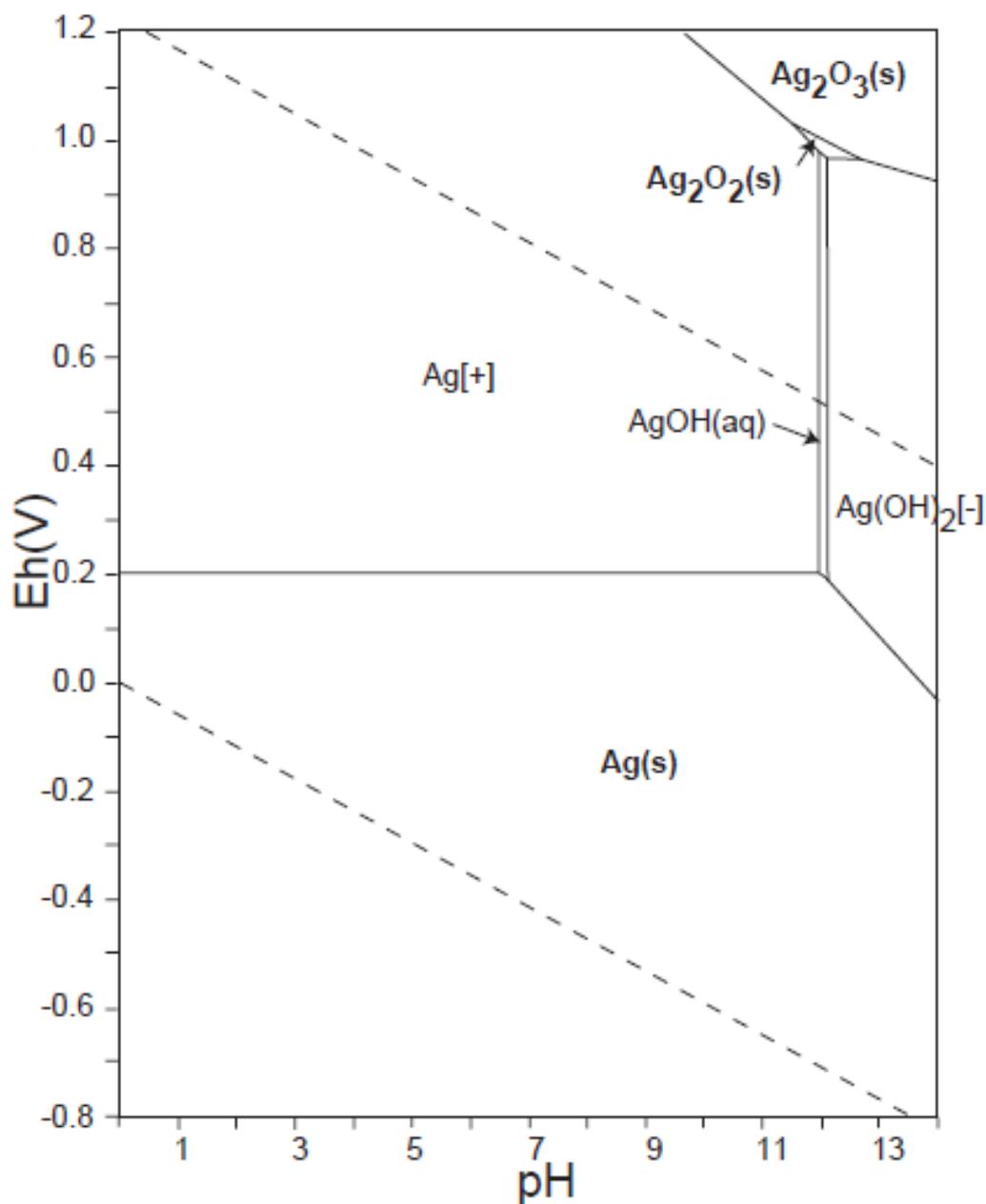
O aspecto visual das AgNPs obtidas a partir da solução de AgNO_3 com concentração de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e variação do pH da solução de citrato de sódio de 2,0 a 13,0, pode ser observado na **Figura 25**.

Figura 25 – Aspecto visual das AgNPs obtidas em função do pH da solução de citrato de sódio



Fonte: a autora (2019).

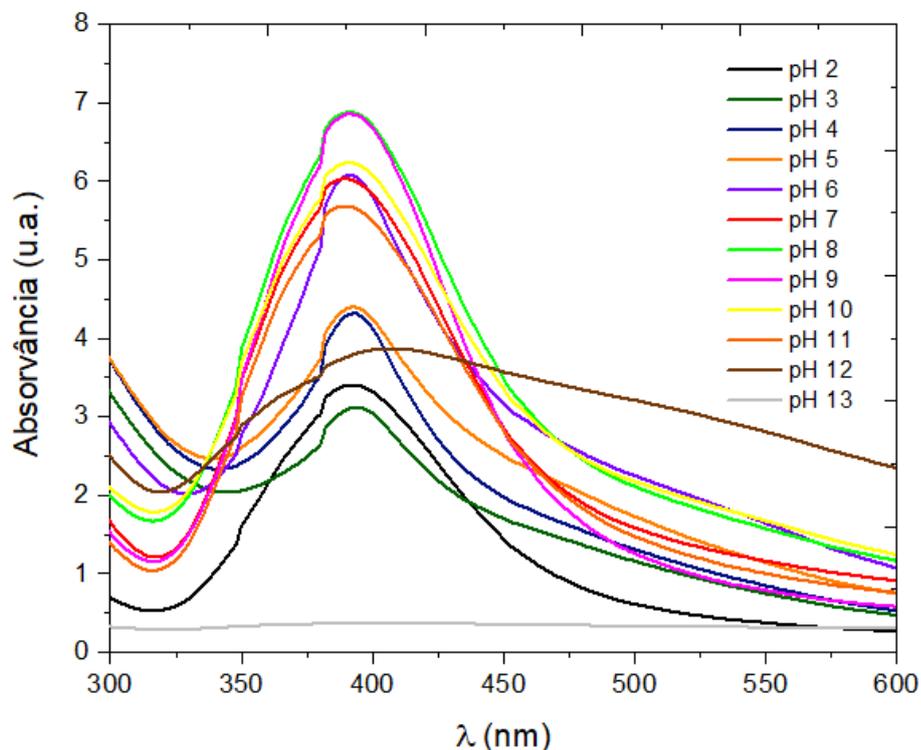
Como pode ser constatado, a intensidade na coloração das soluções aumenta com o aumento do pH, exceto para pH 13,0, no qual observa-se a precipitação de um sólido preto. Esse fenômeno pode ser explicado, tomando por base o diagrama de Pourbaix para a prata (**Figura 26**), no qual se verifica que em soluções aquosas com $\text{pH} > 12,0$ há a formação de AgOH , podendo ocorrer também a precipitação de óxidos de prata. Norouzi et al. (2020) desenharam um diagrama de Pourbaix para o sistema $\text{Ag-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ com o software MEDUSA. No diagrama obtido por estes autores, também foi possível verificar que em valores de pH elevados ocorre a precipitação de óxidos de prata.

Figura 26 – Diagrama de Pourbaix para a prata

Fonte: Takeno (2005).

Os espectros UV-Vis das soluções de AgNPs encontram-se na **Figura 27**. Os valores de absorvância superiores a 1,0 se devem ao fato de que os espectros foram graficados utilizando o mesmo fator de correção com que as soluções foram diluídas. Dessa forma, é possível comparar todos os espectros na mesma figura.

Figura 27 – Espectros UV-Vis das AgNPs obtidas a partir de soluções de nitrato de prata com concentração de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ nos diferentes valores de pH da solução de citrato de sódio



Fonte: a autora (2019).

Como era esperado, a solução de pH 13,0 não apresentou máximo de absorção (λ_{max}) em torno de 400 nm, indicando que não há AgNPs em solução. Os espectros das soluções mais ácidas, com $\text{pH} < 5,0$, apresentaram menor intensidade. Biao et al. (2017) observaram que o pH do meio influencia diretamente no tamanho e no formato das AgNPs, sendo que AgNPs sintetizadas em pH 4,0 são relativamente maiores que as sintetizadas em pH 5,0 e apresentam formato triangular, enquanto as sintetizadas em pH 5,0 são esféricas.

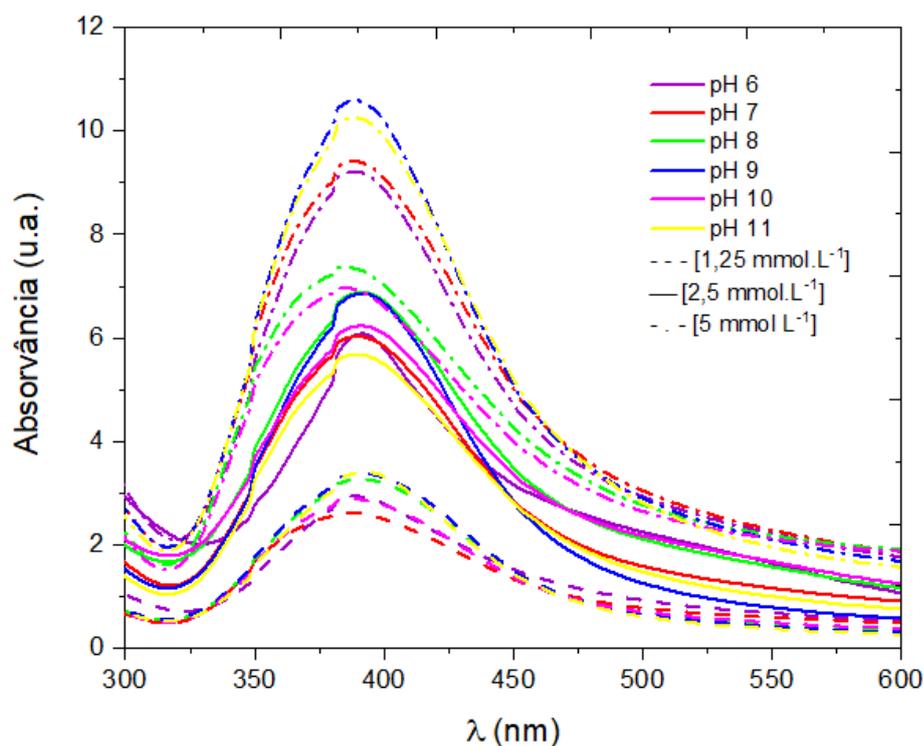
As soluções com pH entre 6,0 e 11,0 apresentaram comportamentos semelhantes. Os espectros são relativamente intensos, com λ_{max} em torno de 390 nm, o que pode indicar AgNPs esféricas (SARKAR et al., 2019) e pequenas (CHAHAR et al., 2018). Comparando os espectros UV-Vis da **Figura 27** com aqueles simulados por Bertin e Perottoni (2020), utilizando o modelo

de Mie para partículas esféricas, pode-se pressupor que as AgNPs sintetizadas apresentam tamanho de partícula entre 5 e 20 nm. A largura das bandas também indica que a distribuição de tamanho de partículas é similar em todos eles (HTWE et al., 2019).

Após avaliar os espectros UV-Vis das AgNPs sintetizadas com AgNO_3 na concentração de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, optou-se por sintetizar AgNPs com concentrações de $1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ e $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, e com valores de pH entre 6,0 e 11,0, pois foram nessas condições que as nanopartículas apresentaram espectros semelhantes e com maior intensidade.

A **Figura 28** apresenta a comparação entre os espectros UV-Vis das AgNPs obtidas com diferentes concentrações de reagentes e pH. Da mesma forma que os espectros anteriores (**Figura 27**), os valores de absorvância foram corrigidos com o mesmo fator de diluição utilizado no ensaio.

Figura 28 – Comparação entre os espectros UV-Vis de AgNPs obtidas com diferentes concentrações de AgNO_3 e em função do pH da solução de citrato de sódio



Fonte: a autora (2019).

Não foram observadas diferenças significativas nos espectros UV-Vis das AgNPs sintetizadas com diferentes concentrações de reagentes e valores de pH. A diferença de intensidade das soluções é diretamente proporcional à concentração dos reagentes utilizados (Yin et al., 2013), e também à quantidade de AgNPs em solução.

4.4 INIBIÇÃO DE CRESCIMENTO BACTERIANO

As AgNPs sintetizadas com diferentes concentrações de reagentes e pH variando de 6,0 a 11,0 foram avaliadas em função da inibição de crescimento bacteriano. As soluções foram gotejadas sobre as placas de Petri, onde foram inoculadas as bactérias.

A **Tabela 2** apresenta o resultado das contagens de unidades formadoras de colônia (UFC) das placas de Petri da bactéria *Escherichia coli*. Não foram observadas alterações no diâmetro dos *halos* formados, que correspondem ao tamanho das gotas. Com base nos dados apresentados, observa-se que a solução de AgNPs de concentração 5,0 mmol L⁻¹ e pH 10,0 foi a que apresentou os melhores resultados de capacidade inibitória de crescimento bacteriano.

Mohaghegh et al. (2020) sintetizaram AgNPs, avaliando o tipo de agente redutor e suas concentrações, o pH e a temperatura do meio. Em seu trabalho, foi possível observar que os espectros UV-Vis das soluções de AgNPs sintetizadas em pH 10,0 permaneceram estáveis, independente dos outros fatores, como temperatura, agente redutor e concentração, enquanto os espectros UV-Vis das AgNPs sintetizadas em outros valores de pH sofreram alterações significativas em relação à forma e à intensidade das bandas de absorção. Os autores concluíram que em pH 10,0 é possível sintetizar AgNPs esféricas, estáveis e com distribuição de tamanho de partícula mais uniforme.

Raota et al. (2019), por sua vez, observaram que AgNPs sintetizadas a partir de extrato de bagaço de uva com pH 10,0 são esféricas, dispersas e apresentam menor diâmetro médio de

partícula, o que implica em uma maior área superficial e, conseqüentemente, em uma maior atividade bactericida.

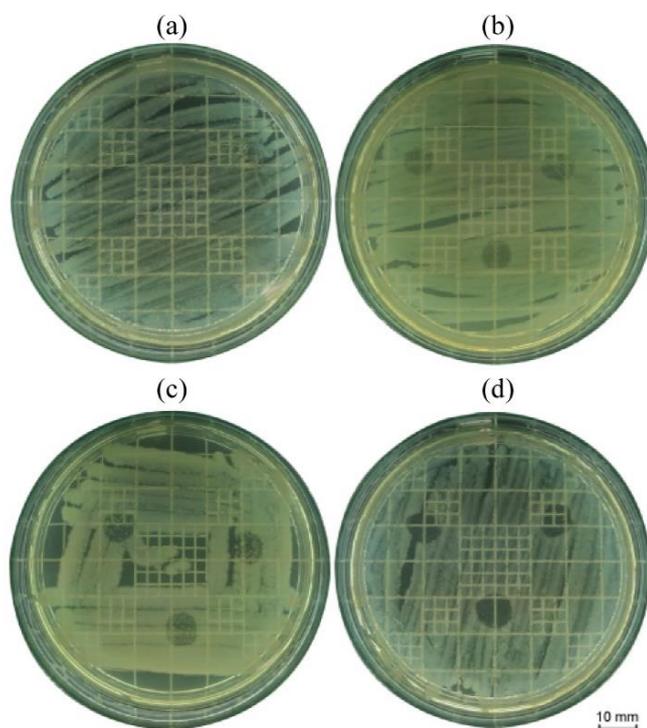
Tabela 2 – Contagem de unidades formadoras de colônia (UFC) nas placas com *Escherichia coli*

Concentração (mmol L ⁻¹)	pH	Repetição		
		1	2	3
1,25	6,0	> 20	> 20	> 20
	7,0	> 20	> 20	> 20
	8,0	> 20	> 20	> 20
	9,0	> 20	> 20	> 20
	10,0	> 20	> 20	> 20
	11,0	> 20	> 20	> 20
2,5	6,0	> 20	10	10
	7,0	> 20	> 20	> 20
	8,0	20	> 20	> 20
	9,0	> 20	15	10
	10,0	10	> 20	> 20
	11,0	> 20	> 20	10
5,0	6,0	10	10	8
	7,0	10	10	10
	8,0	4	20	20
	9,0	10	20	20
	10,0	5	5	5
	11,0	10	10	> 20

Fonte: a autora (2019).

A **Figura 29** apresenta as placas de Petri de controle e de todas as concentrações de reagentes com pH 10,0, onde é possível confirmar o desempenho superior das AgNPs de concentração 5,0 mmol L⁻¹.

Figura 29 – Placas de Petri com *Escherichia coli* avaliadas com soluções de AgNPs sintetizadas em pH 10,0



Nota: **(a)** controle; **(b)** concentração de 1,25 mmol L⁻¹; **(c)** concentração de 2,5 mmol L⁻¹; **(d)** concentração de 5,0 mmol L⁻¹.

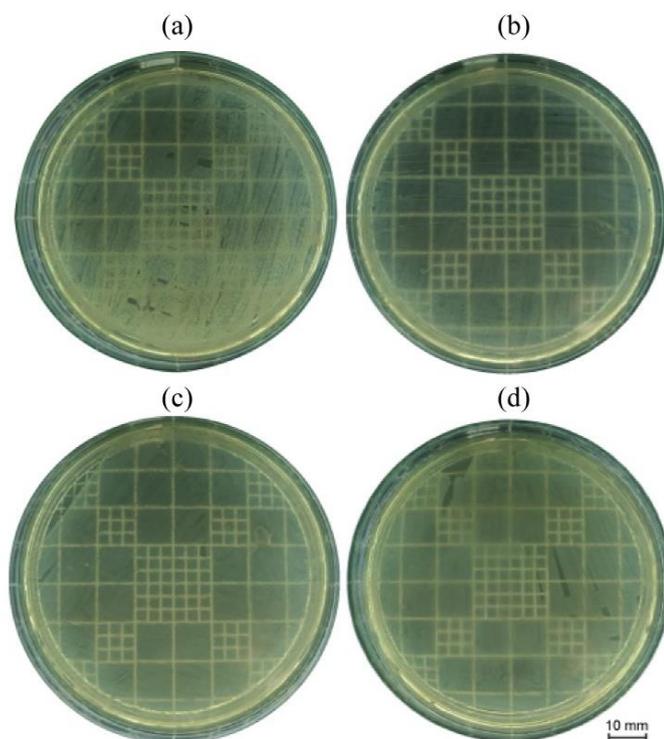
Fonte: a autora (2019).

Em relação às placas de Petri nas quais foi inoculada a bactéria *Enterococcus faecalis*, não observou-se a formação de *halos* de inibição nos locais onde foram gotejadas as soluções de AgNPs. Isso ocorreu para todas as concentrações e valores de pH.

A **Figura 30** apresenta as placas de Petri de controle e de todas as concentrações com pH 10,0, onde é possível observar que a bactéria *Enterococcus faecalis* cresceu livremente por

toda a placa. As AgNPs não apresentam um efeito tão significativo na inibição do crescimento de bactérias Gram-positivas, quanto apresentam na inibição do crescimento de bactérias Gram-negativas. Isso ocorre devido à diferença estrutural na parede celular de cada tipo de bactéria (FAYAZ et al., 2010). As bactérias Gram-positivas apresentam uma camada de peptidoglicano, que é o componente da parede celular imediatamente fora da membrana citoplasmática, de cerca de 30 nm de espessura, enquanto que as Gram-negativas apresentam uma camada de peptidoglicano de 2 a 3 nm (POTARA et al., 2018). Assim, as AgNPs não conseguem transpor a camada de peptidoglicano das bactérias Gram-positivas e atacar o interior das células.

Figura 30 – Placas de Petri com *Enterococcus faecalis* avaliadas com soluções de AgNPs sintetizadas em pH 10,0



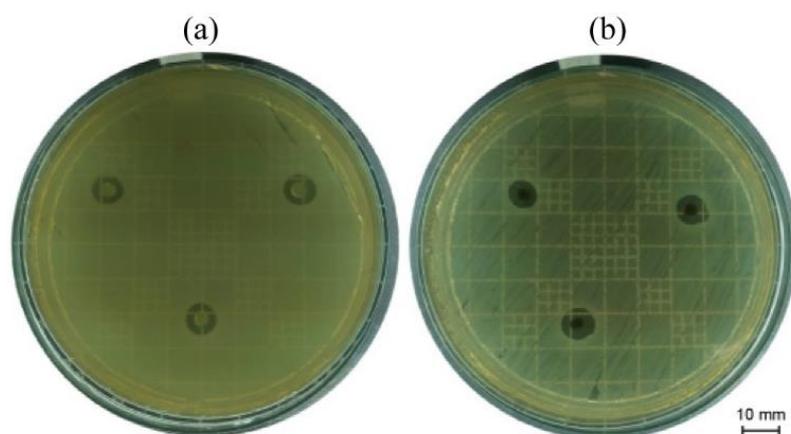
Nota: **(a)** controle; **(b)** concentração de $1,25 \text{ mmol L}^{-1}$; **(c)** concentração de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$; **(d)** concentração de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Fonte: a autora (2019).

Com base nos resultados apresentados na **Tabela 2** e na **Figura 29**, optou-se por utilizar a solução de AgNPs de pH 10,0 e concentração de 5,0 mmol L⁻¹ para produzir os *pellets* de quitosana. As AgNPs sintetizadas nessas condições foram selecionadas por apresentarem a maior capacidade de inibição de crescimento bacteriano.

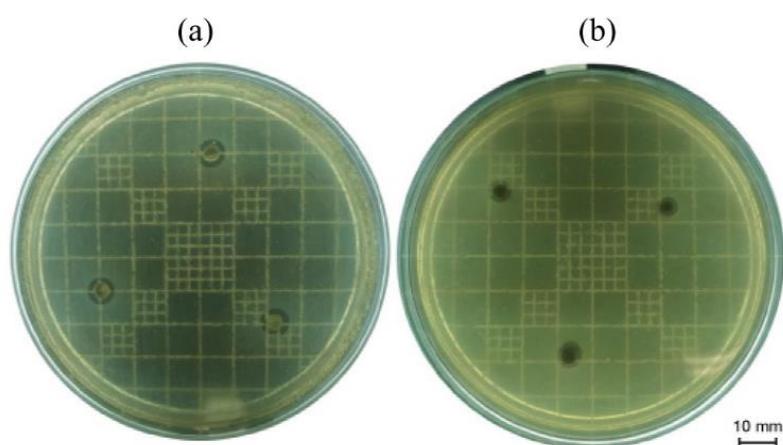
As **Figuras 31** e **32** apresentam os resultados dos ensaios de inibição de crescimento bacteriano dos *pellets*.

Figura 31 – Placas de Petri com *Escherichia coli* avaliadas com *pellets* de (a) quitosana e (b) quitosana contendo AgNPs



Fonte: a autora (2019).

Figura 32 – Placas de Petri com *Enterococcus faecalis* avaliadas com *pellets* de (a) quitosana e (b) quitosana contendo AgNPs



Fonte: a autora (2019).

Os valores dos diâmetros médios dos *halos* de inibição formados em cada placa, por cada tipo de *pellet*, encontram-se sumarizados na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Diâmetro médio dos *halos* de inibição (em mm) formados pelos *pellets* de quitosana e quitosana contendo AgNPs

	<i>Escherichia coli</i>	<i>Enterococcus faecalis</i>
Quitosana	7,72 ± 0,10	6,98 ± 0,37
Quitosana + AgNPs	8,10 ± 0,62	6,23 ± 0,84

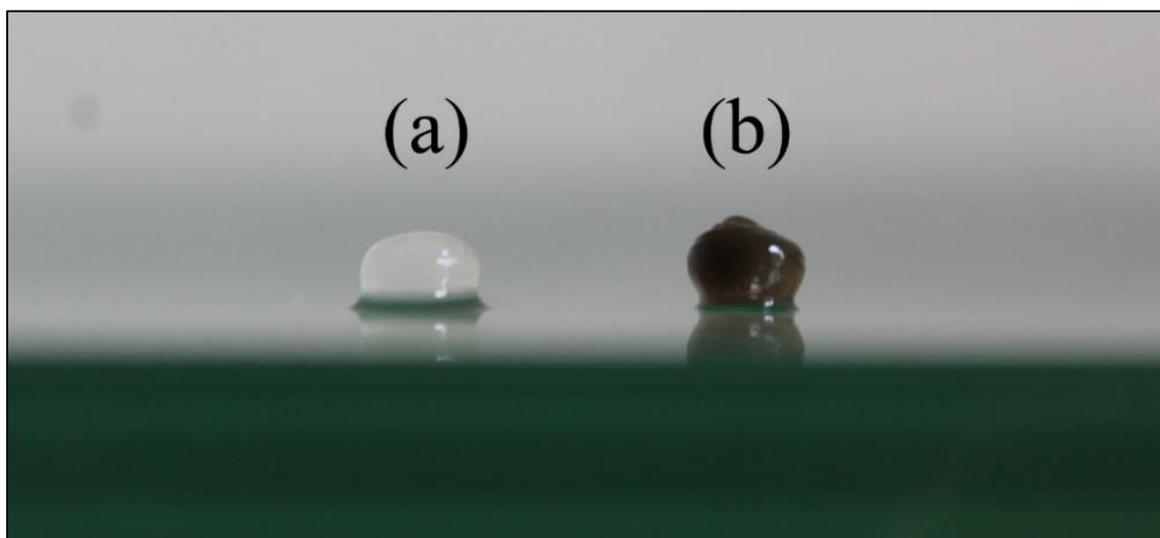
Fonte: a autora (2019).

Os resultados apresentados na **Tabela 3** mostram que o diâmetro médio dos *halos* formados na placa de Petri com a bactéria *Enterococcus faecalis* é menor para os *pellets* de quitosana contendo AgNPs do que para aqueles de quitosana pura. Esse resultado, porém, não implica que a adição das AgNPs interferiu de forma negativa na ação bactericida da quitosana.

Rhim et al. (2006) e Qin et al. (2019) demonstraram que filmes produzidos com quitosana apresentaram um aumento na resistência à tração quando foram incorporadas AgNPs aos filmes. A principal razão para o aumento da resistência à tração se deve à forte interação entre a matriz polimérica e as nanopartículas, devido à formação de ligações intermoleculares (RHIM et al., 2006; JUNG et al., 2018). Em um *pellet*, o aumento da resistência à tração pode provocar o aumento do ângulo de contato com a superfície, uma vez que a quitosana e as AgNPs formam uma estrutura mais compacta (QIN et al., 2019) e o *pellet* se torna mais rígido. Assim, o ângulo de contato entre o *pellet* de quitosana contendo AgNPs e a amostra é maior do que o ângulo de contato entre o *pellet* de quitosana pura e a amostra, conforme ilustra o **Figura 33**. Dessa forma, uma possível explicação para o fenômeno observado é que o *halo* formado pelo *pellet* de quitosana contendo AgNPs seja menor, pois uma área menor do *pellet* está em contato

com a amostra, em comparação ao *pellet* de quitosana pura.

Figura 33 – Ângulo de contato com a superfície dos *pellets* de (a) quitosana e (b) quitosana contendo AgNPs



Fonte: a autora (2019).

Levando-se em consideração o desvio padrão das medidas, o *halo* de inibição formado pelos *pellets* de quitosana pura e de quitosana contendo AgNPs é praticamente igual, apesar dos *pellets* de quitosana com AgNPs estarem em contato com uma área da amostra 18% menor em relação aos *pellets* de quitosana pura, o que indica o efeito sinérgico entre a quitosana e as AgNPs. Tal efeito pode ser explicado pela atividade antimicrobiana de cada material.

A quitosana, positivamente carregada, interage eletrostaticamente com a parede celular das bactérias, negativamente carregada, o que acarreta em uma alteração na permeabilidade da membrana celular (MORSI et al., 2017; KHAN et al., 2020). As AgNPs, por sua vez, têm como alvo principal a membrana citoplasmática (BONDARENKO et al., 2018) que pode ser atingida com maior facilidade, caso a parede celular esteja comprometida.

4.5 DESINFECÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL

Os valores da quantificação de *Escherichia coli* do efluente bruto e tratado com *pellets* de quitosana contendo AgNPs encontram-se na **Tabela 4**.

Tabela 4 – Determinação quantitativa de *Escherichia coli* (UFC mL⁻¹) no efluente industrial bruto e tratado com *pellets* de quitosana contendo AgNPs

	Repetição 1	Repetição 2
Efluente bruto	$8,2 \times 10^2$	$7,6 \times 10^2$
Ciclo 1		
60 min	< L.Q.*	< L.Q.
120 min	< L.Q.	< L.Q.
180 min	< L.Q.	< L.Q.
Ciclo 2		
60 min	$6,7 \times 10^2$	$6,2 \times 10^2$
120 min	$6,5 \times 10^2$	$4,6 \times 10^2$
180 min	$7,0 \times 10^2$	$3,9 \times 10^2$

Fonte: a autora (2020).

*L.Q. = limite de quantificação do método

Como pode ser constatado, após 60 min de tratamento no primeiro ciclo, já não foi possível detectar *Escherichia coli* no efluente industrial tratado. No segundo ciclo, o tratamento mostrou-se menos eficiente, mas ainda foi possível observar a redução na contagem dessa

bactéria em relação ao efluente industrial bruto, de 15% na repetição 1 e 49% na repetição 2, ou seja, uma redução média de 32%.

Alguns autores relataram resultados positivos no tratamento de efluentes industriais com materiais híbridos. O uso de AgNPs na preparação desses híbridos é uma característica comum desses trabalhos. Raota et al. (2019) observaram, por exemplo, uma redução de 47% na contagem de *Escherichia coli* em um efluente industrial após 60 min de tratamento com *pellets* de quitosana contendo AgNPs sintetizadas a partir do extrato do bagaço de uva Bordô. Zarpelon et al. (2016), por sua vez, trataram um efluente industrial com filmes finos de poli(hidroclorato de alilamina) (PAH) e poli(ácido acrílico) (PAA) contendo AgNPs e, após 360 min, observaram uma redução de 90% na contagem de *Escherichia coli*. Os autores ainda fizeram um segundo ciclo de tratamento, onde a redução foi de 93%, devido à maior quantidade de prata lixiviada para o meio. Por fim, Lovatel et al. (2015) utilizaram híbridos de montmorilonita, alginato e AgNPs para tratar um efluente industrial e observaram uma redução de 98,5% de coliformes totais, após 90 min de tratamento.

Esse ensaio evidenciou que os *pellets* de quitosana contendo AgNPs apresentam atividade bactericida e são uma opção viável para a desinfecção de efluentes industriais.

4.5.1 Quantificação de prata no efluente industrial

As concentrações de prata obtidas para o efluente industrial bruto e tratado encontram-se resumidas na **Tabela 5**.

Como pode ser observado, a prata só foi detectada na repetição 2, após 180 min do primeiro ciclo de desinfecção. No segundo ciclo de desinfecção, no qual utilizaram-se os mesmos *pellets*, não houve lixiviação de prata.

Tabela 5 – Determinação quantitativa de prata (mg L^{-1}) no efluente bruto e tratado com *pellets* de quitosana contendo AgNPs por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

	Repetição 1	Repetição 2
Efluente bruto	< L.Q.*	< L.Q.
Ciclo 1		
180 min	< L.Q.	0,0113
Ciclo 2		
180 min	< L.Q.	< L.Q.

Fonte: a autora (2020).

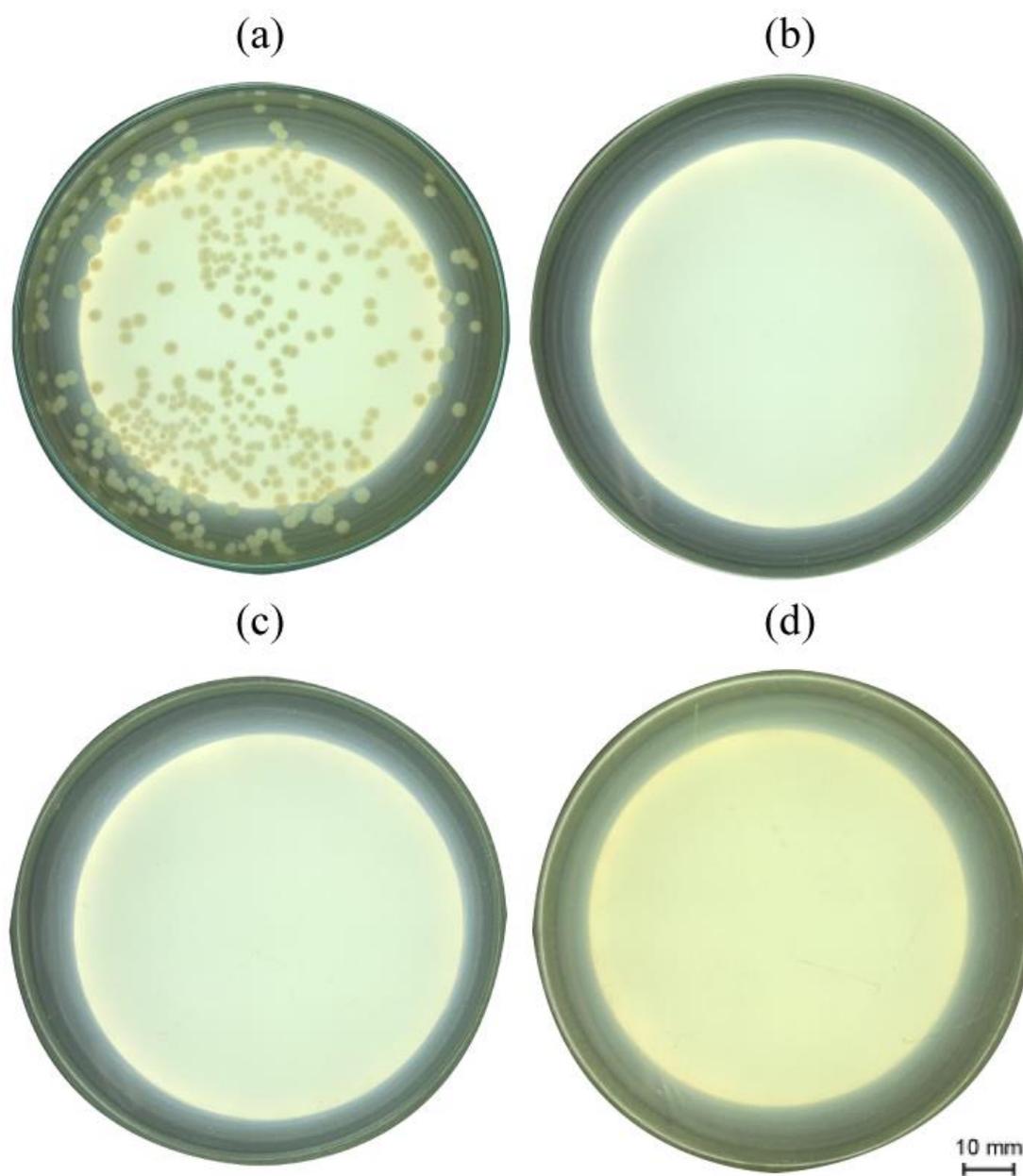
*L.Q. = limite de quantificação do método.

De acordo com as resoluções do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) nº 128/2006 (RIO GRANDE DO SUL, 2006) e do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430/2011 (BRASIL, 2011), efluentes tratados podem ser lançados em corpos d'água superficiais desde que não ultrapassem o limite máximo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de prata, ou seja, a quantidade de prata lixiviada no ensaio é quase 10 vezes inferior à quantidade máxima permitida por lei, o que não indica riscos à saúde humana ou impactos ambientais.

4.6 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE BACTERICIDA DOS *PELLETS* DE QUITOSANA E AGNPS

A **Figura 34** apresenta o resultado do ensaio de avaliação da atividade bactericida dos *pellets* de quitosana contendo AgNPs. Conforme pode ser observado, não houve crescimento de *Escherichia coli* nas placas de Petri onde foi incubada a solução, após a desinfecção com os *pellets* de quitosana contendo AgNPs.

Figura 34 – Avaliação da atividade bactericida dos *pellets* de quitosana contendo AgNPs contra a bactéria *Escherichia coli*



Nota: **(a)** controle; **(b)** tratamento de 60 min; **(c)** tratamento de 120 min; **(d)** tratamento de 180 min.

Fonte: a autora (2020).

Murugesan et al. (2020) avaliaram o desempenho de um reator de descarga de plasma atmosférico para inativar ou destruir bactérias Gram-positivas (*Enterococcus faecalis*) e Gram-negativas (*Escherichia coli*). Os autores realizaram experimentos com 40 mL de suspensões

das bactérias mencionadas acima, com agitação de 250 rpm, aplicando diferentes tensões (2, 4 e 6 kV) e coletaram alíquotas a cada 5 min, até o tempo máximo de 20 min. As alíquotas coletadas foram inoculadas em placas de Petri e incubadas a 37 °C, por 24 h. Após esse período, os autores avaliaram visualmente as placas e observaram que foi possível destruir a bactéria *Enterococcus faecalis* em 10 min, com uma tensão aplicada de 4 kV, enquanto a bactéria *Escherichia coli* foi destruída em 15 min, com uma tensão aplicada de 6 kV.

O resultado obtido nessa etapa do trabalho demonstrou claramente que o tratamento de efluentes industriais com *pellets* de quitosana contendo AgNPs é eficaz e capaz de destruir a bactéria *Escherichia coli* em apenas 1 h.

5 CONCLUSÕES

Esse trabalho evidenciou que é possível recuperar prata metálica de pilhas descartadas com alto teor de pureza e utilizá-la para a produção de nitrato de prata, possibilitando seu uso em aplicações tecnológicas, como a produção de nanopartículas metálicas que apresentam atividade bactericida.

A prata metálica foi obtida por um processo hidrometalúrgico, no qual o resíduo coletado de pilhas foi lixiviado com ácido nítrico 65% sendo, em seguida, recuperada por precipitação. A prata metálica apresentou pureza superior a 99,3%, microestrutura dendrítica e sistema cristalino do tipo cúbico de face centrada.

O nitrato de prata, por sua vez, foi obtido através da cristalização de uma solução produzida pela reação entre a prata metálica recuperada com ácido nítrico 65%. O sal sintetizado apresentou pureza superior a 99,4%, microestrutura sob forma de placas e sistema cristalino do tipo ortorrômbico.

No que se refere às AgNPs, foi possível verificar que a sua síntese sofre influência do pH do meio. Aquelas sintetizadas em pH entre 6,0 e 11,0 apresentaram espectros UV-Vis semelhantes, com maior intensidade. As intensidades dos espectros das soluções em pH < 5,0 foram, por outro lado, bem menores. As AgNPs sintetizadas apresentaram tamanho médio entre 5 e 20 nm, não observando-se λ_{max} característico para a solução de AgNPs sintetizadas em pH 13,0. Nesta solução, observou-se a precipitação de um sólido preto, possivelmente de óxido de prata.

As soluções de AgNPs sintetizadas em diferentes pHs apresentaram diferentes capacidades de inibição de crescimento bacteriano contra a bactéria *Escherichia coli*. As AgNPs sintetizadas em pH 10,0 apresentaram maior capacidade inibitória de crescimento bacteriano contra a bactéria *Escherichia coli*. Nenhuma das soluções de AgNPs apresentou

capacidade de inibição de crescimento bacteriano contra a bactéria *Enterococcus faecalis*.

Os *pellets* de quitosana contendo AgNPs apresentaram bons resultados de inibição de crescimento bacteriano, tanto para *Escherichia coli* quanto para *Enterococcus faecalis*. Foi possível observar igualmente o efeito sinérgico da quitosana e das AgNPs.

O tratamento de um efluente industrial com os *pellets* de quitosana contendo AgNPs mostrou-se eficaz. A bactéria *Escherichia coli* presente no efluente foi totalmente eliminada em apenas 60 min de tratamento. Durante o tratamento do efluente industrial, uma pequena quantidade de prata foi lixiviada, porém em uma concentração bem abaixo do valor máximo permitido por lei para que efluentes sejam lançados em corpos d'água superficiais, não indicando, desta forma, riscos à saúde humana ou impacto ambiental.

A reutilização dos *pellets* de quitosana contendo AgNPs para um segundo ciclo de tratamento de efluente industrial mostrou-se menos eficaz, mas ainda assim foi capaz de reduzir em 32% a contagem da bactéria *Escherichia coli*.

Por fim, o conjunto de dados permitiu concluir que as AgNPs sintetizadas, a partir de prata metálica recuperada de pilhas de Ag-Zn, possuem atividade bactericida e podem ser incorporadas em uma matriz de quitosana para formar um material híbrido para inativar ou destruir bactérias. O tratamento de efluentes com *pellets* de quitosana contendo AgNPs é eficaz e tem capacidade de destruir a bactéria *Escherichia coli* no primeiro ciclo de tratamento, em um curto período, atingindo o objetivo proposto pelo presente trabalho.

REFERÊNCIAS

ABINEE. 2019. Disponível em: < <http://www.abinee.org.br/>>. Acesso em: 10 out. 2019.

AKTAS, S. Silver recovery from spent silver oxide button cells. **Hydrometallurgy**. v. 104, p. 106-111, 2010.

ALI, J. et al. Revisiting the mechanistic pathways for bacterial mediated synthesis of noble metal nanoparticles. **Journal of Microbiological Methods**. v. 159, p. 18-25, 2019.

ALTOMARE, A. et al. QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD. **Journal of Applied Crystallography**. v. 48, p. 598-603, 2015.

AN, J. et al. Preparation and characterization of uniform-sized chitosan/silver microspheres with antibacterial activities. **Materials Science and Engineering C**. v. 36, p. 33-41, 2014.

BAO, Z.; LAN, C. Q. Advances in biosynthesis of noble metal nanoparticles mediated by photosynthetic organisms – A review. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v. 184, p. 1-8, 2019.

BAS, A. D. et al. Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching. **Separation and Purification Technology**. v. 130, p. 151-159, 2014.

BEARDEN, J. A. X-Ray Wavelengths. **Reviews of Modern Physics**. v. 39 (1), p. 78-124, 1967.

BERNARDI, L. T. **Avaliação da atividade bactericida de microesferas de quitosana com nanopartículas de prata para a desinfecção de efluentes industriais**. 2019. 71 f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia química) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2019.

BERTIN, M.; PEROTTONI, C. A. Efeito da Ressonância Plasmônica Sobre o Espectro de Absorção de Nanopartículas Metálicas. **Scientia cum Industria**. v. 8 (1), p. 12-24, 2020.

BEYENE, H. D. et al. Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review. **Sustainable Materials and Technologies**. v. 13, p. 18-23, 2017.

BIAO, L. et al. Synthesis, characterization and antibacterial study on the chitosan-functionalized Ag nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**. v. 76, p. 73-80, 2017.

BONDARENKO, O. M. et al. Bacterial plasma membrane is the main cellular target of silver nanoparticles in *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*. **bioRxiv**. doi: 10.1101/322727.

BRASIL. Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a política nacional de resíduos sólidos; altera a lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. In: SENADO FEDERAL. **Legislação Republicana Brasileira**. Brasília, 2010.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente - Conselho Nacional do Meio Ambiente, **Resolução nº 430, de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes,

complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Diário Oficial da União, 16 maio 2011.

CHAHAR, V. et al. Study of antimicrobial activity of silver nanoparticles synthesized using green and chemical approach. **Colloids and Surfaces A**. v. 554, p. 149-155, 2018.

CRAVEIRO, A. A. e al. **Quitosana: a fibra do futuro**. Fortaleza: PADETEC, 1999.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**. v. 33, p. 399-447, 2007.

DESHMUKH, S. P. et al. Silver nanoparticles as an effective disinfectant: A review. **Materials Science & Engineering C**. v. 97, p. 954-965, 2019.

DOLKER, T.; PANT, D. Metals extraction from waste button cell battery. In: VARJANI, S. et al. **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Resource Recovery from Waste**. 2020, p. 327-339.

DULAR, M. et al. Use of hydrodynamic cavitation in (waste)water treatment. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 29, p. 577-588, 2016.

DURÁN, N. et al. Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**. v. 12 (3), p. 789-799, 2016.

EL-NOUR, K. M. M. A et al. Synthesis and applications of silver nanoparticles. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 3, p. 135-140, 2010.

FAYAZ, A. M. et al. Biogenic synthesis of silver nanoparticles and their synergistic effect with antibiotics: a study against gram-positive and gram-negative bacteria. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**. v. 6, p. 103-109, 2010.

FEYNMAN, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom. An invitation to enter a new field of physics. **Engineering and Science**, California Institute of Technology, 1960. Disponível em: <http://calteches.library.caltech.edu/47/3/ES.23.5.1960.0.pdf>. Acesso em: 22 ago 2020.

GAMIÑO-ARROYO, Z. et al. Silver recovery from spent silver oxide button cell by liquid-liquid extraction. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**. v. 3, p. 148-153, 2015.

GATEMALA, H. et al. High purity silver microcrystals recovered from silver wastes by eco-friendly process using hydrogen peroxide. **Chemosphere**. v. 178, p. 249-258, 2017.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GREEN ELETRON. **Cartilha de orientações técnicas: logística reversa de pilhas e baterias portáteis**. Disponível em:

https://www.greeneletron.org.br/download/cartilha_pilhas_did%c3%81tica_ilustrada.pdf.

Acesso em: 23 set. 2019.

HAJJI, S. et al. Biomedical potential of chitosan-silver nanoparticles with special reference to antioxidant, antibacterial, hemolytic and *in vivo* cutaneous wound healing effects. **BBA – General Subjects**. 2018.

HENGLEIN, A.; GIERSIG, M. Formation of colloidal silver nanoparticles: Capping action of citrate. **J. PHs. Chem. B**. v. 103, p. 9533-9539, 1999.

HTWE, Y. Z. N. et al. Effect of silver nitrate concentration on the production of silver nanoparticles by green method. **Materials Today: Proceedings**. v. 17, p. 568-573, 2019.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. **IEC 60086-1**: Primary batteries – Part 1: General. Geneva, 2015.

JADHAV, U.; HOCHENG, H. Extraction of silver from spent silver oxide-zinc button cells by using *Acidithiobacillus ferrooxidans* culture supernatant. **Journal of Cleaner Production**. v. 44, p. 39-44, 2013.

JAMKHANDE, P. G. et al. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages, disadvantages, and applications. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**. v. 53, p. 1-11, 2019.

JANA, N. R. et al. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. **Chemical Communications**. p. 617-618, 2001.

JODA, N. N.; RASHCHI, F. Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps. **Separation and Purification Technology**. v. 92, p. 36-42, 2012.

JUNG, J. et al. Development of functional antimicrobial papers using chitosan/starch-silver nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 112, p. 530-536, 2018.

KHAN, F. et al. Chitosan and their derivatives: Antibiofilm drugs against pathogenic bacteria. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v. 185, 2020.

KHODASHENAS, B.; GHORBANI, H. Synthesis of silver nanoparticles with different shapes. **Arabian Journal of Chemistry**. 2015.

KOTZ, J. C. et al. **Química Geral e Reações Químicas**, volume 1. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

KOTZ, John C.; TREICHEL JÚNIOR, Paul. **Química & reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, c2002. 2 v.

KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers**. v. 46, p. 1-27, 2000.

KUPPUSAMY, P. et al. Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications – An updated report. **Saudi Pharmaceutical Journal**. v. 24, p. 473-484, 2016.

LIANG, J. et al. The size-controllable preparation of chitosan/silver nanoparticle composite microsphere and its antimicrobial performance. **Carbohydr. Polym.** v. 220, p. 22-29, 2019.

LINDLEY, P. F., WOODWARD, P. An X-ray Investigation of Silver Nitrate: A Unique Metal Nitrate Structure. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**. p. 123-126, 1966.

LIU, J. et al. Methods for separation, identification, characterization and quantification of silver nanoparticles. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 33, p. 95-106, 2012.

LOVATEL, R. H. et al. Disinfection of biologically treated industrial wastewater using montmorillonite/alginate/nanosilver hybrids. **Journal of Water Process Engineering**. v. 7, p. 273-279, 2015.

MCGUIGAN, K. G. et al. Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top. **Journal of Hazardous Materials**. v. 235-236, p. 29-46, 2012.

MOHAGHEGH, S. et al. A comparative study of eco-friendly silver nanoparticles synthesis using *Prunus domestica* plum extract and sodium citrate reducing agents. **Advanced Powder Technology**. v. 31 (3), p. 1169-1180, 2020.

MORSI, R. E. et al. Multifunctional nanocomposites of chitosan, silver nanoparticles, copper nanoparticles and carbon nanotubes for water treatment: Antimicrobial characteristics. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 97, p. 264-269, 2017.

MOSSELHY, D. A. et al. Comparative synthesis and antimicrobial action of silver nanoparticles and silver nitrate. **Journal of Nanoparticle Research**. v. 17 (473), 2015.

MURUGESAN, P. et al. Performance of an atmospheric plasma discharge reactor for inactivation of *Enterococcus faecalis* and *Escherichia coli* in aqueous media. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 8 (4), 2020.

NARAYANAN, K. B.; SAKTHIVEL, N. Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 156, p. 1-13, 2010.

NOROUZI, A. et al. An innovative hydrometallurgical process for the production of silver nanoparticles from spent silver oxide button cells. **Separation and Purification Technology**. v. 248, 2020.

OLIVERA, S. et al. Potential Applications of Cellulose and Chitosan Nanoparticles/composites in Wastewater Treatment: A Review. **Carbohydrate Polymers**. 2016.

ONLIN et al. **Process for recovering silver oxide and metals from spent silver oxide button cells**. U.S. Patent 5,221,325. Depósito: 3 mar. 1992. Concessão: 22 jun. 1993.

ÖZMETIN, C. et al. Kinetic Investigation of Reaction Between Metallic Silver and Nitric Acid Solutions. **Chemical Engineering & Technology**. v. 23 (8), p. 707-711, 2000.

ÖZMETIN, C. et al. Crystallization of silver nitrate from saturated silver nitrate solution in nitric acid. **Indian Journal of Chemical Technology**. v. 8, p. 112-119, 2001.

PICHEL, N. et al. The problem of drinking water access: A review of disinfection

Technologies with an emphasis on solar treatment methods. **Chemosphere**. v. 218, p. 1014-1030, 2018.

PINTO, R. J. B. et al. Antimicrobial Properties and Therapeutic Applications of Silver Nanoparticles and Nanocomposites. In: GRUMEZESCU, A. M. **Antimicrobial Nanoarchitectonics: From Synthesis to Applications**. 2017, p. 223-259.

POTARA, M. et al. Polymer-coated plasmonic nanoparticles for environmental remediation: Synthesis, functionalization and properties. In: HUSSAIN, C.D.; MISHRA, A. K. **New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation**. 2018, p. 361-387.

QIN, Y. et al. Preparation and characterization of antioxidant, antimicrobial and pH-sensitive films based on chitosan, silver nanoparticles and purple corn extract. **Food Hydrocolloids**. v. 96, p. 102-111, 2019.

RANA, A. et al. A comprehensive review on green synthesis of nature-inspired metal nanoparticles: Mechanism, application and toxicity. **Journal of Cleaner Production**. 2020.

RAO, S. M. Metal Recycling. In:_____. **Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes**. v. 7, 2006. p. 167-268.

RAOTA, C. S. et al. Green synthesis of silver nanoparticles using an extract of Ives cultivar (*Vitis labrusca*) pomace: Characterization and application in wastewater disinfection. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 7, p. 1-9, 2019.

RHIM, J. et al. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. v. 54, p. 5814-5822, 2006.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria do Meio Ambiente - Conselho Estadual do Meio Ambiente, **Resolução nº 128, de 2006**. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Diário Oficial da União, 2006.

SADHU, S. D. et al. Major environmental issues and new materials. In: HUSSAIN, C.D.; MISHRA, A. K. **New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation**. 2018, p. 77-97.

SARKAR, R. et al. Aqueous synthesis and bacterial activity of silver nanoparticles against *Pseudomonas putida*. **Materials Today: Proceedings**. v. 11, p. 686-694, 2019.

SATHAIYAN, N. et al. Hydrometallurgical recovery of silver from waste silver oxide button cells. **Journal of Power Sources**. v. 161, p. 1463-1468, 2006.

SCOPUS. 2020. Disponível em: <https://www.scopus.com/>. Acesso em: 05 ago. 2020.

SHAH, A. et al. Chemical synthesis and characterization of chitosan/silver nanocomposites films and their potential antibacterial activity. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 116, p. 520-529, 2018.

SOETAREDJO, F. E. et al. Recent advances in the application of polymer-based nanocomposites for removal of hazardous substances from water and wastewater. In: HUSSAIN, C.D.; MISHRA, A. K. **New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation**. 2018, p. 499-540.

SOUZA, T. A. J. et al. Silver nanoparticles: An integrated view of green synthesis methods, transformation in the environment, and toxicity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 171, p. 691-700, 2019.

SUH, I. et al. High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction. **Journal of Materials Science**. v. 23, p. 757-760, 1988.

SYAFIUDDIN, A. et al. A Review of Silver Nanoparticles: Research Trends, Global Consumption, Synthesis, Properties and Future Challenges. **Journal of the Chinese Chemical Society**. v. 64, p. 732-756, 2017.

TAKENO, Naoto. **Atlas of Eh-pH diagrams**. Japão, 2005.

TAMAYO, L. et al. Polymer Composites with Metal Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications. In: HUSSAIN, C.D.; MISHRA, A. K. **New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation**. 2018, p. 249-286.

THE SILVER INSTITUTE. **World Silver Survey 2019**. The Silver Institute and Thomson Reuters. 2019.

TUNSU, C.; RETEGAN, T. Hydrometallurgical processes for the recovery of metals from WEEE. In: CHAGNES, A. et al. **WEEE Recycling: Research, Development and Policies**. Elsevier, 2016. p. 139-175.

UCANKUS, G. et al. Methods for preparation of nanocomposites in environmental remediation. In: HUSSAIN, C.D.; MISHRA, A. K. **New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation**. 2018, p. 1-28.

VISWANATHAN, Balasubramanian. **Energy sources: fundamentals of chemical conversion processes and applications**. Chennai, India: Elsevier, 2016.

YIN, J. et al. Attachment of silver nanoparticles (AgNPs) onto thin-film composite (TFC) membranes through covalent bonding to reduce membrane biofouling. **Journal of Membrane Science**. v. 441, p. 73-81, 2013.

YUN, J.; LEE, D.G. Silver Nanoparticles: A Novel Antimicrobial Agent. In: GRUMEZESCU, A. M. **Antimicrobial Nanoarchitectonics: From Synthesis to Applications**. p. 139-166, 2017.

ZARPELON, F. et al. Removal of coliform bacteria from industrial wastewaters using polyelectrolytes/silver nanoparticles self-assembled thin films. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 4, p. 137-146, 2016.

ZHANG, L.; XU, Z. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. **J. Clean. Prod.** v. 127, p. 19-36, 2016.