

Remoção da prata em efluentes radiográficos

Edmilson Cesar Bortoletto, Luciana Igarashi-Mafra, Amanda Cristina Alfredo Contrucci Sorbo, Naiara Aguiar Galliani, Maria Angélica Simões Dornellas de Barros, Célia Regina Granhen Tavares*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: celia@deq.uem.br

RESUMO. O efluente proveniente da etapa de fixação e a água de enxágüe gerada no processamento de filmes radiográficos contêm prata na forma de complexo negativo de tiosulfato de prata, o que torna este efluente extremamente tóxico a organismos aquáticos. Neste trabalho foi realizado o estudo da remoção da prata presente nestes efluentes. Para a remoção da prata presente no fixador foi realizado o estudo da precipitação utilizando diferentes agentes precipitantes. A maior porcentagem de remoção de prata (84%) foi obtida utilizando-se H_2O_2 a $0,17 \text{ mol L}^{-1}$. Além disso, foi realizado o estudo da remoção da prata presente na água residual pelo processo de adsorção com carvão ativado e zeólitas. A zeólita não apresentou afinidade com o complexo de prata. Os melhores resultados de remoção de prata foram obtidos com o uso de carvão ativado granular de coco de babaçu, obtendo-se uma remoção de $0,42 \text{ mg}$ de prata g^{-1} de carvão ativado.

Palavras-chave: efluente, adsorção, precipitação, filmes radiográficos, prata.

ABSTRACT. Silver removal in radiographic wastewaters. Fixing bath solution as well as radiographic wastewaters contain silver in deleterious concentration to the aquatic ecosystems. Unfortunately such effluents do not receive adequate treatment in order to remove such ion. Therefore the present work aimed to investigate silver removal from fixing baths and radiographic wastewaters from the odontological clinic of the University Hospital of Maringá. Treatments here investigated included precipitation of silver from fixing bath and adsorption in zeolites and activated carbon. The highest silver removal for the first treatment (around 84%) was obtained with 0.17 mol L^{-1} of H_2O_2 . Concerning the adsorption process, it was concluded that zeolites A, X and mordenite were inefficient to retain the silver complex. Nevertheless activated carbon from babassu coconut was able to remove up to 0.42 mg of silver g^{-1} of activated carbon.

Key words: effluent, adsorption, precipitation, radiographic films, silver.

Introdução

A recente preocupação das autoridades brasileiras com os resíduos e efluentes gerados nas atividades de serviços de saúde tem despertado a conscientização sobre a importância do tratamento destes materiais como forma de garantir não só a qualidade do solo, ar e água, como também a saúde dos trabalhadores desta área.

Os filmes de raios-X são muito utilizados em clínicas odontológicas e hospitalares. Estes filmes contêm uma película composta de haleto de prata. Para a obtenção da radiografia estes filmes passam por quatro etapas: revelação, fixação, enxágüe e secagem (Fernandes *et al.*, 2005).

A solução reveladora tem a função de transformar a imagem latente em visível, por meio de uma reação química entre o agente revelador e os

haleto de prata presentes no filme. A solução fixadora converte o haleto de prata, que não reage na etapa de revelação, em um sal solúvel. A água residual é proveniente da etapa de remoção dos resíduos deixados pela solução reveladora e fixadora (Fernandes *et al.*, 2005).

Ao final do processamento do filme tem-se a geração de três efluentes: revelador usado, fixador usado e a água residual. O revelador usado contém elevado teor de DQO, fenóis totais, além de uma variedade de componentes resultantes da reação química do agente de revelação com os haleto de prata, oxigênio e outros componentes presentes. O fixador usado contém elevado teor de prata, na forma de complexo de tiosulfato de prata com carga negativa ($[Ag(S_2O_3)_2]^{-3}$), DQO e fenóis totais. A água residual contém uma baixa concentração de tiosulfato de prata (proveniente da etapa de enxágüe pós-fixação) e

compostos fenólicos (Bortoletto *et al.*, 2004).

Segundo a legislação brasileira vigente, resolução nº 357/05 do Conama, o limite de prata em efluentes para lançamento em corpos receptores hídricos é de 0,1 mg prata L⁻¹. No ambiente, prata iônica atua como um inibidor enzimático, interferindo no processo metabólico dos organismos. Apesar da sua toxicidade, a prata apresenta elevado valor de mercado e é um metal com risco de escassez, logo a sua recuperação pode trazer grandes benefícios ambientais e econômicos (Pethkar e Paknikar, 2003).

Um método para a remoção de altas concentrações de prata nas soluções fixadoras é a precipitação química. Neste processo, a prata pode ser precipitada com agentes como o cloreto de sódio, hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (Ajiwe e Anyadiegwu, 2000). Bendassolli *et al.* (2003) removeram aproximadamente 98% da prata contida em efluentes de análises de DQO, utilizando como agente precipitante solução saturada de NaCl.

O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) pode ser utilizado na remoção de prata de fixadores fotográficos, uma vez que este pode reagir com prata iônica, reduzindo-a à prata metálica (Green e Orr, 2000; US Peroxide, 2006). Outros agentes de precipitação podem ser utilizados para remoção da prata de fixadores fotográficos, como por exemplo, trimercapto-s-triazina (TMT) (Eastman Kodak Company, 1999) e hidrosulfeto de sódio (Kunda e Etsell, 1988). Para a remoção da prata presente na água residual, a qual se apresenta em baixas concentrações, pode-se utilizar o processo de troca iônica em zeólitas e de adsorção em carvão ativado.

Zeólitas minerais têm sido utilizadas como adsorventes no tratamento de efluentes industriais contendo metais tóxicos (Badillo-Amaraz *et al.*, 2003; Erdem *et al.*, 2004; Jimenes *et al.*, 2004), pois as mesmas apresentam elevada capacidade de troca com cátions e afinidade por metais pesados (Pitcher *et al.*, 2004).

Os carvões ativados são adsorventes versáteis devido à sua elevada área superficial, estrutura porosa e natureza da superfície química, a qual pode ser modificada apropriadamente por tratamentos físicos e/ou químicos, visando melhorar o processo de adsorção (Bautista-Toledo *et al.*, 1994). Esse adsorvente tem sido amplamente utilizado na remoção de diversos contaminantes presentes em efluentes, inclusive na adsorção do complexo negativo de tiocianato de prata na forma de [Ag(SCN)₂]⁻ (Kononova *et al.*, 2005).

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a precipitação química para remoção de altas concentrações de prata contida em fixador radiográfico odontológico, e o processo de adsorção

com a utilização de zeólita e carvão ativado para remoção de baixas concentrações de prata contida na água residual gerada no processamento das radiografias. O trabalho reúne diferentes técnicas de tratamento e apresenta novos resultados com efluentes reais. A possibilidade de remoção da prata com elevada eficiência desses efluentes, além de representar um ganho econômico, contribui significativamente para a redução do impacto ambiental.

Material e métodos

Efluentes utilizados

O fixador radiográfico e a água residual foram coletados no processamento de radiografias da clínica odontológica da Universidade Estadual de Maringá (UEM), Estado do Paraná. O fixador apresentava pH 4,8 e 2.175 mg Ag L⁻¹. O fixador radiográfico possui em sua composição fenóis totais, tiosulfato de amônio, sulfeto de sódio, potássio, cálcio, alumínio, além de outros compostos presentes em menor concentração. A água residual apresentava pH 4,8 e 8,0 mg Ag L⁻¹.

Recuperação da prata contida no fixador radiográfico

Os experimentos de precipitação da prata foram realizados em recipientes com 150 mL do fixador radiográfico. Após a adição do agente precipitante, o efluente foi agitado em jar-test a uma velocidade de 100 rpm por 2 horas, à temperatura ambiente. Em seguida, os recipientes permaneceram em repouso por 24 horas para decantação do precipitado. Foram coletadas amostras do sobrenadante para a determinação de prata por espectrofotômetro de absorção atômica (Varian SpectrAA-10 Plus). O esquema do processo está descrito na Figura 1.

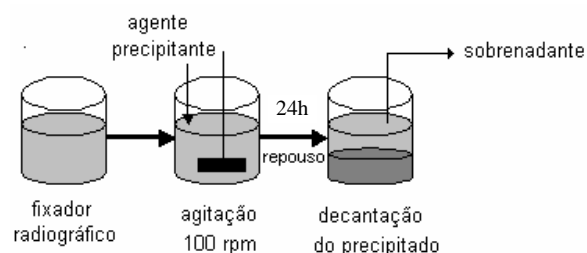


Figura 1. Esquema do processo de precipitação química da prata.

Os agentes precipitantes da prata contida no fixador radiográfico foram o peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio e cloreto de sódio com concentração molar no efluente (M) na faixa de 0,01 a 0,28 mol L⁻¹; 0,50 a 1,83 mol L⁻¹ e 0,20 a 0,73 mol

L⁻¹, respectivamente.

Remoção da prata contida na água residual

Para remoção da prata contida em baixas concentrações na água residual gerada no processamento de radiografias, foram realizados testes de adsorção em batelada com diferentes tipos de zeólitas e carvões ativados a fim de se verificar o adsorvente com maior afinidade em relação ao complexo negativo de tiosulfato de prata. Os materiais adsorventes utilizados nestes testes estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Adsorventes utilizados nos testes de adsorção em batelada.

Zeólita	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Na ₂ O	Si/Al	% cristali- nidade	% massa seca
Y	66,4	19,9	12,6	2,83	122	81,9
X	49,6	30,4	18,9	1,38	97	79,8
A	44,3	33,0	21,7	1,14	102	85,9
Mordenita (PQ Corporation®)	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Carvão ativado	Área BET (m ² g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)	Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)	Volume de Mesoporos (cm ³ g ⁻¹)		
Carvão em pó - 106-90 (Carbomafra®)	nd	nd	nd	nd		
Carvão em pó - 118 (Carbomafra®)	nd	nd	nd	nd		
Carvão granular - 119 (Carbomafra®)	751	21,63	0,3202	0,04202		
Carvão granular - casca de coco	727	21,83	0,2993	0,04318		
Carvão granular - coco de babaçu (Tobasa®)	937	22,26	0,3886	0,06108		

nd - não disponível.

Foi adicionado 1,0 g do adsorvente em tubos de ensaio contendo 20 mL da água residual. Os tubos foram mantidos à temperatura constante de 30°C durante 24 horas em um banho termostático com agitação. Em seguida, as amostras foram filtradas e analisadas, em termos da concentração de prata, em espectrofotômetro de absorção atômica (Varian SpectrAA-10 Plus). Os experimentos foram realizados em duplicata.

Os experimentos de adsorção da prata com o uso de zeólitas foram realizados visando estudar a estabilidade do complexo de prata em solução. Além disso, também foram realizados experimentos à temperatura de 60°C, nas mesmas condições descritas anteriormente. Este ensaio teve o propósito de provocar um aumento na instabilidade do complexo negativo de tiosulfato de prata em função do aumento de temperatura, tornando a prata disponível na forma iônica. Isto foi necessário porque as zeólitas apresentam elevada capacidade de troca com a prata, porém, na forma de Ag⁺.

Resultados e discussão

Remoção da prata contida no fixador radiográfico por precipitação química

A Figura 2 apresenta os resultados de precipitação da prata por peróxido de hidrogênio. Verifica-se que a formação de precipitado ocorreu a partir da concentração de H₂O₂ em torno de 0,04 mol L⁻¹, removendo 12,6% da prata. O aumento da concentração de H₂O₂ de 0,11 para 0,17 mol L⁻¹ promoveu um aumento significativo na remoção de prata (de 21,8 para 83,9%). Além deste ponto, o aumento de concentração molar de peróxido de hidrogênio não levou a um aumento significativo da remoção do metal.

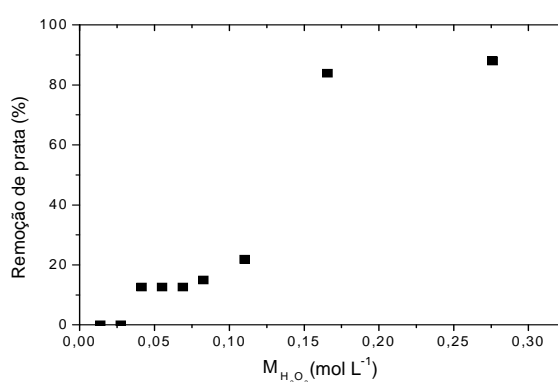


Figura 2. Precipitação da prata contida no fixador radiográfico por peróxido de hidrogênio.

Neste processo, a prata iônica é precipitada por peróxido de hidrogênio principalmente como prata metálica. Porém, esta reação não é seletiva, uma vez que o peróxido pode reagir com o tiosulfato de amônio e sulfito de sódio, formando sulfato de sódio. Este fato foi confirmado visualmente em função da quantidade de precipitado formado, dificultando o processo de recuperação da prata presente neste precipitado. Além disso, devido à complexidade do efluente, podem ocorrer inúmeras outras reações.

Os resultados de precipitação com solução de NaOH estão apresentados na Figura 3. Pode-se verificar que a formação de precipitado ocorreu a partir da concentração de NaOH de 1,5 mol L⁻¹, removendo apenas 10,3% de prata presente no fixador. O aumento da concentração de NaOH para aproximadamente 1,8 mol L⁻¹ promoveu um aumento significativo na remoção de prata (40,1%), elevando, porém, o pH do meio para 13,0. Provavelmente, a prata foi precipitada como AgOH.

No decorrer dos experimentos de precipitação da prata utilizando solução de NaOH foi detectada a liberação de odor característico de amônia, a partir

da adição de qualquer volume de solução de NaOH. O hidróxido de sódio pode ter reagido preferencialmente com o tiosulfato de amônio, uma vez que a formação de precipitado ocorreu após a adição de grande quantidade de NaOH.

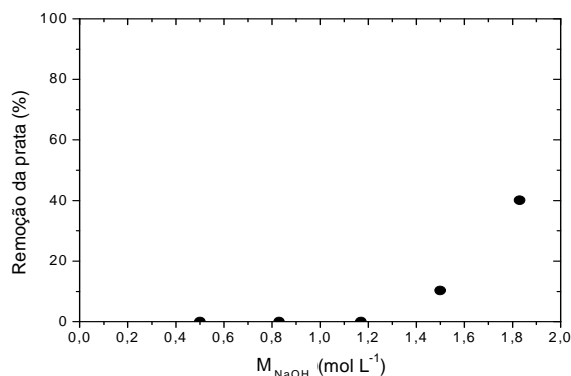


Figura 3. Precipitação da prata contida no fixador radiográfico por hidróxido de sódio.

O processo de precipitação que teve como agente precipitante o NaOH forneceu baixa remoção de prata, liberação de substância indesejada e valor muito elevado do pH do meio ao final do processo.

Nos testes de precipitação com solução de NaCl não se observou a formação de precipitado. Provavelmente, a formação de precipitado na forma de cloreto de prata (AgCl) não seja favorável, em função da estabilidade do complexo de tiosulfato de prata.

Recuperação da prata contida na água residual

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados referentes aos testes de adsorção em batelada, a fim de se determinar o melhor adsorvente em relação à prata presente na água residual.

Tabela 2. Resultados dos testes de adsorção em batelada com carvão ativado. T = 30°C; t = 24h.

Carvão ativado	mg Ag adsorvida g ⁻¹ de carvão
Carvão em pó - 106-90	0,14
Carvão em pó - 118-C	0,14
Carvão granular - 119	0,21
Carvão granular - casca de coco	0,20
Carvão granular - coco de babaçu	0,42

Nos experimentos de adsorção da prata à 30°C foi verificado que o carvão de coco de babaçu apresentou maior afinidade em relação ao complexo negativo de tiosulfato de prata, adsorvendo em torno de 0,42 mg Ag g⁻¹ de carvão. Os carvões 119 e de casca de coco apresentaram praticamente a mesma capacidade de adsorção, aproximadamente 0,20 mg Ag g⁻¹ de carvão.

Os carvões em pó apresentaram a mesma capacidade de adsorção, vale ressaltar que os carvões

ativados granulares são mais utilizados que os carvões em pó, visto que estes fornecem uma menor perda de carga em processo contínuo em colunas de adsorção.

A maior capacidade de adsorção do carvão ativado de coco de babaçu pode ser devido a sua maior área BET, cerca de 936,5 m² g⁻¹ (Igarashi-Mafra *et al.*, 2006) em relação aos carvões 119 e de casca de coco que apresentaram área superficial de 750,7 e 726,6 m² g⁻¹, respectivamente (Bortoletto *et al.*, 2006).

Em relação ao processo de troca iônica em zeólitas para remoção da prata, foi verificado que a 30°C este adsorvente não apresentou afinidade com o complexo negativo de tiosulfato de prata (não houve remoção da prata). O fato de a prata estar complexada por grupos tiosulfato pode ter impedido a difusão da mesma nos poros das zeólitas. Além disso, a carga negativa deste complexo não favorece a troca iônica, uma vez que as zeólitas são catiônicas.

Os resultados dos testes de adsorção em batelada com zeólitas a 60°C estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados dos testes de adsorção em batelada com zeólitas. T = 60 °C; t = 24h.

Zeólita	mg Ag adsorvida g ⁻¹ de zeólita
A	0,004
X	0,012
Y	0,042
Mordenita	0,022

O aumento da temperatura de 30°C para 60°C favoreceu a remoção da prata pelas zeólitas. O efeito da temperatura foi mais pronunciado na zeólita Y, com remoção de cerca de 26,3%. Provavelmente, isto ocorreu em função do aumento da instabilidade do complexo de prata com o aumento de temperatura, deixando a prata disponível na forma Ag⁺.

Conclusão

A utilização de H₂O₂ como agente precipitante da prata contida no fixador radiográfico levou a um elevado índice de remoção deste metal. No entanto, deve-se avaliar a qualidade do lodo formado e as possibilidades de recuperação da prata deste precipitado.

A utilização de soluções de NaCl e NaOH para precipitação da prata do fixador radiográfico não foi viável, uma vez que, no primeiro caso, não ocorreu precipitação da prata, e no segundo caso, a eficiência foi baixa e o processo liberou substância indesejada.

As zeólitas não se mostraram eficientes na remoção de prata presente na água residual a baixas concentrações, sendo que ocorreram pequenas remoções com a elevação da temperatura, de 30°C

para 60°C. Ou seja, a estabilidade do complexo de tiosulfato de prata impossibilitou o processo de troca iônica de Ag⁺.

Os carvões ativados apresentaram elevada afinidade com relação ao complexo negativo de tiosulfato de prata, sendo que o carvão de coco de babaçu apresentou os melhores resultados, devido a sua maior área superficial BET em relação aos outros carvões.

Os resultados obtidos neste trabalho podem contribuir sobremaneira para o manejo adequado de efluentes provenientes de processos radiográficos odontológicos, diminuindo o impacto ambiental negativo gerado por seu despejo em sistema público de coleta de esgoto, bem como agregando valor ao efluente gerado em função da recuperação da prata.

Agradecimentos

Os autores agradecem Capes pelo auxílio financeiro na forma de bolsas e auxílio ao projeto, à Fundação Araucária-Paraná, pelo financiamento do projeto e às indústrias Carbomafra e Tobasa pela cessão dos carvões ativados.

Referências

- AJIWE, V.I.E.; ANYADIEGWU, I.E. Recovery of silver from industrial wastes, cassava solution effects. *Sep. Purif. Technol.*, Syracuse, v. 18, n. 2, p. 89-92, 2000.
- BADILLO-ALMARAZ, V. *et al.* Adsorption of aqueous Zn(II) species on synthetic zeolites. *Nuclear Inst. Meth. Phys. Res.*, Cambridge, v. 210, p. 424-428, 2003.
- BAUTISTA-TOLEDO, I. *et al.* Influence of the oxygen surface complexes of activated carbons on the adsorption of chromium ions from aqueous solutions: effect of sodium chloride and humic acid. *Carbon*, Kidlington, v. 32, n. 1, p. 93-100, 1994.
- BENDASSOLLI, J.A. *et al.* Procedimentos para recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos. *Quim. Nova*, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 578-581, 2003.
- BORTOLETTO, E.C. *et al.* Caracterização da geração e da qualidade do efluente líquido do laboratório de raio-x da clínica odontológica do Hospital Universitário de Maringá (HUM). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2004. Florianópolis. *Anais...* Florianópolis: Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável (ICTR), 2004. p. 2634-2644.
- BORTOLETTO, E.C. *et al.* Utilização de carvão ativado impregnado com iodo na remoção de prata da água residual gerada no processamento de radiografias odontológicas. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 6., 2006, Maringá. *Anais...* Maringá:

- Departamento de Engenharia Química, 2006.
- CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicação Diário Oficial da União-DOU: 18 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 25 mar. 2005.
- EASTMAN KODAK COMPANY. Recovering silver from photographic processing solutions. New York, 1999. Disponível em: <<http://www.kodak.com/global/en/corp/environment/kes/pubs/pdfs/J215.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2005.
- ERDEM, E. *et al.* The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J. Coll. Interf. Sci.*, Chigago, v. 280, p. 309-314, 2004.
- FERNANDES, G.S. *et al.* Análise e gerenciamento de efluentes de serviços de radiologia. *Radiol. Brasil.*, São Paulo, v. 38, n. 5, p. 355-358, 2005.
- GREEN, J.K.; ORR, Z. *Method of processing a silver halide photographic element.* Rochester: U.S. Patent 6,037,110, March 14, 2000.
- IGARASHI-MAFRA, L. *et al.* Recuperação da prata presente no efluente do processo de raio-x radiográfico utilizando carvão ativado de coco de babaçu com e sem tratamento com iodo. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 6., 2006, Maringá. *Anais...* Maringá: Departamento de Engenharia Química/UEM, 2006.
- JIMENES, R.S. *et al.* Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Quim. Nova*, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.
- KONONOVA, O.N. *et al.* Sorption of gold and silver on carbon adsorbents from thiocyanate solutions. *Carbon*, Kidlington, v. 43, p. 17-22, 2005.
- KUNDA, W.; ETSSELL, T.H. *Method for recovering silver from waste solutions containing thiosulfate compounds.* Edmonton: U.S. Patent 4,755,453, July 5, 1988.
- PETHKAR, A.V.; PAKNIKAR, K.M. Thiosulfate biodegradation-silver biosorption process for the treatment of photofilm processing wastewater. *Process Biochem.*, Cambridge, v. 38, n. 6, p. 855-860, 2003.
- PITCHER, S.K. *et al.* Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *Sci. Total Environ.*, Ann Arbor, v. 334-335, p. 161-166, 2004.
- US PEROXIDE. Industrial wastewater – Photographic waste treatment with hydrogen peroxide. Disponível em: <<http://www.h2o2.com>>. Acesso em: 10 mai. 2006.

Received on December 20, 2006.

Accepted on March 14, 2007.