

# **AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA RECUPERAÇÃO DE PRATA DE FIXADORES FOTOGRÁFICOS E RADIOGRÁFICOS POR CEMENTAÇÃO**

**Vanessa Monteiro Ribeiro**

Bolsista de Iniciação Científica, Química Industrial, UFF

**Ronaldo Luis dos Santos**

Orientador, Eng<sup>o</sup> Químico, M. Sc.

**Luis Gonzaga dos Santos Sobral**

Co-orientador, Eng<sup>o</sup>. Químico, PhD.

## **Resumo**

Os efluentes da indústria de fotoprocessamento contêm prata que pode ser recuperada mediante a adoção de algumas operações unitárias simples. Em função de recentes exigências legais, associadas aquelas já existentes e regidas pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (Resolução CONAMA n<sup>o</sup>20, de 18 de junho de 1986) muitas ações tem sido desenvolvidas no sentido de minimizar a disposição de resíduos e/ou efluentes oriundos da indústria de fotoprocessamento. Foram executados ensaios de cementação, usando sucata de ferro e de cobre como promotores dos deslocamentos da prata contida em soluções reais, coletadas em laboratório de revelação de filmes fotográficos e radiográficos. Foi avaliada a influência do tempo de contato do substrato metálico na prata recuperada. Os resultados mostraram que foi possível recuperar prata de soluções diluídas (3g/L) de fixadores radiográficos e fotográficos, mediante a recirculação contínua da solução, por até 5 horas, com recuperações variando entre cerca de 84% e 90%, usando, respectivamente ferro e cobre.

## **1. Introdução**

Existem muitas razões para o interesse de recuperar prata de soluções efluentes da indústria de fotoprocessamento. A prata metálica é obtida de reservas minerais que são finitas, apresenta um relativo alto valor de mercado, quando comparada a muitos outros metais, além do que a sua disposição em efluentes para o meio ambiente está bem estabelecida (limite de descarte em efluentes de 0,1mg/L, CETESB). As indústrias de fotoprocessamento usam compostos de prata como sendo os produtos fotossensíveis básicos que constituem a quase totalidade dos filmes e papéis fotográficos. Durante o processo de revelação desses materiais a prata é removida dos filmes e/ou papéis, sendo carregada para a solução fixadora, na forma de um complexo estável e solúvel de tiosulfato de prata. Dentre as várias técnicas usadas, destacam-se as que tem como base a eletrólise, as de deslocamento metálico (cementação), bem como algumas que empregam precipitação química. Adicionalmente, podem ser usadas tecnologias complementares, de troca iônica, para tratar soluções resultantes de processos da água de lavagem e/ou de soluções mais diluídas de fixadores. Essas tecnologias de polimento são recomendadas quando as restrições de descarte são mais exigentes ou, ainda, quando estão aliadas a uma tolerância maior no que toca aos custos operacionais e de capital (Eastman Kodak Company, 2000).

O processo de recuperação de prata mais empregado nas operações de grande escala se baseia na eletrólise das soluções de fixador, permitindo a recuperação direta da prata sobre um catodo metálico, em geral, de aço

inox. O processo exige que se faça um controle gradual da corrente elétrica aplicado ao processo, para minimizar a formação de sulfeto de prata no catodo. É usual, ainda, adicionar alguns produtos químicos, os quais funcionam como aditivos, de modo a evitar a co-deposição de sulfeto de prata no catodo. É reconhecido que quando conduzido adequadamente esse processo, dele poderá resultar uma recuperação de prata superior a 95% (Environmental Protection Agency, 1991). Os processos industriais de cementação tem como base conceitual a de redução de prata da sua forma complexa de tiosulfato até a prata metálica, empregando, em geral, sistemas que usam cartuchos preenchidos com ferro metálico, sob a forma de lâ de aço. Nesse processo a solução deverá ter um tempo de contato relativamente longo com a lâ de aço para que a redução ocorra satisfatoriamente, além do que deverão ser tomadas medidas preventivas para que não ocorram entupimentos, causando a interrupção do processo. (Eastman Kodak Company, 2000).

## **2. Objetivo**

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar, preliminarmente, a possibilidade de uso de sucatas metálicas para a recuperação de prata de soluções de fixadores fotográficos e/ou radiográficos, privilegiando o uso de sistemas de mais baixos custos de capital.

## **3. Materiais e métodos experimentais**

### **3.1. Soluções de fixadores radiográficos e/ou fotográficos**

As soluções usadas nesse estudo são representativas de soluções de fixadores radiográficos e/ou fotográficos, as quais foram obtidas, diretamente, de instalações de processamento, antes de sua coleta e/ou destinação a unidades de tratamento e recuperação industrial. A faixa de pH variava entre 7,0 - 7,5, enquanto que a concentração de prata nunca foi superior a 4,0 g/L.

### **3.2. Análises químicas e instrumentais**

O controle analítico de prata e dos metais em solução foi feito nos laboratórios da COAM/CETEM, utilizando filtrar a solução antes da determinação das suas concentrações, usando a técnica de espectrografia de absorção atômica (EAA). As análises instrumentais semiquantitativas da composição/qualidade foram realizadas pelo SECT/COAM/CETEM, empregando a técnica de difração de raios X (DRX).

### **3.3. Ensaio de cementação**

Os ensaios de cementação foram realizados à temperatura ambiente ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ), em regime de batelada, usando um aparato experimental constituído de um tanque contenedor de solução e de um reator de formato cilíndrico-sextavado. O tanque com dimensões de 285 x 405 x 245 mm (comp. x alt. x larg.) foi construído em acrílico. O reator foi construído com chapa de polipropileno (PP). As suas dimensões internas correspondem a 160 mm de diâmetro, com placas laterais, contendo furos de diâmetro de 5 mm e comprimento de 140 mm. O reator, que funciona na horizontal, teve o seu eixo central vazado ( $\phi$  12,5 mm) para permitir a adaptação de uma tubulação que favoreceu a recirculação da solução (no máximo 12 litros por minuto). A recirculação da solução foi provida

por bomba resistente a ácidos/álcalis, mediante a adaptação de uma válvula e de um sistema controlado de captação/filtração em linha. O recalque da solução foi efetuado, através do eixo central, diretamente para o interior do reator, ao qual foi provido de um sistema de rotação controlado (até 30 rpm). O reator foi alimentado com uma carga constante de 1,0 kg de sucata (cobre ou ferro), sendo provido, pois, de uma tampa para carregamento e descarregamento do sistema, bem como de uma luva para adaptação de tubulação para retorno da solução para o interior do reator. A alimentação do reator com sucata e o ajuste de sua velocidade de rotação, foram efetuados fora do tanque contentor, sendo o conjunto de rotação-reator basculado para o seu interior, após o que era iniciado o regime de circulação. Ao final dos ensaios a solução foi decantada por 10 minutos, sendo, em seguida, drenada e submetida a sucção/filtração, enquanto que o resíduo foi lavado em água quente, filtrado e encaminhado para as análises química e/ou instrumental.

#### 4. Resultados e discussão

##### 4.1. Ensaios com solução fixadora radiográfica

Os resultados das análises de prata e dos metais em solução, ao longo das 5 horas de ensaios mostraram um perfil de comportamento muito semelhante em termos do declínio da concentração de prata, mostrando uma queda acentuada de cerca de 70%, nas duas primeiras horas da reação, independentemente do metal empregado para a reação de deslocamento, seja para ferro, ou cobre.

As Figuras 1A e 1B ilustram esse fato, bem como por outro lado, mostram um comportamento muito diferenciado para os metais promotores do deslocamento, no caso ferro e cobre.

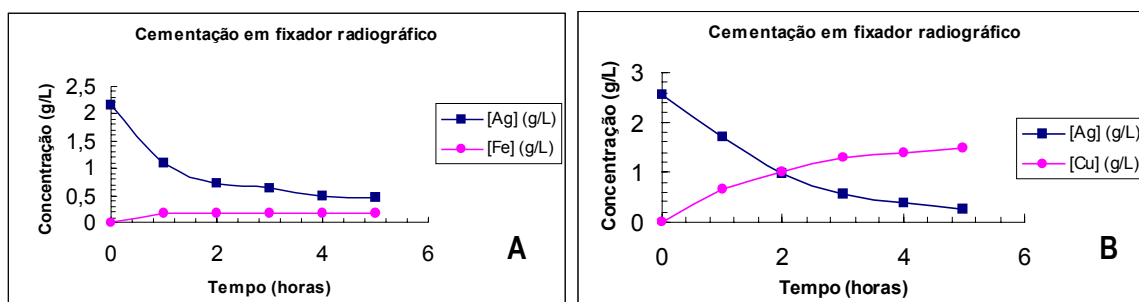


Figura 1. Variação da concentração de prata com tempo de reação. 1A - Fe; 1B- Cu.

$$1A: y = 0,1118x^2 - 0,85521x + 2,035; R^2 = 0,9552 \quad (1)$$

$$1B: y = 0,1043x^2 - 0,9749x + 2,5529; R^2 = 0,998 \quad (2)$$

É reconhecido pela literatura que as soluções fixadoras radiográficas e fotográficas têm características muito semelhantes, incluindo-se nela as condições de pH, bem como no que toca a composição química. As equações (1) e (2) são as funções polinomiais, que exprimem a variação da concentração de prata com o tempo, as quais demonstram a ocorrência de, pelo menos, dois fenômenos controladores para o processo.

A Figura 2 ilustra, a seguir, o perfil de variação de pH durante a reação de deslocamento, usando ferro como metal de deslocamento, nos ensaios com soluções de fixadores radiográficos.

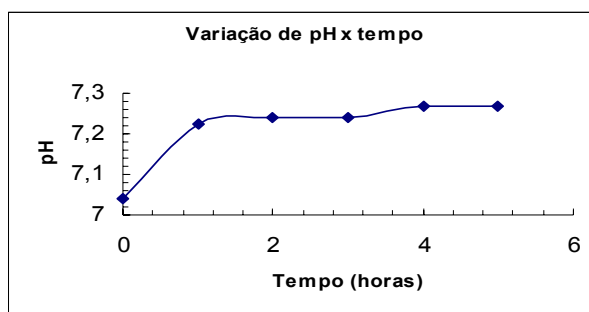


Figura 2. Variação do pH com tempo de reação. Tempo: 5h. Temperatura (  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  )

Observando as Figuras 1A e 1B, bem como a Figura 2, e ainda, considerando as reações características do processo de cementação, conforme a seguir:  $2Ag(S_2O_3)_2^{-3} + Fe^0 \Rightarrow 2Ag^0 + Fe^{+2} + 4S_2O_3^{-2}$  (3) e  $2Ag(S_2O_3)_2^{-3} + Cu^0 \Rightarrow 2Ag^0 + Cu^{+2} + 4S_2O_3^{-2}$  (4) pode-se prever que, muito provavelmente, a dissolução de ferro tenha sido praticamente interrompida, quando comparada com a de cobre, em função da formação de espécies de oxi-hidróxido de ferro de valência (+3), como um resultado da oxidação das espécies inicialmente formadas de valência menor (+2).

Os cements obtidos com diferentes metais deverão apresentar composições distintas, sendo admissível prever que aqueles oriundos do processo em que se usou cobre sejam mais puros do que aqueles em que se usou o ferro como metal de deslocamento.

#### 4.2- Ensaios com solução fixadora fotográfica

As Figuras 3A e 3B ilustram os resultados dos ensaios com os mesmos metais de deslocamento, embora, usando soluções mais diluídas (em pelo menos 20%) do que as de radiografia, em termos de concentração de prata.

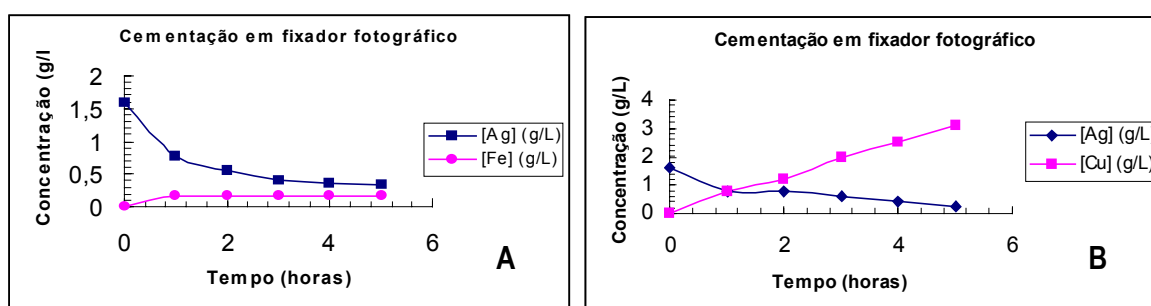


Figura 3. Variação da concentração de prata com tempo de reação. 3A - Fe; 3B - Cu.

$$3A: y=0,0845x^2-0,642x+1,4985;R^2=0,9503 \quad (5)$$

$$3B: y=1.10^{-5}x^2-0,0076x+1,5881;R^2=0,9954 \quad (6)$$

Das Figuras 3A e 3B, acima, é possível observar um comportamento análogo ao do caso anterior (fixadores radiográficos) para as curvas de redução da prata, bem como para as de oxidação/solubilização dos metais de deslocamento. As equações (5) e (6) expressam a dependência da concentração de prata com o tempo, considerando soluções mais diluídas, em termos de prata. As reações resultantes quer para o ferro, quer para o

cobre mostraram que houve queda na recuperação total de prata nas primeiras duas horas do processo. A recuperação média naquela primeira condição foi da ordem de 70%, enquanto que nesse caso, usando soluções mais diluídas, a recuperação média ficou entorno de 63%, representando, pois, um decréscimo da ordem de 10% em relação à condição anterior.

Os efeitos de interrupção de dissolução de ferro por conta da elevação do pH, tal como verificado anteriormente, se repetiram nesses ensaios, induzindo a buscar a confirmação da premissa da formação de subprodutos de reação envolvendo ferro, usando outras técnicas analíticas e/ou instrumentais.

#### 4.3. Difração de raio-X

As Figuras 4A e 4B mostram os espectros de difração de raios-x para os diferentes cimentos, quando se usou ferro e cobre, respectivamente como metais de deslocamento.

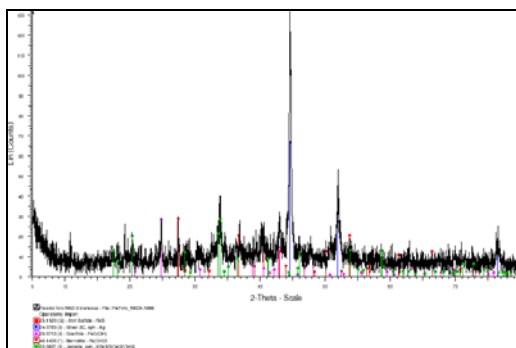


Figura 4A. Difratograma de raio - X : Fe

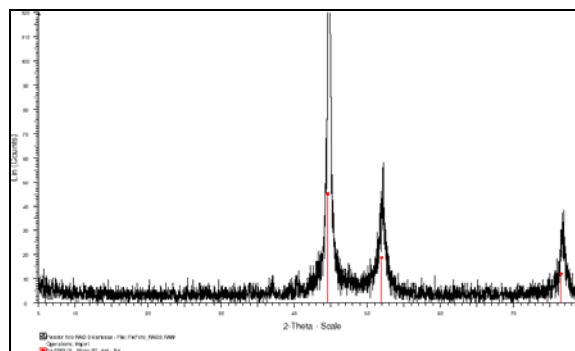


Figura 4B. Difratograma de raio - X : Cu

Observando o espectro da Figura 4A verifica-se que a premissa de formação das espécies de oxi-hidróxidos de ferro se confirmou. O espectro mostra ter havido a formação de subprodutos, tais como; sulfeto de ferro ( $\text{FeS}$ ), goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), bernalita ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) e, ainda, a de uma substância insolúvel resultante das reações químicas que ocorrem na solução, com uma formulação típica das jarositas ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ). Essa substância deve ter sido formada mais tardiamente que os demais subprodutos, a medida que o tempo de reação se prolongou, haja visto as baixas intensidades anotadas, em relação aos demais subprodutos. Contrariamente ao que foi observado no espectro anterior, a Figura 4B mostra um espectro identificando unicamente prata, como sendo resultante do processo de cementação, no qual se usou cobre como metal de deslocamento.

#### 4.4. Perfil da conversão de prata solúvel a prata metálica por cementação

A partir dos resultados obtidos com as soluções de fixadores radiográficos foi construído um gráfico, Figura 5, relacionando a dependência entre conversão de prata solúvel a elementar e o tempo, conforme mostrado a seguir.

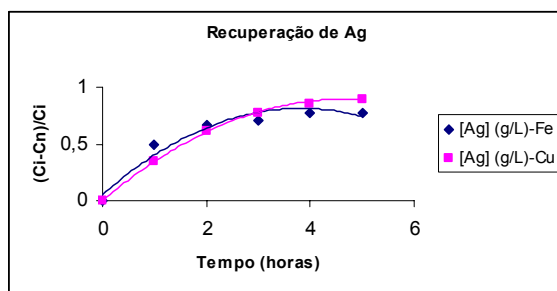


Figura 5. Conversão de prata solúvel a metálica por cementação. Tempo: 5h. Temperatura (  $25 \pm 2$  °C).

$$\text{Fe: } y = -0,0518x^2 + 0,3955x + 0,0593; R^2 = 0,9574 \quad (7)$$

$$\text{Cu: } y = -0,0411x^2 + 0,3831x + 0,0021; R^2 = 0,9989 \quad (8)$$

As equações (7) e (8) mostram que a conversão de prata por cementação, usando ferro ou cobre, é fortemente favorecida para mais curtos intervalos de tempo, diminuindo, significativamente, a partir de duas horas de reação. Da figura acima, bem como das equações que descrevem o processo, se observa que o aumento do tempo de contato para intervalos acima de 3 horas, praticamente, não trouxe vantagem significativa para o aumento da recuperação da prata em uma única etapa.

## 5. Conclusões:

Os resultados obtidos nos permitem concluir ainda que preliminarmente, haja visto que o estudo ainda não foi finalizado que:

- Foi possível usar sucata de ferro e cobre para recuperar cerca de 84 a 90% de prata contida nas soluções de fixadores fotográficos e/ou radiográficos diluídos ( conc. máx. 2,6 g/L), mediante a recirculação da solução e agitação contínua dos substratos metálicos.
- Os resultados analíticos mostraram que a despeito da maior recuperação final obtida com sucata de cobre a reação com sucata de ferro deve ser privilegiada na busca da otimização, quer pelo melhor controle de pH, quer pela otimização do tempo de contato da solução com o substrato metálico.
- Não há diferenças significativas, no que diz respeito a cinética de reação, entre usar ferro ou cobre como metais de deslocamento, em especial para processos que não ultrapassam duas horas de reação, considerando a manutenção das condições hidrodinâmicas de recirculação.
- Os produtos resultantes da cementação com cobre foram de pureza superior àqueles obtidos com ferro, como conseqüência da inexistência de reações paralelas do íon cúprico e da sua maior estabilidade em relação ao íon ferroso, o qual se oxida para íon férrico ao longo do processo.
- Em função das restrições ambientais, recomenda-se privilegiar a escolha do ferro como metal de deslocamento em detrimento ao cobre por sua menor toxicidade, bem como em relação aos demais metais capazes de catalisar essa reação, a saber: zinco e alumínio.

## 6. Sugestões para a continuidade do estudo

- 1) Otimização da quantidade de sucata de ferro/ volume unitário de solução.
- 2) Otimização do tempo da reação.
- 3) Otimização da etapa do processo de polimento do efluente resultante da cementação.
- 4) Otimização das condições de transporte hidrodinâmico.

### **Agradecimentos**

Ao PIBIC/ CETEM pelo suporte financeiro. A COAM e SECT/CETEM pelas análises químicas e instrumentais. Um outro agradecimento especial a técnica química Vanessa de Almeida Rocha pelo trabalho de identificação por DRX. Aos colegas de laboratório da CPMA/CETEM, da área de manutenção e da oficina, aos orientadores Ronaldo Santos e Luis Sobral pela ajuda e colaboração desse trabalho, bem como as amigas Renata Lima e Sabrina Dias.

### **7. Referências Bibliográficas**

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução RDC nº 33, de 25 de fevereiro de 2003**. Disponível em: < <http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 5 agost. 2004.
- BENDASSOLLI, J. A.; TAVARES, G. A.; IGNOTO, R. F.; ROSSETI, A. L. R. M. Procedimentos para recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos. **Química Nova**, v.26, p.578-581, 2003.
- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº20, de 18 de junho de 1986**.
- EASTMAN KODAK COMPANY. **Chemical Recovery Produces**. Processing KODAK Motion Picture Films, Module 5, 2000. Disponível em: < <http://www.kodak.com/go/motion>>. Acesso em: 5 agost. 2004.
- ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. **Guides to Pollution Prevention: The Photoprocessing Industry**. EPA/625/7-91/012. Whashington, DC., 1991.
- FITERMAN, I. R. Balanço Mineral Brasileiro. 2001. 20p. Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília ( Brasil).
- LEITE, E. Novos princípios ativos para o processo radioquímico. SP. São Paulo, 1996. Disponível em: < <http://www.focusfoto.com.br/> > Acesso em: 13 set. 2004.