

**RECUPERAÇÃO DA PRATA A PARTIR DE FIXADORES  
EXAURIDOS POR ELETRÓLISE**

**ARILSON PINHEIRO DA SILVA**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO  
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
DEZEMBRO DE 2006**

**RECUPERAÇÃO DA PRATA A PARTIR DE FIXADORES  
EXAURIDOS POR ELETRÓLISE**

**ARILSON PINHEIRO DA SILVA**

“Monografia apresentada  
ao Centro de Ciências e

**Orientador: Prof. Edmilson José Maria**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO  
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ**

**DEZEMBRO DE 2006**

**RECUPERAÇÃO DA PRATA A PARTIR DE FIXADORES  
EXAURIDOS POR ELETRÓLISE**

**ARILSON PINHEIRO DA SILVA**

Monografia apresentada em 11 de Dezembro de 2006, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química pela Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, pela comissão examinadora, formada pelos professores:

Comissão Examinadora:

---

Prof. José Glauco Ribeiro Tostes  
LCQUI-CCT- UENF

---

Prof. Gabriel Henrique da Silva  
LCQUI-CCT- UENF

---

Prof. Edmilson José Maria  
LCQUI-CCT- UENF  
(Orientador)

## AGRADECIMENTOS

- ✓ Agradeço inicialmente a Deus por me dar força para superar todos os obstáculos em minha vida e por tudo que ele tem me proporcionado;
- ✓ A minha família e amigos pelo apoio e incentivo em todos os momentos difíceis;
- ✓ Aos colegas do laboratório pelos conselhos, cooperação e compreensão;
- ✓ Em especial ao professores Alexandre Stumbo, Carlos Roberto Ribeiro Matos, Maria Cristina Canela Gazotti e todos aqueles que de alguma forma colaboraram com a minha formação;
- ✓ E principalmente ao professor Edmilson José Maria, pela sua paciência, amizade, disposição e competência em orientar;
- ✓ Aos professores do LCQUI pelos ensinamentos;
- ✓ Aos professores que fizeram parte da banca;
- ✓ A todos os meus colegas da graduação em especial a Alice, Ana Beatriz, Ana Paula, Andréia, Erica, Fernanda, Juliana, Marlon e Vivian pelo apoio, companheirismo nas horas difíceis e pela demonstração de amizade;
- ✓ À Universidade Estadual do Norte Fluminense, pela concessão da Bolsa de Apoio Acadêmico;
- ✓ Ao Laboratório de Radiologia do Hospital Ferreira Machado que gentilmente nos cedeu as soluções de fixadores radiográficos;
- ✓ Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste trabalho, o meu muito obrigado.

## SUMÁRIO

<i>Lista de abreviaturas e siglas</i> .....	07
<i>Lista de figuras</i> .....	08
<i>Lista de tabelas</i> .....	09
<i>Resumo</i> .....	10
<i>1 Introdução</i> .....	11
<i>2 Revisão de Literatura</i> .....	13
<i>2.1 Etimologia da palavra prata</i> .....	13
<i>2.2 Características físico/químicas da prata</i> .....	13
<i>2.3 Isótopos da prata</i> .....	14
<i>2.4 História da prata</i> .....	15
<i>2.5 Ocorrência e obtenção da prata</i> .....	16
<i>2.6 Aplicações da prata</i> .....	17
<i>2.7 Consumo setorial de prata</i> .....	19
<i>2.8 Ação biológica da prata</i> .....	20
<i>2.9 Método tradicional de revelação de filmes fotográficos e radiográficos e seus efluentes</i> .....	21
<i>2.10 Métodos disponíveis para a recuperação de prata a partir de fixadores</i> .....	23
<i>3 Objetivo</i> .....	25
<i>4 Metodologia</i> .....	25
<i>4.1 Levantamento bibliográfico</i> .....	25
<i>4.2 Visita de campo</i> .....	25
<i>4.3 Obtenção das soluções de fixadores radiográficos e fotográficos</i> .....	25
<i>4.4 Determinação da concentração da prata no fixador</i> .....	26
<i>4.5 Ensaios eletrolíticos</i> .....	26
<i>5 Resultados e Discussão</i> .....	27
<i>5.1 Análise gravimétrica</i> .....	27

5.2 <i>Eletrólise</i> .....	28
6 <i>Parte Experimental</i> .....	33
6.1 <i>Preparo da solução de Na<sub>2</sub>S</i> .....	33
6.2 <i>Análise gravimétrica</i> .....	33
6.3 <i>Eletrólise</i> .....	34
7 <i>Conclusões</i> .....	34
8 <i>Referências Bibliográficas</i> .....	35

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**Ab.** - Abundância

**a.C.** - Antes de Cristo

**Art.** - Artigo

**CCT** - Centro de Ciências Tecnológicas

**CETESB** - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

**CONAMA** - Conselho Nacional do Meio Ambiente

**CRQ** - Caturcho de Recuperação Química

**DQO** - Demanda Química de Oxigênio

**EUA** - Estados Unidos da América

**FEEMA** - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente

**Ind.** - Indústria

**LCQUI** - Laboratório de Ciências Químicas

**Kps** - Produto de Solubilidade

**MA** - *Massa Atômica*

**Mat.** - *Materiais*

**pH** - *Potencial Hidrogênico*

**PM** - *Peso Molecular*

**PP** - *Polipropileno*

**Prof.** - *Professor*

**PVC** - *Policloreto de Vinila*

**Séc.** - *Século*

**Ton.** - *Tonelada*

**VMP's** - *Valores Máximos Permitidos*

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Representação esquemática dos principais métodos para a recuperação de prata a partir de fixadores radiográficos e/ou fotográficos.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2 - Elementos químicos adjacentes a prata na tabela periódica.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 3 - Amostra de prata nativa.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 4 - Artefatos ornamentais de prata do séc. XVIII.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 5 - Medicamento à base de sulfadiazina de prata, utilizado no tratamento de queimaduras.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 6 - Chapa radiográfica revelada.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 7 - Cartucho de recuperação química (C.R.Q.).....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 8 - Foto do experimento tirada no laboratório 20 do anexo do CCT.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 9 - Foto do aparato experimental utilizado na recuperação da prata.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 10 - Depósito eletrolítico obtido com impureza.....</i>	<i>32</i>

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Representação dos isótopos de prata mais estáveis.....</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 2 - Coeficiente médio de prata em alguns produtos.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 3 - Consumo setorial de prata no Brasil e nos EUA em 2005.....</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 4 - Vantagens e desvantagens dos métodos de recuperação de prata a partir de fixadores exauridos.....</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 5 - Massas de Ag<sub>2</sub>S obtidas na análise gravimétrica.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 6 - Resultados obtidos através dos ensaios eletrolíticos.....</i>	<i>31</i>

## RESUMO

Os efluentes oriundos da indústria de materiais fotográficos e radiográficos constituem um recurso valioso para a obtenção de quantidades consideráveis de prata. Estes efluentes não podem ser descartados no meio ambiente sem tratamento prévio, pois estão completamente fora dos padrões estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (Resolução Conama n° 20, de 18 de junho de 1986). Assim sendo, muitas ações tem sido desenvolvidas no sentido de minimizar o impacto gerado pelo descartes de resíduos e efluentes provenientes da referida indústria no meio ambiente. Neste trabalho foram executados ensaios eletrolíticos para recuperar prata a partir de soluções reais coletadas em laboratórios de revelação de filmes radiográficos. Os ensaios comprovaram a eficiência da metodologia adotada, pois foi possível recuperar a prata contida em soluções diluídas ( $\approx 4,0\text{g/L}$ ) de fixadores radiográficos, mediante a passagem de um fluxo de corrente contínua entre um cátodo e um ânodo, que ficaram suspensos sobre a solução por até 6 horas. A prata coletada apresentou, após fusão, 92,8% de pureza e o consumo de energia elétrica foi de 35,2 Kwh/g de prata produzida.

## 1 – INTRODUÇÃO.

A prata é um elemento traço de ocorrência natural, que tem suas maiores aplicações na indústria de materiais fotográficos e radiográficos, na indústria eletroeletrônica, na cunhagem de moedas e na joalheria. A prata é usada, ainda, em soldas, principalmente junto o cobre, zinco e cádmio, na indústria farmacêutica, na fabricação de tanques de evaporação, tubos e serpentinas. Tem largo uso na produção de amálgamas para espelhos. Portanto, o elevado consumo desse metal pela indústria resulta no seu descarte no meio ambiente, o que diretamente representa um risco para os organismos terrestres e aquáticos, devido ao seu reconhecido potencial tóxico<sup>1</sup>.

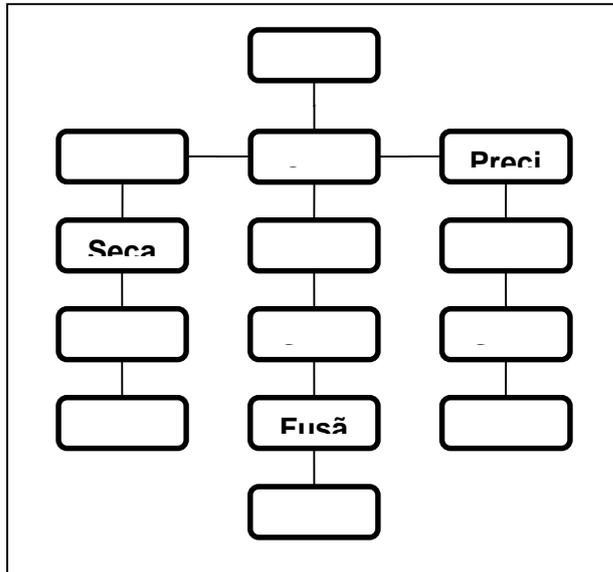
Vários trabalhos encontrados na literatura abordam os problemas ambientais causados pelo despejo de prata em diversas partes do mundo, estes trabalhos relatam a contaminação causada pelo homem em sedimentos, na água e em organismos aquáticos<sup>2-3</sup>.

Além dos já citados danos ambientais causados pelo despejo da prata no meio ambiente, deve-se ainda mencionar que a prata metálica é um recurso natural valioso que é obtido de reservas minerais finitas, assim sendo, apresenta um elevado valor comercial, especialmente quando comparada com outros metais, existindo inclusive entidades que estabelecem normas para a sua utilização<sup>4-5</sup>.

A indústria de materiais fotográficos e radiográficos é responsável pelo consumo de cerca de 50% da prata utilizada para fins industriais no Brasil, com isso, a recuperação da prata contida em seus efluentes tem se tornado uma atividade bastante lucrativa nos últimos anos<sup>6</sup>. A Cetesb (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) estima que aproximadamente 1 tonelada de prata é despejada por mês nos corpos d'água da Região Metropolitana de São Paulo, principalmente por hospitais, gráficas e laboratórios fotográficos. A recuperação desta prata poderia render em torno de R\$ 6 milhões por ano<sup>7</sup>.

Atualmente, os métodos disponíveis para recuperação da prata contida em fixadores exauridos variam notavelmente em custo, grau de experiência necessária para o manejo, magnitude da instalação requerida, dentre outras características que são determinadas pelo tipo de equipamento utilizado por cada método. A eletrólise e a cementação (ou deslocamento metálico) são os métodos mais usados para a recuperação da prata contida nos efluentes gerados durante o processo de revelação de filmes radiográficos e/ou fotográficos. A precipitação química também é bastante utilizada para este fim, mas tem o inconveniente de gera muitos

resíduos químicos<sup>8</sup>. O fluxograma abaixo, nos permite visualizar as principais etapas dos métodos citados anteriormente.



**Figura 1** - Representação esquemática dos principais métodos para a recuperação de prata a partir de fixadores radiográficos e/ou fotográficos.

Pretende-se com este trabalho de interesse ambiental eliminar o descarte inadequado da prata contida nos efluentes oriundos do processo de revelação de filmes fotográficos e/ou radiográficos, reciclando um recurso mineral importante

e de alto valor comercial para referida indústria, além de evitar a contaminação de rios e de outros corpos d’água com este metal.

## 2 - REVISÃO DE LITERATURA.

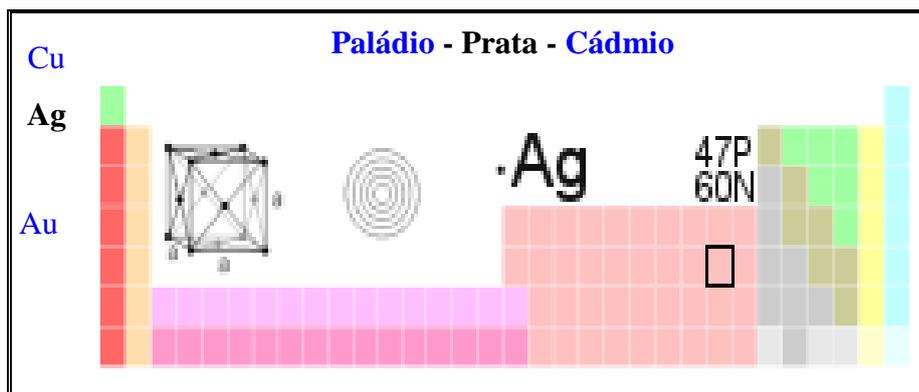
### 2.1 – ETIMOLOGIA DA PALAVRA PRATA.

A palavra prata é uma evolução da palavra latina “plattus”, que originalmente significava "plano" e posteriormente passou a denotar "lâmina metálica". Na Península Ibérica, este termo sofreu uma especialização e passou a designar o metal. Outros exemplos são as palavra “plata” em espanhol e “prata” em galego (idioma usado ao norte de Portugal). Já o símbolo químico Ag, que representa a prata na tabela periódica provém da palavra latina “argentum”, que era o nome do metal nesse idioma<sup>9</sup>.

### 2.2 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO/QUÍMICAS DA PRATA.

A prata é um metal branco e brilhante, que perde o brilho quando exposto ao ozônio (O<sub>3</sub>). É dúctil e maleável, ou seja, de fácil manipulação química e mecânica, o que a torna ideal para produção de fios e chapas metálicas. É o metal que apresenta a melhor condutibilidade

elétrica e calorífica. Contudo, na fabricação de dispositivos condutores a indústria eletroeletrônica dá preferência ao cobre, por ser mais barato. Quando polida, possui excelente capacidade de reflexão, devido a esse fato, foi muito utilizada na produção de espelhos e de outros materiais refletivos<sup>10</sup>. O elemento 47 é um metal de transição pertencente ao grupo 11 da tabela periódica, está entre o cobre (4º período) e o ouro (6º período). Desse modo, suas propriedades físicas e químicas são intermediárias as desses dois metais<sup>11</sup>.



**Figura 2** - Elementos químicos adjacentes a prata na tabela periódica.

A aparência atrativa da prata é a responsável pela sua grande demanda para fins ornamentais. Sua principal desvantagem é a perda gradativa de brilho, principalmente em regiões que possuem indústrias que liberam compostos de enxofre na atmosfera. Estes compostos reagem com a prata formando o sulfeto de prata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), um sólido de cor negra<sup>11</sup>.

A prata é insolúvel em ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido nítrico diluídos, em água e em meio básico, mas dissolve-se facilmente em ácidos mais concentrados como ácido nítrico e ácido sulfúrico quente e em compostos que possuem o íon cianeto ( $\text{CN}^-$ ). Quanto à solubilidade de seus sais, o nitrato de prata é bastante solúvel, ao passo que acetatos, nitritos e sulfatos de prata são pouco solúveis e os halogenetos e sulfetos são praticamente insolúveis. Os complexos de prata, geralmente, são solúveis em meio aquoso, um exemplo é o complexo de tiosulfato de prata  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ , formado durante o processo de revelação de filmes fotográficos<sup>12</sup>.

### 2.3 - ISÓTOPOS DA PRATA.

A prata natural possui dois isótopos estáveis  $^{107}\text{Ag}$  e  $^{109}\text{Ag}$ , sendo o primeiro ligeiramente mas abundante (51,839%) que o segundo. Foram caracterizados vinte e oito radioisótopos dos quais os mais estáveis são a  $^{105}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Ag}$  e  $^{112}\text{Ag}$ , com períodos de semidesintegração de 41,3 dias, 7,45 dias e 3,13 horas, respectivamente. Os demais radioisótopos têm períodos de semidesintegração mas curtos que uma hora, sendo que a meia vida da maioria deles é menor que três minutos. Foram identificados numerosos estados metaestáveis entre os quais os mais estáveis são  $^{108\text{m}}\text{Ag}$  (418 anos),  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  (249,8 dias) e  $^{107\text{m}}\text{Ag}$  (8,28 dias)<sup>9</sup>.

Isótopos	Meia Vida ( $t_{1/2}$ )	Ab. Natural (%)	MA (u)
$^{105}\text{Ag}$	41,3 dias	00,000	104,9065
$^{107}\text{Ag}$	Estável	51,839	106,9051
$^{109}\text{Ag}$	Estável	48,161	108,9048
$^{111}\text{Ag}$	7,45 dias	00,000	110,9053
$^{112}\text{Ag}$	3,13 horas	00,000	111,9070

**Tabela 1** - Representação dos isótopos de prata mais estáveis.

Os isótopos de prata têm massa atômica que variam entre 93,943 u no  $^{94}\text{Ag}$  e 123,299 u no  $^{124}\text{Ag}$ . Os isótopos de prata menos estáveis que o isótopo mais abundante se desintegram, principalmente, pelo modo de captura eletrônica, o que resulta na produção de isótopos de paládio, contudo os isótopos mais pesados que o  $^{107}\text{Ag}$  se desintegram mediante a emissão de partículas betas, dando origem a isótopos de cádmio<sup>9</sup>.

## 2.4 - HISTÓRIA DA PRATA.

Certos resquícios minerais encontrados em antigas minas na Ásia Menor e em algumas ilhas do Mar Egeu, indicam que o homem já sabia como separar a prata de seus minérios há mais de 5000 anos<sup>13</sup>. A referência mais antiga que se conhece do elemento é o Velho Testamento, no qual a prata é citada numa passagem envolvendo Abraão, que presume-se ter vivido entre os anos de 2160 e 1985 a.C., nela fala-se de "um homem muito rico, cheio de ouro e prata"<sup>11</sup>.

Tal qual o ouro, a prata era considerada por algumas civilizações antigas como um metal sagrado e por conseguinte, de uso extremamente restrito. Era também usada no pagamento de dívidas, na decoração pessoal ou na ornamentação de locais religiosos e na confecção de utensílios domésticos para as casas das classes mais abastadas<sup>13</sup>. No período de 1780 a 1580 a.C., a prata possuía o dobro do valor do ouro. Tornou-se muito abundante entre 1530 e 1350 a.C., e acabou desvalorizando-se em relação ao ouro<sup>11</sup>.

Na Europa medieval, os alquimistas consideravam o ouro como o metal perfeito, atribuindo-lhe o símbolo de um círculo, enquanto a prata era tida como o metal mais próximo do ouro em termos de perfeição, sendo representada por eles com o símbolo de um semi-círculo. Este símbolo sugeria a perfeição matemática pela metade e a suposta ligação da prata com a lua<sup>11</sup>.

Imersas reservas de prata foram descobertas após chegada dos conquistadores espanhóis ao “Novo Mundo”, no séc. XVI. Durante a colonização espanhola foram abertas grandes minas de prata no México, Bolívia e Peru, sendo que a primeira delas foi aberta na Bolívia na região de Potosí. A exploração dessas minas quadruplicou a produção mundial de prata. De 1500 à 1800, México, Bolívia e Peru responderam por 85% da prata produzida e comercializada no mundo, o restante da produção deste período foi obtido em grande parte pela Prússia (atual Alemanha), Hungria, Chile e Rússia<sup>14</sup>.

A partir de meados do séc. XIX, o mundo experimentou uma explosão tecnológica em diversos setores. No setor de mineração ocorreu o desenvolvimento e o aprimoramento das técnicas de extração e exploração de minérios, o que se refletiu diretamente no aumento da produção mundial de prata e na descoberta de novas reservas deste metal. Desse modo, vários países aumentaram sua produção a partir deste período, em especial os Estados Unidos que descobriram grandes reservas de minérios de prata nos estados de Nevada e Novo México, se estabelecendo como um grande produtor mundial de prata<sup>14</sup>.

## **2.5 - OCORRÊNCIA E OBTENÇÃO DA PRATA.**



**Figura 3** - Amostra de prata nativa.

Apenas uma pequena quantidade de prata é encontrada no estado nativo, geralmente em rochas cristalinas metamórficas. O metal ocorre principalmente sob a forma do minério argentita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), que normalmente é encontrado associado a outros sulfetos como os de cobre, chumbo, zinco, níquel e estanho<sup>13</sup>. Outros minérios de prata importantes são a cerargirita ( $\text{AgCl}$ ), a proustite ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ), a pirargirite ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ), a stefanite ( $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ ) e a polibasita ( $(\text{Ag,Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ ). Dentre os minérios encontrados, os minérios de chumbo são os que contém o maior teor de prata e os de zinco o menor<sup>11</sup>. Portanto, a maior parte da prata produzida no mundo é obtida como subproduto do processo de extração de outros metais, contudo ainda existem algumas minas que se ocupam exclusivamente da exploração deste metal, como a mina de kongsberg na Noruega<sup>13</sup>. As principais áreas de mineração de prata do mundo se encontram no Peru, México, Estados Unidos, Canadá, Austrália e Rússia<sup>14</sup>.

Hoje em dia, os métodos mais utilizados para se obter a prata a partir de seus minérios são a amalgamação, cianetação e como subproduto da metalurgia de outros metais, como o cobre ou chumbo. A amalgamação consiste basicamente, na pulverização da prata nativa ou de seus minérios, a esta mistura acrescenta-se cloreto de sódio e calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). Em seguida, a mistura é dissolvida em mercúrio, o que resulta na formação de uma amalgama. Depois esta amalgama é lavada e o mercúrio é eliminado por destilação, restando a prata metálica no fundo do recipiente. Já na cianetação o minério de prata após ser pulverizado e aquecido com cloreto de sódio, é dissolvido com uma solução de cianeto de sódio, resultando na formação de um complexo hidrossolúvel. Posteriormente, o filtrado é tratado com alumínio ou zinco metálicos, sendo a prata precipitada na forma metálica. Durante os processos de purificação de metais

como o chumbo e o cobre são gerados resíduos que contém prata, ouro e outros metais. A prata obtida por este processo é quase sempre impura, com um teor de 1 a 2% de outros metais. No entanto, é possível obter prata de extrema pureza por meio de copelações sucessivas, por eletrólise ou em laboratório<sup>10</sup>. Para a obtenção em laboratório, a prata impura é dissolvida com ácido nítrico concentrado, a solução obtida é tratada com ácido clorídrico concentrado, o que provoca a precipitação da prata como cloreto de prata. Em seguida, o cloreto de prata é fundido com carbonato de sódio e o produto resultante da fusão é dissolvido em água, sendo a prata depositada no estado metálico<sup>10</sup>.

## 2.6 - APLICAÇÕES DA PRATA.

A invenção da fotografia no início do séc. XIX, só foi possível através do uso do nitrato de prata, o mais importante composto químico da prata, utilizado em grande escala pela indústria de materiais fotográficos, onde é necessária na produção das emulsões fotossensíveis que recobre filmes e papéis fotográficos. O nitrato de prata pode ser produzido com elevado grau de pureza, servindo como matéria-prima para obtenção dos demais compostos de prata. Este sal foi bastante utilizado na fabricação de espelhos e de outras superfícies refletoras, mas recentemente, vem sendo substituídos por compostos de alumínio, que são mais baratos e abundantes<sup>6</sup>. Na indústria farmacêutica o nitrato de prata é empregado como matéria-prima na produção de diversos medicamentos, devido suas propriedades anti-sépticas e germicidas<sup>13</sup>.



**Figura 4** - Artefatos ornamentais de prata produzidos no séc. XVIII.

Um das aplicações mais antigas da prata é na produção de artefatos ornamentais e de utensílios domésticos de luxo, como jóias, objetos de decoração, louças, talheres e cinzeiros, dentre outros. Na produção de jóias e de objetos decorativos, em que a aparência é um fator determinante, geralmente são empregadas ligas em que a prata é o elemento majoritário<sup>13</sup>. A liga de prata mais importante é constituída de prata e cobre, com 92,5% de prata e 7,5% de cobre, esta liga foi bastante utilizada na produção de moedas. Atualmente, a liga Ag/Cu vem sendo substituída em diversas partes do mundo por outra liga, menos dispendiosa, a liga de Cu/Ni. Existem outras ligas de prata que são empregadas na fabricação de radiadores para indústria automobilística (Ag/Sn) e na produção de instrumentos musicais (Ag/Zn)<sup>13</sup>. Na tabela abaixo, podemos averiguar a porcentagem de prata em alguns produtos importantes para indústria.

<b>Produtos</b>	<b>Porcentagem (%)</b>
Barras, fios e chapas de prata	100
Prata coloidal	67
Cloreto de prata (AgCl)	60
Nitrato de prata (AgNO <sub>3</sub> )	60
Partilhas para contatos elétricos	55
Artigos de bijuteria e joalheria	40
Prata em bruto	35

**Tabela 2** - Coeficiente médio de prata em alguns produtos.

## **2.7 - CONSUMO SETORIAL DE PRATA.**

No Brasil, a maior parte da prata é consumida pela indústria de material fotográfico (34%) e radiográfico (16%). Esses setores foram responsáveis por 50% da demanda nacional no ano de 2005. A prata também é bastante utilizada pela indústria química, que foi responsável por 15% do consumo doméstico no período considerado. A prata ainda é usada na confecção de materiais odontológicos e pela indústria eletroeletrônica, estes setores responderam respectivamente por 5% e 10% do consumo de prata em 2005. Os outros 20% destinaram-se a aplicações diversas, como por exemplo: espelhação de vidros, revestimento de materiais, joalheria, etc... Já os Estados Unidos, maior consumidor mundial cujo a estrutura de consumo setorial é representativa dos países de economia desenvolvida do Ocidente, a maior parte da prata também foi consumida pela indústria de materiais fotográficos e radiográficos, no período

considerado. Esse setor respondeu por 55% do consumo americano, em 2005. A indústria eletroeletrônica, foi o segundo setor em importância, participou com 25%, o setor de pratarias/joalheria fechou o ano com 6%, o de soldas e ligas com 4%, ficando os 10% restantes distribuídos pelos demais setores<sup>6</sup>. Na tabela 3, podemos comparar o consumo setorial de prata nos dois países.

<b>Setores Industriais</b>	<b>Brasil (%)</b>	<b>EUA (%)</b>
<b>Ind. Fotográfica</b>	34	28
<b>Ind. Radiográfica</b>	16	27
<b>Ind. Química</b>	15	5
<b>Ind. Eletroeletrônica</b>	10	25
<b>Mat. Odontológico</b>	5	5
<b>Outros</b>	20	10

**Tabela 3** - Consumo setorial de prata no Brasil e EUA em 2005.

A produção brasileira de prata é insignificante, cerca de 10 toneladas por ano, conseqüentemente o Brasil é obrigado a importar grandes quantidades de prata para suprir a sua demanda interna, que é de aproximadamente 300 toneladas por ano. O metal é importado de diversos países sob a forma de produtos semimanufaturados, manufaturados e de compostos químicos<sup>15</sup>.

## **2.8 - AÇÃO BIOLÓGICA DA PRATA.**

Desde a época de Hipócrates, que é considerado o pai da medicina moderna, se conhece os efeitos anti-séptico e germicida da prata. Nos dias atuais, a indústria farmacêutica utiliza compostos de prata na elaboração de diversos medicamentos que são comercializados para uma infinidade de males. Contudo, a ação anti-séptica e germicida da prata se deve a liberação do íon prata em solução, por sais solúveis como o nitrato de prata<sup>9</sup>. Estudos recentes demonstraram que o íon prata interage com o grupo tiol de enzimas e de outras proteínas que se encontram na membrana celular e no citoplasma, promovendo a sua precipitação por desnaturação, afeta o funcionamento da cadeia transportadora de elétrons e inibe a divisão celular. E ainda, há fortes indícios de que o íon prata seja capaz de interagir com os ácidos nucléicos, principalmente com as bases. No entanto, esta suspeita ainda não foi devidamente comprovada. O íon prata possui

um largo espectro de ação contra fungos e bactérias, incluindo algumas bactérias muito populares no meio hospitalar como a *Estafilococcus aureus* resistentes à meticilina, a *Enterococcus* resistentes à vancomicina e a *Pseudomonas Aeruginosa*<sup>16</sup>.



**Figura 5** - Medicamento à base de sulfadiazina de prata, utilizado no tratamento queimaduras.

A prata não é considerada muito tóxica para o nosso organismo, no entanto, a maior parte dos seus sais são venenosos e alguns são cancerígenos. Os compostos de prata quando ingeridos são absorvidos pelo sistema circulatório e se depositam em diversos tecidos do corpo, podendo provocar uma enfermidade denominada argirismo, que provoca manchas cinzas ou castanhas na pele e nas mucosas. O argirismo não é prejudicial a saúde, pois na maioria dos casos diagnosticados ele acaba regredindo espontaneamente<sup>9</sup>. Já o grau de periculosidade dos sais de prata varia de acordo com o contra-íon ligado a prata. Como exemplo podemos citar o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_2$ ), a absorção deste sal pela pele pode levar ao desenvolvimento de uma doença conhecida como metahemoglobinemia, neste estado clínico ocorre uma conversão excessiva da hemoglobina em metahemoglobina, que é incapaz de ligar-se ao oxigênio. A metahemoglobina é formada quando o ferro do grupo heme é oxidado do estado ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para o estado férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ )<sup>17</sup>.

Alguns compostos de prata são amplamente utilizados na área da saúde, sendo que o nitrato de prata e a sulfadiazina de prata são os mais usados. Usam-se soluções de nitrato de prata no tratamento de irritações das membranas mucosas da boca e garganta e na limpeza dos olhos de recém nascidos, logo após o parto, pois é comprovadamente eficiente no combate a

bactéria gonococos. Já a sulfadiazina de prata é empregada na prevenção e no tratamento de infecções em pacientes com queimaduras de II e III grau<sup>16</sup>.

## **2.9 - MÉTODO TRADICIONAL DE REVELAÇÃO DE FILMES FOTOGRÁFICOS E RADIOGRÁFICOS E SEUS EFLUENTES.**



**Figura 6** - Chapa radiográfica revelada.

Os filmes fotográficos e as chapas radiográficas são constituídos, em geral, por uma base de plástico (celulose ou poliéster), revestida por uma emulsão gelatinosa contendo haletos de prata, geralmente sais de brometo, cloreto, iodeto, ou uma combinação destes. A exposição desta emulsão à radiação provoca uma reação fotoquímica, formando o que é conhecido como imagem latente. O processo tradicional de revelação envolve quatro etapas: a revelação da imagem latente (processo em que ocorre a redução dos íons de prata a prata metálica), a fixação (remoção do halogeneto de prata não afetado pela exposição), a lavagem, e por fim, a secagem<sup>18</sup>.

Na etapa de fixação, a prata que não reagiu, durante a formação da imagem latente, é carregada pela solução fixadora, sob a forma de íons complexos com tiosulfato, formando uma solução rica em prata. Na solução fixadora também estão presente tiosulfato de sódio, sulfito de sódio e isotiazolonas, que são grandes consumidores de oxigênio, sendo o tiosulfato o composto mais nocivo de todos, tendo em vista suas propriedades químicas e sua alta concentração no fixador. Ele é o responsável pela alta DQO (Demanda Química de Oxigênio), da ordem de 55 g O<sub>2</sub>/L, o que excede em 280 vezes o limite estabelecido pela legislação em

vigor. O íon tiosulfato, também atua como complexante de outros metais, como cobre, zinco, cádmio, cromo e mercúrio<sup>19</sup>.

Na etapa de lavagem, que ocorre após as etapas de revelação e de fixação, são gerados efluentes que contêm todos os componentes presentes no revelador e no fixador, além de alguns produtos que são formados ao longo do processo. Em geral, estes efluentes possuem hidroquinona, quinona, metol, tiosulfato de sódio, sulfito de sódio, isotiazolonas, enxofre elementar, ácido acético, acetato de sódio, ácido bórico e outros, além de prata sob forma de íons complexos com tiosulfato. Algumas destas substâncias são comprovadamente cancerígenas e mutagênicas, como é o caso do metol, da hidroquinona e da quinona<sup>19</sup>.

Os efluentes gerados durante o processo de revelação não podem ser descartados no meio ambiente, pois não satisfazem aos padrões para lançamento de efluentes estabelecidos por órgãos reguladores, como a CETESB e a FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente). No caso do Estado de São Paulo, por exemplo, o despejo do revelador e do fixador usados devem estar em conformidade com o Art. 19-A (Lei 997 de 31 de maio de 1976) que fixa os V.M.P.'s (Valores Máximos Permitidos) para diversas substâncias. Qualquer efluente líquido que tenha uma concentração acima dos V.M.P.'s é considerado ilegal e passível de infração, multa e/ou condenação de acordo com as penas previstas em lei<sup>20</sup>. Apesar de ser clara a legislação quanto à consequência da infração, os efluentes gerados durante o processo de revelação ainda continuam sendo despejados no meio ambiente sem o devido tratamento<sup>20</sup>.

## **2.10 - MÉTODOS DISPONÍVEIS PARA A RECUPERAÇÃO DE PRATA A PARTIR DE FIXADORES.**

Existem vários métodos para recuperação da prata oriunda dos processos fotossensíveis, porém, devido a fatores econômicos, os mais empregados atualmente são: o eletrolítico, a cementação (ou deslocamento metálico) e a precipitação química. Adicionalmente, também podem ser empregadas tecnologias complementares a estes métodos, como a troca iônica e a osmose reversa, para o tratamento de soluções fixadoras mais diluídas ou soluções resultantes do processo de lavagem<sup>8</sup>.

O processo de recuperação de prata mais utilizado se baseia na eletrólise, nele a prata é extraída a partir de soluções fixadoras exauridas através da passagem de um fluxo de corrente contínua entre um cátodo (pólo negativo) e um ânodo (pólo positivo), que se encontram suspensos na solução. A prata metálica se deposita diretamente sobre o cátodo metálico, em

geral, constituído de aço inox, sendo removida deste em intervalos regulares. Durante o processo a corrente elétrica tem que ser monitorada para minimizar a formação de sulfeto de prata no cátodo, pois a co-deposição deste sal diminui a pureza do produto obtido<sup>21</sup>.



**Figura 7** - Cartucho de Recuperação Química (C.R.Q.).

Já a cementação tem como base conceitual a redução da prata de sua forma complexada com tiosulfato a prata metálica, empregando em geral sistemas que utilizam cartuchos de PVC (Policloreto de Vinila) ou PP (Polipropileno) preenchidos com ferro metálico sob a forma de lã de aço. Durante o processo, a solução fixadora deve permanecer em contato com lã de aço por um tempo relativamente longo para que a redução da prata ocorra satisfatoriamente<sup>5</sup>. Um único cartucho pode recuperar até 90% da prata disponível, se forem empregados dois ou mais cartuchos o índice de recuperação fica em torno de 99%. Além disso, o uso de cartuchos em série também previne que ocorra o entupimento dos canais, o que pode provocar a interrupção do processo. Soluções com pH entre 4,5 e 6,5 estão dentro da melhor faixa de atuação desse método. Em virtude da presença de ferro, o produto obtido precisa ser beneficiado (fundido), a fim de produzir prata com elevado grau de pureza<sup>8</sup>.

Existem diversos compostos que possibilitam a precipitação química da prata a partir de soluções fixadoras exauridas. O método mais comum emprega como agente precipitante da prata solução saturada de sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) em excesso. A baixa solubilidade do sulfeto de prata favorece a sua precipitação, permanecendo em solução outras impurezas. Esta metodologia restringiu-se a soluções com pH na faixa alcalina (7,0-8,5). O precipitado obtido

(Ag<sub>2</sub>S) precisa passar uma etapa de calcinação, a fim de eliminar sob forma de um gás tóxico (SO<sub>2</sub>) o enxofre presente e produzir prata metálica<sup>21</sup>.

MÉTODO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
<b>Eletrólise</b>	-Econômico em grande escala -Fixador reutilizável -Recuperação acima de 95% -Produto de alta pureza	-Investimento inicial elevado -Tempo execução prolongado
<b>Cementação</b>	-Econômico e simples -Fácil manipulação -Recuperação acima de 95%	-Fixador não regenerado -Produto obtido contém impureza e precisa ser beneficiado. -Tempo execução prolongado
<b>Precipitação Química</b>	-100% de recuperação -Econômico e simples	-Fixador não regenerado -Produto obtido contém impurezas - Filtração e sedimentação difíceis -Não adequado a grande escala

**Tabela 4** - Vantagens e desvantagens dos métodos de recuperação de prata a partir de fixadores exauridos.

### 3 - OBJETIVO.

Este trabalho teve como objetivo principal a recuperação da prata contida nos efluentes gerados durante o processo de revelação de filmes radiográficos e/ou fotográficos através de deposição eletroquímica sob a forma de prata metálica, evitando que este importante recurso mineral seja descartado no meio ambiente, o que também minimiza os possíveis impactos ambientais negativos.

### 4 - METODOLOGIA.

A metodologia empregada neste projeto se dividiu em cinco etapas:

#### **4.1 - LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.**

O levantamento bibliográfico foi realizado através de pesquisa bibliográfica em periódicos encontrados em bibliotecas especializadas, bem como através de sites disponíveis na internet.

#### **4.2 - VISITA DE CAMPO.**

Foram realizadas duas visitas a uma das filiais de uma conceituada rede de lojas (Foto Art) que atua no ramo fotográfico na cidade de Campos dos Goytacazes-RJ. A loja visitada possui uma unidade de tratamento de efluentes que utiliza o método eletrolítico para recuperar a prata contida em soluções fixadoras exauridas. Assim, obtemos algumas informações sobre o funcionamento do método eletrolítico, que foram de grande importância para o desenvolvimento deste trabalho.

#### **4.3 - OBTENÇÃO DAS SOLUÇÕES DE FIXADORES RADIOGRÁFICOS.**

As soluções utilizadas neste trabalho foram gentilmente cedidas pelo Laboratório de Radiologia do Hospital Ferreira Machado, antes da sua destinação a uma unidade de tratamento ou de recuperação industrial. Estas foram coletadas e armazenadas em galões de PVC, enquanto que a faixa de pH variava entre 4,5 - 5,5.

#### **4.4 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PRATA NO FIXADOR.**

A determinação da prata contida em fixadores radiográficos e/ou fotográficos exauridos pode ser feita usando-se a análise gravimétrica, um método analítico absoluto, em que os resultados apresentam erros inferiores a 1%, razão pela qual este método foi o escolhido para este projeto. Os ensaios foram realizados em triplicata e à temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) nos laboratórios do LCQUI/UENF (Laboratório de Ciências Químicas da UENF), com alíquotas de 25 mL da solução de fixador e com solução saturada de sulfeto de sódio (10 g/L). Desse modo, pode-se dosar o teor de prata no fixador com grande precisão.

#### **4.5 - ENSAIOS DE ELETROLÍTICOS.**



**Figura 8** - Foto do experimento tirada no laboratório 20 do anexo do CCT.

Os ensaios eletrolíticos foram realizados à temperatura ambiente ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) em escala laboratorial, usando um aparato experimental constituído de um suporte metálico, um agitador magnético, uma célula eletrolítica de vidro, dois eletrodos, um par de conectores de cobre, um multímetro digital e uma garra metálica. A célula eletrolítica empregada possui um volume útil de 600 mL, esta pode ser substituída por outra de maior ou menor capacidade de armazenagem sem afetar eficiência da eletrólise. Como eletrodos foram utilizados uma barra cilíndrica de aço inox 316 (o cátodo) com as seguintes dimensões: 15 cm de altura x 1,5 cm de diâmetro, sendo que a parte em contato com a solução foi prensada na ponta para evitar perda de material durante a coleta e uma barra retangular de grafite (o ânodo), este obtido a partir de sucata automotiva, com as medidas que se segue: 2,5 cm de comprimento x 4,5 cm de altura x 1,5 cm de largura. Estes eletrodos foram conectados a fonte alimentadora por dois fios de cobre revestidos com plásticos, o vermelho era conectado ao pólo positivo e o preto ao pólo negativo. A fonte empregada pode fornecer até 3,5 A de corrente e uma tensão máxima de 30 V. O volume de fixador tratado por ensaio foi de 500 mL, sendo promovidos alguns ajustes na intensidade da corrente elétrica durante a execução dos mesmos. O material assim obtido foi calcinado num forno tipo mufla a  $1100^\circ\text{C}$  por 25 minutos, sendo as impurezas presentes na prata eliminadas na atmosfera.

## **5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.**

## 5.1 - ANÁLISE GRAVIMÉTRICA.

Na gravimetria utiliza-se de uma sequência de operações com o objetivo de se determinar a quantidade de um constituinte em uma amostra por pesagem direta deste elemento puro ou de seu derivado de composição conhecida e bem definida. Como normalmente as soluções fixadoras, além da prata, contêm elevados teores de tiosulfato em meio levemente ácido (pH entre 4,5 e 5,5), a primeira etapa da análise foi a retirada da prata deste meio fortemente redutor, por precipitação da prata sob a forma de sulfeto, o que foi conseguido adicionando-se solução saturada de Na<sub>2</sub>S (10 g/L) em excesso às amostras analisadas, formando-se um sólido insolúvel, o sulfeto de prata (Ag<sub>2</sub>S). A reação 1 representa o processo de maneira simplificada.



Durante a adição do reagente precipitante (Na<sub>2</sub>S), a amostra foi mantida sob agitação magnética vigorosa para que a reação de interesse ocorresse o mais rápido possível. Ao fim desta adição, a suspensão formada permaneceu em repouso por alguns minutos, logo após, adicionou-se a mesma algumas gotas da solução saturada de Na<sub>2</sub>S para verificar se a precipitação da prata havia sido completa. A baixa solubilidade do Ag<sub>2</sub>S ( $K_{ps} = 1,6 \cdot 10^{-49}$ ) favorece a precipitação desse composto, permanecendo na fração sobrenadante outras impurezas como os íons tiosulfato e sulfito.

Na etapa seguinte, a suspensão foi submetida a um processo de digestão, no qual a mistura foi mantida em repouso por aproximadamente 40 minutos, esta etapa teve por finalidade a formação de cristais maiores e mais perfeitos, o que facilita a separação dos mesmos durante a filtragem. Após a digestão, realizou-se a separação quantitativa do precipitado (Ag<sub>2</sub>S) do sobrenadante empregando-se uma centrifuga laboratorial comum. Em seguida, procedeu-se a separação e a lavagem da fase sólida, utilizando-se sistema de trompa de vácuo e água destilada. Desse modo, foram efetuadas lavagens sucessivas no precipitado, com a finalidade de remover qualquer traço de impureza, sendo os resíduos líquidos recolhidos e acondicionados num recipiente adequado (descarte de inorgânicos). Por fim, a secagem do produto foi realizada em estufa a 125°C por três horas e a pesagem foi feita com o auxílio de uma balança de analítica. A separação do precipitado também pode ser realizada após um repouso de 24 horas,

procedendo-se na seqüência a separação da fase líquida, secagem e pesagem. Os dados obtidos pela análise gravimétrica encontram-se na tabela 5.

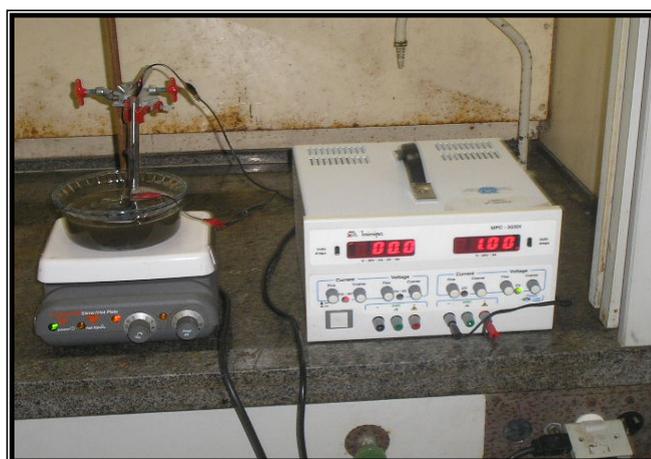
Amostras	Massa de Ag <sub>2</sub> S
Amostra 1	0,1254 g
Amostra 2	0,1180 g
Amostra 3	0,1198 9
Média das massas de Ag <sub>2</sub> S	0,1210 g

**Tabela 5** - Massas de Ag<sub>2</sub>S obtidas na análise gravimétrica.

A partir dos dados coletados a concentração de prata no fixador foi determinada pela média da soma das massas de Ag<sub>2</sub>S obtidas e pelas relações estequiométricas estabelecidas através da reação 1. Após efetuados os cálculos necessários, a concentração de prata na solução analisada foi determinada como sendo 4,214 g/L ou 0,0391 mol/L.

## 5.2 – ELETRÓLISE.

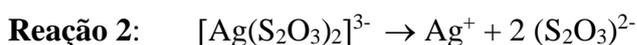
Os ensaios eletrolíticos foram realizados à temperatura ambiente ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ), usando um aparato experimental constituído por uma célula de vidro com 600 mL de volume útil, um par de eletrodos, um multímetro digital, além de um par de conectores de cobre, um suporte metálico e uma garra, como mostrado abaixo na figura 9.



**Figura 9** - Foto do aparato experimental utilizado na recuperação da prata.

Antes de iniciarmos o experimento propriamente dito, foram efetuados alguns testes exploratórios. Estes, tiveram por finalidade avaliar de forma qualitativa o desempenho do sistema montado para a recuperação eletrolítica da prata a partir de fixadores radiográficos e/ou fotográficos. Os testes eletrolíticos, em número de cinco, foram realizados em uma célula de polipropileno com capacidade para 400 mL, contudo o volume de fixador tratador por ensaio foi de 300 mL, o que perfaz o total de 1,5 litro. Inicialmente, a solução fixadora foi homogeneizada usando-se um agitador magnético, este procedimento facilita a chegada dos íons prata a superfície catódica para posterior redução a prata metálica. Neste estudo, foram empregados dois eletrodos, um constituído de aço inox tipo 303 (cátodo) e outro de grafite (ânodo), ambos conectados a um multímetro digital. Os experimentos duraram em torno de 4 horas. Os depósitos obtidos apresentaram coloração escura, devido à co-deposição do sulfeto de prata no cátodo.

Durante o processo de eletrólítico, a prata é removida da solução fixadora pela passagem de um fluxo de corrente contínua entre o cátodo e o ânodo que se encontram suspensos sobre a solução. No fixador exaurido, como já mencionado anteriormente, os íons prata se encontram sob a forma de um complexo solúvel, e somente uma pequena quantidade dos mesmos apresenta-se livres, resultante de uma pequena dissociação sofrida pelo complexo, reação 2. Estes íons depositam-se no eletrodo de carga negativa (o cátodo), conforme a reação 3.



Já as reações que ocorrem no ânodo, o eletrodo de grafite, resultam na redução das concentrações de sulfito e tiosulfato na solução fixadora, como mostrado nas reações 4 e 5.



Existem inúmeros fatores que afetam a eficiência da recuperação eletrolítica, dentre os quais, podemos citar a intensidade da corrente eletrolítica, o tempo de execução, a concentração de sulfito e a agitação da solução, assim sendo, alguns cuidados devem ser

tomados durante a execução para garantir a eficiência do método. Deve-se manter uma corrente eletrolítica adequada para que a prata passe da solução para o cátodo. O controle da intensidade da corrente ao longo do processo minimiza a co-deposição de sulfeto de prata no cátodo. Deve-se também, permitir que a solução tratada permaneça em contato com sistema eletrolítico por um tempo relativamente longo, para que a redução da prata na superfície catódica ocorra de modo satisfatório. Além disso, para cada grama de prata extraída da solução fixadora, consome-se um grama de sulfito. Portanto, é necessário controlar o nível de sulfito na solução antes do início da eletrólise. Para o tratamento de pequenos volumes de fixador, normalmente, adiciona-se uma pequena quantidade de sulfito de potássio ao fixador, o que acaba facilitando o manejo do sistema. Por fim, a agitação inadequada da solução dificulta a chegada dos íons prata à superfície catódica, o que também acaba facilitando a formação de sulfeto de prata. Desse modo, a agitação da solução torna-se um parâmetro de importância fundamental, pois promove a homogeneização da solução, tornando os íons prata disponíveis para deposição no cátodo.

Os ensaios eletrolíticos foram efetuados em escala laboratorial, em uma célula de vidro Pyrex<sup>®</sup> com volume útil de 600 mL, usando fixador de concentração inicial em prata de 4,214 g/L (0,0391 mol/L), determinada por meio de ensaio gravimétrico. Foram utilizados dois eletrodos, um de aço inox 316 e outro de grafite, sendo que a distância média entre eles, na célula eletrolítica, foi de 7 cm. O volume de fixador utilizado por ensaio foi de 500 mL, como foram realizados seis ensaios, o volume total de fixador tratado nesta etapa foi de 3,0 L. A agitação da solução foi promovida por uma pequena barra magnética. A fonte de corrente contínua empregada pode fornecer até 3,5 A e a tensão máxima é de 30 V. O tempo gasto na execução de cada um dos experimentos foi de 6 horas, sendo efetuado alguns ajustes na intensidade da corrente entre 3,1 A e 1,0 A. Esta variação de 68% no valor da intensidade da corrente foi acompanhada por uma variação de cerca de 58% (10,7 V até 4,5 V) na tensão dos terminais da célula, de acordo com o multímetro digital. Os depósitos obtidos, nestas condições, apresentaram um aspecto mais claro e homogêneo no início dos ensaios, escurecendo com o decorrer dos mesmos, sendo que a coloração final variou de marron escuro a negro, devido à presença de sulfeto de prata. A eficiência de deposição no cátodo variou de 83,63% a 94,10%, sendo que a média foi de 89,83%. Já o consumo total de energia elétrica foi de 398,83 kWh, calculado pela soma dos consumos de cada etapa. A fórmula abaixo foi utilizada para o cálculo.

$$C = V \times A \times 0,66 \times h / 1000$$

Onde:

C = consumo energético em kwh

V = Tensão em volts

A = corrente em ampére

h = tempo em hora

Fator de potência = 0,66

Os resultados obtidos nesta etapa estão resumidos abaixo, na tabela 6.

Amostra	Massa (g)	Volume (L)	Rendimento (%)	Energia (kwh)
1	1,762	0,5	83,63	63,83
2	1,872	0,5	88,85	65,53
3	1,912	0,5	90,74	69,76
4	1,858	0,5	88,18	63,45
5	1,981	0,5	94,10	68,66
6	1,956	0,5	92,83	67,60
Total	11,341	3,0	89,83	398,83

**Tabela 6** - Resultados obtidos através dos ensaios eletrolíticos.

As impurezas observadas no depósito eletrolítico, como citado anteriormente, são provenientes da formação de sulfeto de prata. Este sal, deposita-se em maior quantidade quando a intensidade da corrente elétrica torna-se elevada. Esta elevação é caracterizada pela geração de uma polarização catódica, que é intensa o suficiente para atingir o potencial de redução do tiosulfato a sulfeto. É necessário ressaltar, ainda, que existe uma correlação entre a concentração de prata na solução e a intensidade da corrente elétrica empregada durante a recuperação eletrolítica. Portanto, quanto menor for a concentração prata na solução, menor deverá ser a intensidade da corrente elétrica utilizada durante o processo, de forma a minimizar a formação de sulfeto de prata na superfície catódica. Desse modo, foram efetuadas três mudanças na intensidade da corrente elétrica, realizadas durante cada um dos ensaios (3,1 A, 2,4 A, 1,7 A, 1,0 A, com variação de  $\pm 0,2$  A), ambas em intervalos regulares de 1,5 hora.



**Figura 10** - Depósito eletrolítico obtido com impureza.

Para a colheita dos depósitos eletrolíticos de prata, utilizou-se uma espátula de aço inox para efetuar a raspagem do cátodo, após a secagem do mesmo em estufa (120°C por 2 horas). Os depósitos eletrolíticos foram pesados individualmente e acondicionados num mesmo recipiente. Este material precisa ser calcinado, a fim de ser obter um produto mais puro, ou seja, sem a presença de enxofre em sua composição. Assim sendo, procedeu-se a lavagem com água destilada em excesso e filtragem da prata impura em funil de Buchner e Kitassato. Esta após secagem em estufa a  $\pm 120^\circ\text{C}$  por 3 horas, foi pesado e calcinada num forno de resistência, do tipo mufla a  $1100^\circ\text{C}$  de temperatura. A rampa de temperatura utilizada foi de  $10^\circ\text{C}$  por minuto, deste modo, o forno levou cerca de 2 horas para atingir a temperatura pretendida, na qual permaneceu por 25 minutos, logo após, entrou em processo de resfriamento. Durante o aquecimento o enxofre, principal impureza, é expelido sob a forma de um gás tóxico, o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ). A temperatura de liberação do enxofre situa-se em torno dos  $500^\circ\text{C}$ , segundo a literatura consultada. A prata obtida a partir da calcinação apresentou elevado grau de pureza, perfazendo aproximadamente 93% da amostra calcinada.

## **6 - PARTE EXPERIMENTAL.**

### **6.1 - PREPARO DA SOLUÇÃO SATURADA DE $\text{Na}_2\text{S}$ .**

Coletou-se alguns cristais de  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{PM} = 240,20 \text{ g/mol}$ ), com auxílio de uma pinça de aço inox, a seguir, procedeu-se a lavagem dos mesmos com água destilada em excesso,

secando-os em estufa a 125°C, por cerca de 2 horas. Logo após, pesou-se 2,531 g do Na<sub>2</sub>S anidro obtido. Em seguida, transferiu-se amostra para um balão volumétrico de 250 mL, dissolvendo-a com um pequeno volume de água destilada. Por fim, elevou-se o volume até a marca do menisco e agitou-se a solução formada por alguns instantes. Nestas condições o Na<sub>2</sub>S é tomado como padrão primário.

## **6.2 - ANÁLISE GRAVIMÉTRICA.**

Com o auxílio de uma pipeta volumétrica de 25 mL, transferiu-se uma alíquota de 25 mL da solução de fixador, filtrada anteriormente, para um béquer de 50 mL mantido sob agitação constante. A seguir, adicionou-se lentamente o agente precipitante, solução saturada de Na<sub>2</sub>S (10 g/L), sendo a prata precipitada sob a forma de sulfeto. Logo após, manteve-se a suspensão em repouso por cerca de 40 minutos. Ao término deste período, centrifugou-se a suspensão por cerca de 10 minutos. Em seguida, procedeu-se a separação e a lavagem da fase sólida (Ag<sub>2</sub>S), utilizando-se um sistema de trompa de vácuo e água destilada em excesso. Recolheu-se o produto, secando-o em estufa a 125°C, por cerca de 3 horas. Por fim, pesou-se o sólido obtido com o auxílio de uma balança de precisão analítica. Calculando-se, a partir daí, a concentração de prata na amostra. Este procedimento foi realizado em regime de triplicata.

## **6.3 – ELETRÓLISE.**

Adicionou-se a célula eletrolítica 500 mL da solução fixadora e uma pequena quantidade de sulfato de potássio ( $\pm 1,0$  g). Agitou-se a solução com o auxílio de um agitador magnético e de uma pequena barra magnética. A seguir, conectou-se os pólos positivo, fio vermelho, da fonte no ânodo e o negativo, fio preto, no cátodo. Em seguida, ajustou-se a corrente para aproximadamente 3,1 A. Ao longo das 6 horas de ensaio, efetuou-se três mudanças na intensidade da corrente (3,1 A, 2,4 A, 1,7 A, 1,0 A, com variação de  $\pm 0,2$  A). No término do ensaio, raspou-se o depósito formado no cátodo com uma espátula, após secagem do mesmo em estufa, 120°C por  $\pm 2$  horas. Logo após, efetuou-se a lavagem da amostra com água destilada em excesso, seguida de filtragem a vácuo e secagem em estufa a 120°C por aproximadamente 3 horas. Pesou-se a amostra numa balança de precisão analítica, submetendo-a a um processo de fusão, utilizando-se um cadinho de alumina, numa mufla a 1100°C de temperatura.

## 7 - CONCLUSÕES.

Os resultados experimentais demonstraram que foi possível recuperar cerca de 90% da prata contida na solução de fixador radiográfico exaurida (4,214 g/L), com aproximadamente 93% de pureza, mediante a passagem de um fluxo de corrente contínua pela mesma submetida a agitação constante.

O processo descrito produz em média 3,5 g de prata por litro de fixador tratado. Esta quantidade varia muito em função da concentração de prata no fixador e dos cuidados que devem ser tomados ao longo das diferentes etapas do processo.

Este experimento pode ser desenvolvido com diferentes graus de sofisticação em função dos objetivos e das condições de trabalho disponíveis, assim o fator de escala não tem influência na eficiência do método.

A obtenção de depósitos de prata mais puro caracterizou a necessidade de um controle da intensidade da corrente em função da concentração de prata na solução.

## 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. BENDASSOLLI, J. A.; TAVARES, G. A.; Ignoto, R. F.; ROSSETI, A. L. R. M.; Procedimentos para Recuperação de Ag de Resíduos Líquidos e Sólidos; Quím. Nova, 2003, 26, 578-581.
2. WEN, L. S.; SANTOSCHI, P. H.; Gill, G. A.; PATERNOSTRO, C. L.; LEHMAN, R. D.; Environ. Sci. Technol. 1997, 31, 723.
3. YAMAZAKI, M.; TANIZAKI, Y.; SHIMOKAWA, T.; Environ. Pollut. 1996, 94, 83.
4. SKINNER, B. J.; Recursos Minerais da Terra, Edgard Blucher: São Paulo, 1970.
5. RIBEIRO, V. M.; *Avaliação Preliminar da Recuperação de Prata de Fixadores Fotográficos e Radiográficos por Cementação*, XII Jornada de Iniciação Científica – CETEM. Disponível em: <[http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie\\_anais\\_XIII\\_jic\\_2005/Vanessa%20Monteiro%20Ribeiro.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XIII_jic_2005/Vanessa%20Monteiro%20Ribeiro.pdf)>, acesso em: 17 jun. 2006.
6. FITERMAN, I. R.; Balanço Mineral Brasileiro, DNPM, Brasília, 2001.
7. Reciclagem de Resíduos.

Disponível em: <[http://www.cietec.org.br/imagens/infos\\_down/informativo3ano2.pdf](http://www.cietec.org.br/imagens/infos_down/informativo3ano2.pdf)>, acesso em: 15 jun. 2006.

8. Fotografía y Medio Ambiente.

Disponível em: <[http://www.sapiensman.com/recupero\\_de\\_plata/index.htm](http://www.sapiensman.com/recupero_de_plata/index.htm)>, acesso em: 15 jun. 2006.

9. Wikipedia, La Enciclopedia Libre.

Disponível em <<http://es.wikipedia.org/wiki/Plata>>, acesso em: 12 agost. 2006.

10. Classificação Periódica dos Elementos.

Disponível em: <<http://www.tabelaperiodica.hpg.ig.com.br>>, acesso em: 15 jun. 2006.

11. Tabela Periódica.

Disponível em: <<http://www.christus.com.br/infochristus/tabperiodica/elementos/prata/prata.htm>>, acesso em 15 jun. 2006.

12. VOGEL, A. I.; Química Analítica Qualitativa, Ed. Mestre Jou, São Paulo, 1981, pg. 227-227.

13. Prata.

Disponível em: <<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e04710.html>>, acesso em 5 jul. 2006.

14. Silver Facts: History of Silver.

Disponível em: <<http://www.silverinstitute.org/facts/history.php>>, acesso em 15 jun. 2006.

15. RIBEIRO, J. A. S.; Prata, Brasília, 2005.

Disponível em: <[www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2005/Prata%202005rev.doc](http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2005/Prata%202005rev.doc)>, acesso em 12 agost. 2006.

16. ELIAS, C.; Prata, Lisboa, 2005

Disponível em: <<http://www.gaif.net/artigos/PrataArtRevAbril.pdf>>, acesso em: 15 jun. 2006.

17. Metahemoglobinemia.

Disponível em: <[http://www.intox.org/databank/documents/treat/treatp/trt42\\_p.htm](http://www.intox.org/databank/documents/treat/treatp/trt42_p.htm)>, acesso em: 20 jun. 2006.

18. KUYA, M. K.; Recuperação de Prata de Radiografias: Uma Experiência Usando Recursos Caseiros; Quim. Nova, 1993, 16, 475.

19. Fernandes, G. S.; Azevedo, A. C. P.; Carvalho, A. C. P.; Pinto, M. L. C.; Análise e Gerenciamento de Efluentes de Serviços de Radiologia, Rio de Janeiro, 2004.

Disponível em: <[www.scielo.br/pdf/rb/v38n5/a09v38n5.pdf](http://www.scielo.br/pdf/rb/v38n5/a09v38n5.pdf)>, acesso em: 20 jul. 2006.

20. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Decreto nº 8.468, de 08 de setembro de 1976.

Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamento/legislacao/estadual/decretos/1976\\_Dec\\_Est\\_8468.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamento/legislacao/estadual/decretos/1976_Dec_Est_8468.pdf)>, acesso em: 12 agosto. 2006.

21. SOBRAL, L. G. S.; GRANATO, M.; Recuperação de Prata de Fixadores Fotográficos, Série Tecnologia Mineral, DNPM, Brasília, 1984.