

**ALESSANDRA MARIA DOS SANTOS KURPIEL**

**TRATAMENTO DO EFLUENTE GERADO NA ETAPA DE FIXAÇÃO DE  
RADIOGRAFIAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria José Jerônimo de Santana Ponte

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Célia Regina Granhen Tavares

**CURITIBA**

**2008**

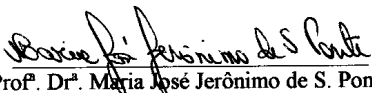


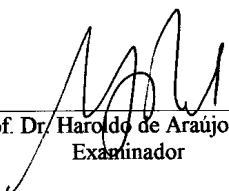
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Setor de Tecnologia

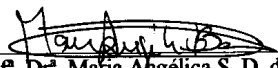
### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

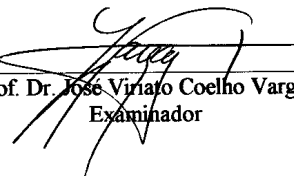
Aos dezessete dias do mês de outubro de 2008, na Sala de Reunião do PIPE – Usina Piloto A - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas, coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a centésima quinquagésima quarta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Maria José Jerônimo de Santana Ponte (UFPR), José Viriato Coelho Vargas (UFPR), Haroldo de Araújo Ponte (UFPR) e Maria Angélica Simões Dornellas de Barros (UEM). Às 09:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Alessandra Maria dos Santos Kurpiel** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**TRATAMENTO DO EFLUENTE GERADO NA FIXAÇÃO DE RADIOGRAFIAS**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 17 de outubro de 2008.

  
Prof. Dr.ª Maria José Jerônimo de S. Ponte  
Orientadora

  
Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte  
Examinador

  
Prof. Dr.ª Maria Angélica S. D. de Barros  
Examinadora

  
Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas  
Examinador

*Ao meu avô Valdomiro (in memoriam) que tanto acreditou e se importou com a minha formação.*

*Ao meu esposo, Leonardo, que se fez presente em todos os momentos.*

*Aos meus filhos Luana e Lucas, frutos de um amor incondicional.*

*Aos meus pais, Mario e Maria, que me guiaram pelo caminho da verdade e da justiça.*

*Às minhas irmãs Cristiane e Líliane que tanto tenho orgulho.*

*Amo a todos sem distinção, vocês são a minha vida e a razão de viver um dia após o outro.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus pela vida e por dia-a-dia se mostrar presente, abençoando-me e sustentando-me nas mais diversas situações.

Ao meu esposo, Leonardo, que sempre deu força para continuar e jamais desistir.

À minha amiga, Káthia, que me incentivou a entrar no programa de pós-graduação.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Paraná pela oportunidade de realizar este trabalho.

À professora Maria José que se dispôs a me orientar.

À pronta recepção que encontrei na professora Célia em me co-orientar e me confiar um projeto de sua linha de pesquisa.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá que através do professor Marcelino Luiz Gimenes concedeu-me o acesso aos laboratórios de Gestão, Controle e Preservação Ambiental para o desenvolvimento da parte experimental do meu projeto.

À Luciana pela paciência em me ajudar no início do projeto.

Ao Edmilson pelo apoio incondicional no desenvolvimento do trabalho e pela paciência de todos os momentos.

À Amanda, aluna de iniciação científica, pela sua colaboração no desenvolvimento experimental.

À Elenice, engenheira do DEQ, pela amizade e carinho encontrados.

Ao Luizinho, auxiliar de laboratório do DEQ, pela compreensão.

À Mari, funcionária do DEQ, pelo auxílio na análise de absorção atômica.

Às colegas Cris, Alessandra, Rosane, Araceli, Leila, Roselene, Daiane, Lucila da UEM que de uma maneira ou de outra estiveram presentes.

A minha irmã Liliane que num momento crucial, estendeu-me a mão.

E a todos aqueles que por acaso tenha esquecido às minhas desculpas e o meu muito obrigado.

***Posso todas as coisas naquele que me  
fortalece.***

***Filipenses 4:13***

## RESUMO

Na revelação de radiografias na Clínica Odontológica da Universidade Estadual de Maringá há geração de três efluentes: revelador, fixador e água residual.

No presente trabalho fez-se o tratamento do fixador utilizado, que tem por objetivo remover a prata não sensibilizada na radiografia. Primeiramente, efetuou-se a recuperação da prata solubilizada no fixador por meio de troca metálica com limalhas de ferro. Avaliou-se o volume de efluente por massa de ferro, encontrando-se como melhor relação à quantidade de 2,5 g de ferro: 100 mL de efluente. Nesta condição, atingiu-se 99,1% de remoção da prata, em 2 (duas) horas de reação sob agitação em shaker. Posteriormente, o efluente remanescente foi submetido ao processo de precipitação química para remover o tiocianato ainda presente na solução. Utilizou-se a solução de  $\text{CuSO}_4$  em várias concentrações, encontrando uma remoção de 99,1% com concentração de 0,5 mol/L de  $\text{CuSO}_4$ .

O experimento mostrou-se eficaz, mas muito se deve estudar a fim de comprovar a viabilidade da reutilização do efluente remanescente como fertilizante líquido, assim como o reuso do precipitado formado como matéria-prima para indústria.

Palavras-chave: Fixador Radiográfico. Troca Metálica. Precipitação Tiocianato.

## ABSTRACT

The x-rays revelation process in the Dental Clinic of Maringá's State University generates three different types of effluent: development solution, fixer solution and residual water.

In the present paper the treatment of the used fixer solution was done, having the purpose of remove the non sensitized silver in the x-ray. Initially the soluble silver was recovered from the fixer solution by metallic exchange using iron filings. The effluent volume per iron mass was evaluated, finding as a better relation the amount of 2,5g of iron:100mL of effluent. In this condition, was reached 99,1% of silver removal, in 2 (two) hours of reaction under a shaker agitation. After that, the residual effluent was submitted to the chemical precipitation process to remove the tiocianato still present in the solution. The solution of  $\text{CuSO}_4$  was used in many concentration levels, finding a removal of 99,1% in a concentration level of 0,5mol/L of  $\text{CuSO}_4$ .

The experiment was effective, bust there must be a lot of study to prove the viability of the residual effluent reuse as a liquid fertilizer, just like the reuse of the formed precipitated as raw material for industries.

Key Words: X-ray Fixer. Metallic Exchange. Tiocianato Precipitation.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FILME RADIOGRÁFICO .....	14
FIGURA 2 – PROCEDIMENTO DA REVELAÇÃO DE RADIOGRAFIAS.....	15
FIGURA 3 – REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO AGENTE REDUTOR E REDUÇÃO À PRATA METÁLICA .	17
FIGURA 4 - ESQUEMA PROPOSTO PARA O TRATAMENTO DO EFLUENTE.....	30
FIGURA 5 – AMOSTRAS SOB AGITAÇÃO NO "SHAKER" .....	31
FIGURA 6 - FILTRAÇÃO A VÁCUO DO EFLUENTE APÓS TROCA METÁLICA.....	32
FIGURA 7 – ESQUEMA DO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DO TIOCIANATO.....	34
FIGURA 8 – CINÉTICA DE REMOÇÃO DE PRATA. T = 30 °C, 2,5G Fe/100 ML EFLUENTE.....	37
FIGURA 9 – CINÉTICA DA REMOÇÃO DE PRATA E LIBERAÇÃO DE FERRO NO PROCESSO DE TROCA METÁLICA .....	38
FIGURA 10 – AMOSTRAS DE PRATA APÓS FILTRAGEM À VÁCUO .....	39
FIGURA 11 – REMOÇÃO DE SCN <sup>-</sup> EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CuSO <sub>4</sub> , ENSAIO 1..	40
FIGURA 12 – REMOÇÃO DE SCN <sup>-</sup> EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CuSO <sub>4</sub> , ENSAIO 2..	41
FIGURA 13 – TEOR DE PRATA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO DE COBRE, ENSAIO 1.....	43
FIGURA 14 – TEOR DE FERRO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO DE COBRE, ENSAIO 1.....	43
FIGURA 15 – TEOR DE COBRE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO DE COBRE, ENSAIO 1.....	44
FIGURA 16 – TEOR DE PRATA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO DE COBRE, ENSAIO 2.....	46
FIGURA 17 – TEOR DE FERRO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO DE COBRE, ENSAIO 2.....	46
FIGURA 18 – TEOR DE COBRE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO DE COBRE, ENSAIO 2.....	47
FIGURA 19 – REMOÇÃO DE SCN <sup>-</sup> EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CuSO <sub>4</sub> .....	49
FIGURA 20 – TEOR DE COBRE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO DE COBRE.....	49

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS EFLUENTES.....	20
TABELA 2 – MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PRATA.....	22
TABELA 3 – VOLUMES ADICIONADOS NO EFLUENTE PARA A PRECIPITAÇÃO DO TIOCIANATO	33
TABELA 4 – VOLUMES ADICIONADOS NO EFLUENTE PARA A PRECIPITAÇÃO DO TIOCIANATO NA FAIXA DE EQUILÍBRIO DA REAÇÃO.....	35
TABELA 5 – RECUPERAÇÃO DA PRATA EM DIFERENTES VOLUMES DE EFLUENTE, MANTENDO-SE A MESMA PROPORÇÃO FERRO:EFLUENTE. CONCENTRAÇÃO INICIAL DE PRATA = 2255,5 MG/L, TEMPO DE AGITAÇÃO = 2 H.....	36
TABELA 6 – MASSA DE PRATA PRECIPITADA NO PROCESSO DE TROCA METÁLICA. ....	39
TABELA 7 – TEOR DE METAIS NO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DE TIOCIANATO - ENSAIO1.	42
TABELA 8 – TEOR DE METAIS NO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DE TIOCIANATO - ENSAIO2.	45
TABELA 9 – TEOR DE COBRE E TIOCIANATO NO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO NO EQUILÍBRIO DA REAÇÃO.....	48

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
1.1. OBJETIVOS.....	13
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
2.1. PROCESSO RADIOGRÁFICO .....	14
2.1.1. PROCESSAMENTO MANUAL DE RADIOGRAFIAS .....	15
2.1.1.1 Processo de Revelação .....	16
2.1.1.2 Banho em Água após Revelação.....	17
2.1.1.3 Processo de Fixação .....	18
2.1.1.4 Banho em Água após Fixação .....	19
2.1.1.5 Secagem.....	20
2.2. CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES GERADOS NO PROCESSAMENTO DE RADIOGRAFIAS DA CLÍNICA ODONTOLÓGICA DA UEM .....	20
2.3. RECUPERAÇÃO DA PRATA.....	21
2.3.1. TROCA METÁLICA OU SUBSTITUIÇÃO METÁLICA.....	23
2.4. TRATAMENTO DO FIXADOR RADIOGRÁFICO APÓS TROCA METÁLICA .....	25
2.4.1. SEPARAÇÃO POR PRECIPITAÇÃO.....	26
2.5. APLICAÇÃO DO EFLUENTE REMANESCENTE .....	27
2.5.1. FERTILIZANTES .....	27
2.5.1.1 Fertilizantes Fluidos .....	28
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
3.1. EFLUENTE .....	30
3.2. RECUPERAÇÃO DA PRATA POR PROCESSO DE TROCA METÁLICA .....	30
3.3. BALANÇO DE MASSA DA PRATA NO PROCESSO DE TROCA METÁLICA.....	32
3.4. PRECIPITAÇÃO DE ÍONS TIOCIANATO (SCN <sup>-</sup> ).....	32
3.4.1.PONTO DE EQUILÍBRIO DA REAÇÃO .....	34
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>36</b>
4.1. RECUPERAÇÃO DA PRATA.....	36
4.2. BALANÇO DE MASSA DA PRATA NO PROCESSO DE TROCA METÁLICA.....	38
4.3. PRECIPITAÇÃO DE TIOCIANATO (SCN <sup>-</sup> ) .....	40
4.3.1.PONTO DE EQUILÍBRIO DA REAÇÃO .....	48
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>50</b>
<b>6. SUGESTÕES .....</b>	<b>51</b>

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>52</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>55</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A busca pela preservação ambiental tem sido cada vez mais dinâmica diante de toda uma problemática que vem se sucedendo pelo aumento populacional, pelas novas tecnologias e com elas, os inúmeros rejeitos gerados.

Deste modo, vem-se pesquisando novas formas de tratamento para tais resíduos, a fim de minimizar os impactos ambientais causados.

Todo tipo de organização, seja ela: comercial, industrial, educacional, hospitalar, odontológica ou doméstica gera, dia-a-dia, resíduos sólidos ou líquidos, destinando-os normalmente em aterros municipais ou privados e esgotos.

Vale salientar que as indústrias não são as únicas responsáveis pelo quadro atual de contaminação do ambiente por substâncias tóxicas. As universidades, escolas e institutos de pesquisa respondem por aproximadamente 1% da produção de resíduos em países desenvolvidos como os Estados Unidos. Considerando que estas instituições exercem papel fundamental quando avaliam os impactos ambientais provocados por outras unidades geradoras de resíduos, é necessário que tratem adequadamente seus rejeitos (BENDASSOLLI *et al.*, 2003).

Na clínica odontológica da Universidade Estadual de Maringá utiliza-se o serviço de radiologia para diagnosticar pacientes. Nesse serviço, há a geração de três efluentes: o revelador usado, o qual torna visível a prata sensibilizada pelos raios X; o fixador que remove a prata não sensibilizada e a água residual proveniente do enxágue de radiografias.

O fixador usado contém alto teor de prata. A prata é um metal de significativo valor no mercado e pode ser prejudicial ao sistema de tratamento de esgoto municipal, o qual não está preparado para esse efluente. Com isso, a recuperação da prata precisa estar diretamente ligada ao processo radiográfico. A prata recuperada pela troca metálica apresenta ótimos resultados, segundo Bortoletto (2007).

A reutilização do fixador após troca metálica como fertilizante líquido pode ser uma alternativa viável, devido à quantidade de amônia existente em sua composição. No entanto, deve-se remover o tiocianato contido neste efluente.

Segundo a Resolução CONAMA 357 de 2005 que 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, determina que o limite para lançamento de prata seja de 0,1 mg/L. Em relação ao lançamento de tiocianato não faz menção a esse composto diretamente, e sim por meio de suas moléculas formadoras, sendo que de cianeto (CN<sup>-</sup>) total o limite é de 0,2 mg/L e de sulfeto (S<sup>-2</sup>) é 1,0 mg/L.

### **1.1. Objetivos**

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi tratar o fixador utilizado no processo de revelação de radiografias da Clínica Odontológica da Universidade Estadual de Maringá.

Para esse tratamento utilizaram-se os seguintes procedimentos:

- Recuperação da prata por meio de troca metálica;
- Remoção do tiocianato por precipitação química.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Processo Radiográfico

Os materiais radiográficos, em geral, são constituídos por um composto fotossensível à base de haletos de prata, que enegrece ao ser exposto a luz. Esses haletos, agregados a uma gelatina, forma o que se conhece por emulsão fotossensível, na qual a imagem é formada. Esses haletos podem ser os brometos e os iodetos, sendo que o mais utilizado em radiografias é o brometo de prata.

A emulsão é colocada sobre um suporte, denominado base, que é feito geralmente de um derivado de celulose, transparente e de cor levemente azulada. Uma característica dos filmes radiográficos é que, ao contrário dos filmes fotográficos, eles possuem a emulsão em ambos os lados da base (ANDREUCCI, 2005).

A figura 1 mostra a estrutura de um filme radiográfico:

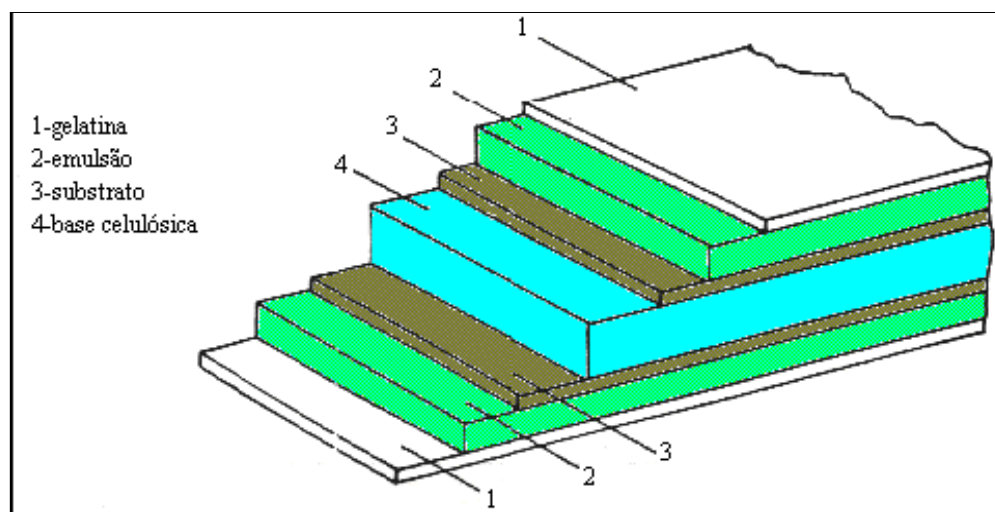


Figura 1 – Filme Radiográfico.

Fonte: ANDREUCCI, 2005.

Quando os cristais de haleto de prata interagem com os fótons de raios X ou de luz, ocorre uma mudança física de modo a formar a imagem latente, invisível ao olho humano e é definida pela quantidade de cristais que absorvem energia desses

fótons. Essa imagem para se tornar visível, precisa passar por um processo chamado redução onde os haletos de prata sensibilizados são degradados e têm seus íons prata convertidos em prata neutra ou metálica (FERREIRA, 2007).

### 2.1.1. Processamento Manual de Radiografias

Na clínica odontológica da Universidade Estadual de Maringá, o processamento das radiografias é realizado manualmente no laboratório de revelação. A seguir verifica-se um esquema básico desse procedimento.

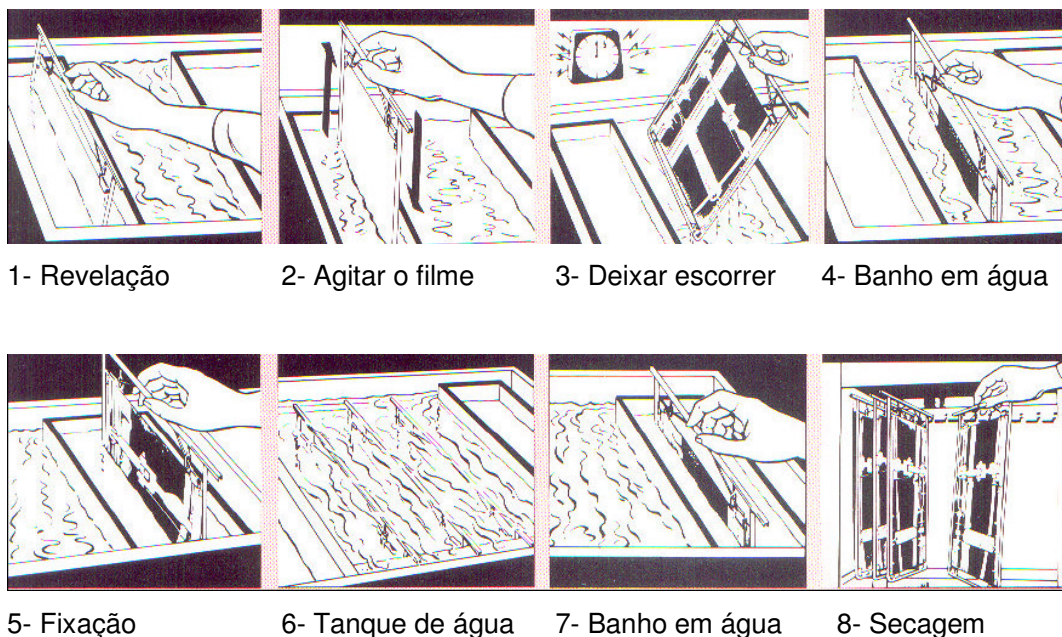


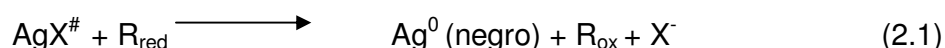
Figura 2 – Procedimento da Revelação de Radiografias.

Fonte: ANDREUCCI, 2005.

Com base no esquema acima, descrever-se-ão as principais etapas deste procedimento.

### 2.1.1.1 Processo de Revelação

A revelação é a formação de uma imagem de prata metálica visível (negra) à partir da imagem latente invisível, a qual se forma após a sua exposição aos raios X. Assim, a ação básica do revelador é reduzir à prata metálica (negra) os cristais expostos de haleto de prata ( $AgX^{\#}$ ). Esta redução é feita por meio de doação de elétrons aos íons prata, neutralizando suas cargas positivas e convertendo-os em prata metálica ( $Ag^0$ ), enquanto isso o revelador sofre oxidação, pois é ele que doa os elétrons para prata se tornar metálica (PISTÓIA *et al.*, 2004). Essa reação química denomina-se oxido-redução, sendo representada por (www.maxper21.com.ar, 2004):



Onde:

$AgX^{\#}$  representa a zona do cristal onde há absorção do fóton da luz incidente;

R é o agente revelador.

Os componentes, de um revelador de raios-x, são os agentes redutores (metol/hidroquinona), um alcalinizante ou acelerador (carbonato de sódio/ hidróxido de sódio/carbonato de potássio/hidróxido de potássio) e um preservativo ou antioxidante (sulfito de sódio) (PISTÓIA *et al.*, 2004).

Na clínica odontológica da Universidade Estadual de Maringá usa-se o Revelador Dental Kodak, contendo 1,4-dihidroxibenzeno (1-5%), conhecido comercialmente como hidroquinona, sulfito de sódio (1-5 %), dietilenoglicol (1-5 %), carbonato de potássio (< 1 %), brometo de sódio (< 1 %) e ácido etilenodiaminotetracético de tetrapotássio (< 1 %) (FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICOS – KODAK, 2008).

A hidroquinona, como agente revelador, requer uma solução fortemente alcalina para agir, pH de pelo menos 9. Por isso tem-se a presença do carbonato de potássio (pH alcalino), esse possibilita o amolecimento mais rápido da gelatina, absorvendo mais rapidamente a solução reveladora. A combinação da hidroquinona

com o carbonato de sódio resulta em revelador de alta atividade (PISTÓIA *et al.*, 2004).

A reação, que ocorre entre a hidroquinona e os cristais de haletos de prata, pode ser visualizada na Figura 3.

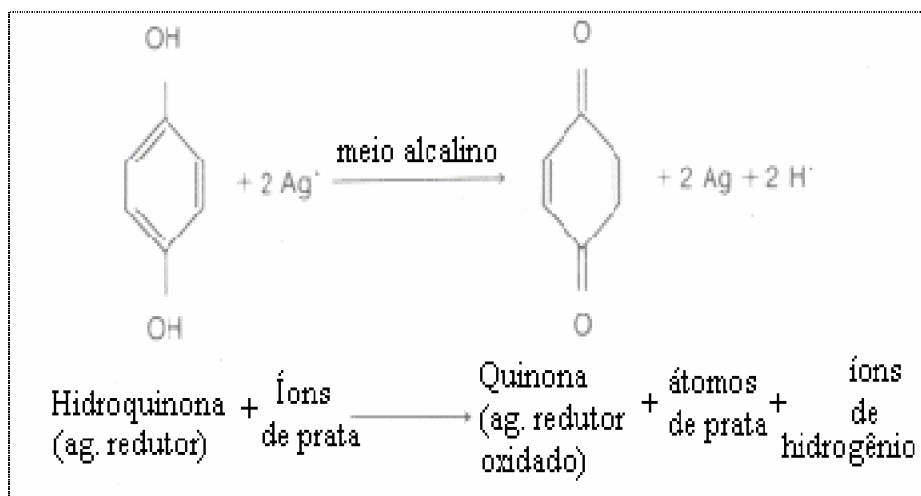


Figura 3 – Reação de oxidação do agente redutor e redução à prata metálica.

Fonte: FERREIRA, 2007.

O sulfito de sódio (antioxidante) mantém o pH da solução (FERREIRA, 2007) e previne a oxidação do ar, mantendo a vida útil da solução e evitando a sua descoloração, pois os agentes redutores são facilmente oxidados (PISTÓIA *et al.*, 2004).

### 2.1.1.2 Banho em Água após Revelação

Após a revelação a gelatina amolecida da emulsão encontra-se saturada com o revelador (PISTÓIA *et al.*, 2004), fazendo com que a reação de revelação continue ocorrendo. O banho remove o revelador residual, interrompendo essa reação, evitando uma revelação desigual e ainda a ocorrência de manchas no filme (ANDREUCCI, 2005).

Esse banho também tem a função de não permitir que o revelador seja conduzido ao fixador neutralizando-o, pois o primeiro é alcalino e o último é uma solução ácida (PISTÓIA *et al.*, 2004).

A água desse banho é contaminada com os produtos químicos do revelador, sendo esta constantemente drenada para o sistema municipal de esgoto. (BORTOLETTO, 2005).

### 2.1.1.3 Processo de Fixação

A solução fixadora tem por função, primeiramente, remover da emulsão por dissolução os cristais não revelados, pois a presença desses cristais deixa a imagem radiográfica opaca, sem condições de interpretação. E por segundo, favorecer o endurecimento da emulsão gelatinosa, para dar resistência à radiografia, facilitando sua manipulação (PISTÓIA *et al.*, 2004). Esse processo pode ser representado pela seguinte reação (www.maxper21.com.ar, 2004):



em que:

Fij é o agente fixador.

O intervalo de tempo entre o início da fixação até o desaparecimento da coloração amarela-esbranquiçada que se forma sobre o filme, é chamada de tempo de ajuste ou tempo de definição. Nesse tempo, a solução fixadora estará dissolvendo os haletos de prata não revelados, o qual não deve exceder a 15 minutos (ANDREUCCI, 2005).

Na clínica odontológica da UEM utiliza-se o fixador Dental Kodak, composto por tiosulfato de amônio (5-10 %), tiocianato de amônio (5-10 %), bissulfito de sódio (< 1 %), ácido bórico (< 1 %) e ácido acético (< 1 %) (FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICOS – KODAK, 2008).

O tiosulfato de amônio, agente fixador, reage com os íons prata formando complexos que são dissolvidos em água. Ele não tem efeito a curto prazo sobre os cristais de prata reduzidos pelo revelador, porém com um tempo maior de contato, gradualmente a imagem vai perdendo a densidade, na medida que essa prata metálica vai sendo lentamente dissolvida pelo ácido acético (PISTÓIA *et al.*, 2004).

O ácido acético tem como função neutralizar qualquer contaminação com restos do revelador, que possam ainda estar presentes no filme, inibindo a ação do agente redutor (hidroquinona). Já o sulfito de sódio tem função antioxidante, sua ação é evitar a oxidação do agente fixador (tiosulfato de amônio) e também formar complexos com resíduos oxidados do revelador que contaminam a solução, não permitindo que estes manchem as radiografias (PISTÓIA *et al.*, 2004).

Durante este processo, tem-se a liberação de íons prata no fixador, geralmente na forma de complexos solúveis de tiosulfato de prata,  $[Ag(S_2O_3)_n]^{(2n-1)-}$ . As espécies mais comuns de tiosulfato de prata são aquelas com  $n=1,2$  ou  $3$ , com baixa constante de dissociação. Deste modo, a concentração de prata iônica nesse efluente é extremamente baixa e a prata pode estar na forma solúvel (complexos de tiosulfato de prata indissociáveis e complexos de tiocianato de prata relativamente insolúveis) ou na forma insolúvel ( $AgBr$ ,  $Ag_2S$ ). A maior parte da prata presente em soluções fixadoras está na forma de complexos com carga negativa, tais como  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$  (POLLET *et al.*, 2000).

#### 2.1.1.4 Banho em Água após Fixação

O filme é imerso em água corrente de modo que toda superfície fique em contato constante com a água (ANDREUCCI, 2005). O objetivo desse procedimento é remover os produtos químicos remanescentes das soluções previamente utilizadas, assim como os sais de prata resultantes da dissolução no processo de fixação, evitando que permaneçam no filme, ocasionando futuras oxidações, tornando as radiografias amareladas (PISTÓIA *et al.*, 2004).

### 2.1.1.5 Secagem

A secagem dos filmes deve proceder em ambiente isento de poeira à temperatura ambiente, ou em secadoras próprias (PISTÓIA *et al.*, 2004). Na clínica odontológica da UEM, os filmes são colocados em estufa para a retirada da água da emulsão, sendo que em radiografias de emergência este procedimento não é efetuado (BORTOLETTO, 2005).

## 2.2. Características dos Efluentes Gerados no Processamento de Radiografias da Clínica Odontológica da UEM

As características dos efluentes líquidos gerados no processo de revelação de radiografias da clínica odontológica da UEM foram estudadas por BORTOLETTO (2005). Essas características estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 - Características físico-químicas dos efluentes.

Parâmetros	REVELADOR <sup>1</sup>	FIXADOR <sup>1</sup>	ÁGUA RESIDUAL <sup>2</sup>
pH	10,0 – 12,0	4,8	7,3 – 8,2
Cor (Ptco)	387	22	3 – 232
Turbidez (FAU)	46	5	NM
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	~70.000	~100.000	16,9 – 584,5
Fenóis Totais (mg/L)	~14.000	~20.900	ND – 81,9
Sulfatos (mg/L)	~11.000	~13.000	20,7 – 56,8
Prata (mg/L)	2,0	923 – 1.755	ND – 11,0
Alumínio (mg/L)	ND	643,5	ND – 1,8
Sódio (mg/L)	12.466	4.232	5,2 – 38,6
Potássio (mg/L)	22.008	816,2	2,4 – 47,5

<b>Cálcio (mg/L)</b>	69,6	100,1	18,0 – 23,6
<b>Magnésio (mg/L)</b>	0,4	0,8	2,5 – 5,0
<b>Ferro (mg/L)</b>	3,0	4,5	ND
<b>Manganês (mg/L)</b>	0,2	0,2	ND
<b>Zinco (mg/L)</b>	0,2	0,4	ND
<b>Cobre (mg/L)</b>	0,4	0,2	0,1
<b>Cobalto (mg/L)</b>	0,5	0,5	ND – 0,1
<b>Cádmio (mg/L)</b>	ND	ND	ND
<b>Níquel (mg/L)</b>	0,7	1,4	ND
<b>Cromo (mg/L)</b>	0,1	0,1	ND

ND = Não Detectado; NM = Não Medido

<sup>1</sup>coleta única; <sup>2</sup>faixa de variação em 55 amostras

Fonte: BORTOLETTO, 2005.

O presente trabalho tem como foco o tratamento do fixador radiográfico. Verifica-se na Tabela 1 que as características deste efluente conferem elevado poder poluente ao mesmo, destacando-se os elevados valores de DQO e de prata.

Desta forma, além de um processo eficiente de recuperação da prata, torna-se imprescindível o tratamento do fixador após a remoção deste metal.

### 2.3. Recuperação da Prata

Atualmente, há pequenas quantidades disponíveis de prata pura. A principal jazida já foi a mina de Kongsberg, na Noruega, fechada em 1956. No entanto, o homem aprendeu a extrair a prata combinada com outros minerais, tais como o minério de cobre. As mais famosas minas de prata do mundo estão localizadas nas Américas. Apesar de ainda existirem minas produtivas, a maior parte da prata hoje manufaturada é produto secundário da mineração do chumbo (SILVA, 2000).

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 (RIBEIRO *et al.*, 2005).

Essa acentuada utilização implica na descarga desse metal para o ambiente, o que representa risco para organismos aquáticos e terrestres. Essa preocupação se justifica pelo seu reconhecido potencial tóxico quando despejada sem critérios no ambiente. Além disso, o despejo de Ag na forma de resíduo representa também um prejuízo financeiro, uma vez que esse metal possui significativo valor agregado. Deve-se ainda mencionar que a prata é um dos exemplos de metais com risco de escassez, recebendo inclusive atenção dos órgãos de comunicação (BENDASSOLLI *et al.*, 2003).

Assim, existe a necessidade de se recuperar essa prata tanto pelos danos ambientais causados quanto pelo seu valor comercial. Existem vários métodos para essa recuperação.

Dentre as técnicas usadas, destacam-se as que têm como base a eletrólise, as de deslocamento metálico (cimentação), bem como algumas que empregam precipitação química (RIBEIRO *et al.*, 2005). O processo de deslocamento metálico também pode ser denominado como substituição metálica ou troca metálica.

Na Tabela 2 estão apresentadas as vantagens e desvantagens desses métodos de recuperação de prata.

Tabela 2 – Métodos de Recuperação de Prata.

<i>Métodos</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
Substituição metálica	Baixo investimento Baixo custo de operação	Efluente com alto teor de ferro Prata recuperada em forma de lodo Efluente com alto teor de prata a menos que 2 unidades usadas em série
Recuperação eletrolítica	Prata recuperada em forma de metal puro Alta recuperação de prata	Possível formação de sulfito Efluente de alto teor
Precipitação	Pode obter 0,1mg de prata/L	Operação complexa

	Baixo investimento	Prata recuperada em forma de lodo A solução tratada não pode ser reusada Liberação de sulfito de hidrogênio potencial
--	--------------------	---

Fonte: GOSHIMA *et al.*, 1994.

No processo da eletrólise, ou recuperação eletrolítica da prata, uma corrente contínua é passada pela solução rica em prata, entre um eletrodo positivo (o ânodo) e um eletrodo negativo (o cátodo). Durante este processo eletrolítico, um elétron é transferido do cátodo para a prata com carga positiva, convertendo-a para o seu estado metálico, e aderindo ao cátodo. Em uma reação simultânea no ânodo, um elétron é retirado de algumas espécies químicas na solução. Na maioria das soluções ricas em prata, este elétron geralmente é proveniente do sulfito (EASTMAN KODAK COMPANY, 1999b).

A precipitação química, ou adição de uma substância química à solução de processamento fotográfico para provocar a formação de sal de prata insolúvel, não foi muito comum no passado, exceto em grandes estações centralizadas de tratamento de resíduos (EASTMAN KODAK COMPANY, 1999a).

### **2.3.1. Troca Metálica ou Substituição Metálica**

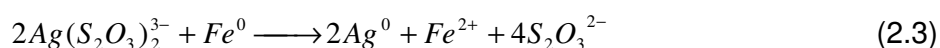
A troca metálica ocorre quando um metal sólido ativo, como o ferro, entra em contato com uma solução contendo íons dissolvidos de um metal menos ativo, como a prata. O metal ativo vai para a solução na forma de íons, sendo substituído por átomos do metal menos ativo na matriz sólida (US EPA, 1991).

A base para a substituição metálica é a redução feita pelo ferro metálico (geralmente presente na forma de “palha de aço”) do complexo de tiosulfato de prata para  $\text{Ag}^0$  (EASTMAN KODAK COMPANY, 1999b).

Há muitos formatos de ferro que podem ser usados em substituição metálica, tais como: palha de aço, limalhas de ferro, arame de tela e limalhas de ferro em um suporte rígido (EASTMAN KODAK COMPANY, 1999a). A fonte de ferro mais comum é a palha de aço fina, escolhida devido à sua área de superfície (EASTMAN KODAK COMPANY, 1999b).

O pH da solução precisa ser ácido, para estimular a dissolução da palha de aço, alcançando maior eficiência. O ideal é que o pH se encontre numa faixa de 5,5 a 6,5. Se o pH for mais baixo que 5,0, a palha de aço será catalisada para dissolver muito rapidamente e a capacidade do cartucho (unidade onde é realizada a troca metálica) poderá diminuir muito. Se o pH for básico (acima de 7), a reação de dissolução da palha de aço será vagarosa e a remoção ideal da prata poderá não ocorrer (EASTMAN KODAK COMPANY, 1999a).

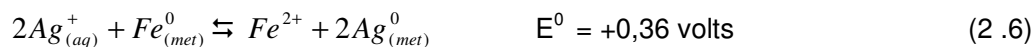
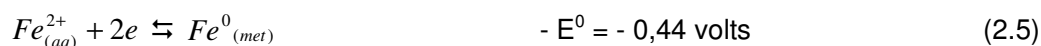
Da mesma forma que o processo eletrolítico, a substituição metálica é um processo de redução-oxidação. Esta é uma visão geral da reação (EASTMAN KODAK COMPANY, 1999b):



ou seja,

complexo de tiosulfato de prata + ferro metálico  $\longrightarrow$  prata metálica + íons de ferro+ tiosulfato

As semi-reações envolvidas no processo e seus respectivos potenciais padrão de redução, bem como a reação global, estão apresentados a seguir. De acordo com os potenciais de redução verifica-se a espontaneidade da reação para a formação de prata metálica (BORTOLETTO, 2007)



O processo de troca metálica apresenta diversas vantagens, tais como a recuperação de metais em sua forma metálica pura, simples controle operacional e baixo consumo de energia. A principal desvantagem é o consumo em excesso do metal de sacrifício, por exemplo, quando o ferro ou zinco é usado a baixos valores de pH (DIB e MAKHLOUFI, 2004).

A concentração final de prata é afetada pela baixa taxa de fluxo, área de superfície do ferro, tempo de contato, pH, concentração original de prata e volume que passa pelo cartucho de substituição metálica (EASTMAN KODAK COMPANY, 1999b).

A recuperação da prata do fixador radiográfico odontológico por processo de troca metálica foi estudada por Bortoletto (2007). O autor avaliou a recuperação da prata variando a forma física do ferro e a proporção massa de ferro(g): volume de efluente (mL). O melhor resultado foi obtido na proporção 2,5 g de ferro na forma espirada para 200 mL de efluente, atingindo 99,6 % de remoção da prata após 5 horas de contato.

## **2.4. Tratamento do Fixador Radiográfico após Troca Metálica**

Como o interesse no tratamento deste efluente, até agora, tem sido com relação à recuperação da prata, o estudo de um segundo tratamento ainda é muito precário.

O fixador radiográfico utilizado no presente estudo possui incompatibilidade com oxidante forte ou ácido, podendo liberar gás cianeto de hidrogênio. Ainda, em contato com bases libera gás inflamável. Sua decomposição resulta em produtos perigosos: amônia, dióxido de enxofre, cloramina, cianetos, sulfito de carbonila (FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS - KODAK, 2006).

### 2.4.1. Separação por Precipitação

A precipitação é a formação de um sólido durante a reação química. O sólido formado na reação química é chamado de precipitado. Isso pode ocorrer quando a substância insolúvel, o precipitado, é formado na solução devido a reação química ou quando a solução foi *supersaturada* por um composto. A formação do precipitado é um sinal de mudança química. Na maioria das vezes, o sólido formado se deposita no fundo da solução (porém ele irá flutuar se ele for menos denso do que o solvente, ou formar uma suspensão) (<http://pt.wikipedia.org>, 2008).

Deve-se escolher um reagente precipitante que conduza à formação de um precipitado quantitativamente insolúvel. Usa-se excesso do reagente para causar o efeito do *íon comum*, diminuindo a solubilidade do precipitado, com exceção dos casos em que há formação de complexo solúvel devido ao excesso desse reagente (GAUBER *et al.*, 2004).

Denomina-se *íon comum* aquele que também participa da constituição do precipitado. No caso do cloreto de prata, por exemplo, tanto os íons de prata como os íon cloreto são íons comuns, porém, qualquer outro que se apresente será estranho. Na presença de um *íon estranho*, aumenta a solubilidade do precipitado, mas este aumento é geralmente muito pequeno, a menos que ocorra uma reação química (como a formação de um complexo ou uma reação ácido-base) entre o precipitado e o *íon estranho*, quando então o aumento da solubilidade é mais pronunciado (VOGEL, 1981).

É importante o conhecimento prévio do tipo de precipitado que será obtido, pois, disso dependerá o tipo de filtração a ser empregado na separação do precipitado do meio de precipitação e indica, também a necessidade ou não de um certo tempo de digestão (GAUBER *et al.*, 2004).

A ocorrência de um precipitado, como resultado da adição de um determinado reagente, pode ser utilizada como teste para um íon específico. Em tais casos, simplesmente observamos se o precipitado formado apresenta uma coloração correta e aspecto geral previsto, e algumas vezes efetuamos testes com reagentes adicionais, observando seus efeitos sobre o precipitado. Os precipitados podem, no entanto, ser produzidos com intuito de separação. Procedendo-se dessa

maneira, um reagente apropriado é adicionado, com a finalidade de formar precipitado(s), com somente um ou alguns dos íons presentes (VOGEL, 1981).

As características físicas de um precipitado dependem da natureza das substâncias, mas também, em certa medida, das condições de formação do precipitado e de sua evolução espontânea ou tratamentos posteriores. A formação de um precipitado é um processo cinético que tende para um equilíbrio. O controle de velocidade e outras condições, sob as quais se processa a precipitação, permitem, em parte, influir nas características físicas do precipitado (GAUBER *et al.*, 2004).

## **2.5. Aplicação do Efluente Remanescente**

Bortoletto (2007) realizou testes sugerindo a reutilização do efluente remanescente como fertilizante líquido, visto que os seus principais componentes são o tiosulfato de amônio e o tiocianato de amônio, sendo que isso só será possível após a remoção do tiocianato pelo processo de precipitação.

De acordo com o DECRETO Nº 4.954 (2004), que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes no Brasil, o teor de tiocianato não deve ser superior a 1% nestes produtos.

### **2.5.1. Fertilizantes**

São denominados fertilizantes aqueles produtos que, aplicados aos solos, têm o objetivo de fornecer aos vegetais os nutrientes necessários para o seu crescimento e produção (KULAIF, 1999).

Os fertilizantes estão definidos na legislação brasileira (Decreto 86.955, de 18 de fevereiro de 1982) como “substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes das plantas” (DIAS e FERNANDES, 2006).

Os nutrientes que constituem os fertilizantes podem ser divididos em dois grandes conjuntos: macronutrientes e micronutrientes ou oligoelementos. Os macronutrientes, atendendo à sua origem e importância, subdividem-se em: nutrientes naturais – C, H e O; nutrientes primários – P, K e N; nutrientes secundários – Ca, Mg e S. Os micronutrientes são: Ca, Mg, Zn, Ni, B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Zr e Co ( LOUREIRO e NASCIMENTO, 2003).

Compostos tipicamente citados como nocivos às plantas e presentes nos fertilizantes são o biureto, formado na produção da uréia, os íons tiocianato e perclorato e a dicianodiamida (RODELLA e ALCARDE, 2007).

As deficiências mais comuns são de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), daí a fórmula básica dos fertilizantes, NPK, que indica o percentual de nitrogênio na forma de N elementar, o teor percentual de fósforo na forma de pentóxido de fósforo,  $P_2O_5$ , e o conteúdo percentual de potássio na forma de óxido de potássio,  $K_2O$  (DIAS e FERNANDES, 2006).

Do ponto de vista físico, os fertilizantes podem ser sólidos ou fluidos. Os fertilizantes sólidos, os mais comuns, são comercializados na forma de pó ou de grânulos. Os fertilizantes fluidos, por sua vez, podem se apresentar na forma gasosa e na forma líquida, subdividindo-se em soluções e suspensões, os primeiros, também chamados soluções límpida (clear solutions) e os segundos se compõem de parte sólida dispersa em um meio líquido e podem ser binárias (contendo dois nutrientes) ou ternárias (contendo três nutrientes) (KULAIF, 1999).

### **2.5.1.1 Fertilizantes Fluidos**

Adubo líquido ou em suspensão, fertilizantes simples ou complexos que podem ser manipulados, transportados, armazenados e distribuídos na forma fluida (KORNDORFER *et al.*, 1995).

A produção de adubos fluidos teve início por volta de 1923 nos USA, com a dissolução de matérias-primas sólidas (BICHARA, 1986). No Brasil, o uso de adubos fluidos é mais recente tendo aumentado bastante sua participação em relação aos demais tipos de fertilizantes (KORNDORFER *et al.*, 1995).

No período de 1974 a 1984, uma série de acontecimentos levou as companhias agrícolas de usinas sucroalcooleiras a utilizar a adubação fluida para solo, ou seja: existia a oferta de fertilizantes fosfatados e nitrogenados, produzidos no país; a área plantada com a cana-de-açúcar como decorrência do Programa Nacional do Alcool (PROÁLCOOL); a produção de álcool gerou grande quantidade de vinhaça (subproduto da indústria alcooleira); a vinhaça passou a ser empregada na fertilização de soqueiras de cana-de-açúcar; as usinas criaram toda infraestrutura para armazenamento e aplicação da vinhaça como fertilizante fluido orgânico (TRIVELIN e VITTI, 2005).

Os fertilizantes fluidos podem ser aplicados diretamente ao solo, superficialmente ou em profundidade misturado ou não a herbicidas, pulverizado nas folhas ou utilizado na fertiirrigação (gotejamento, aspersão, micro aspersão ou pivô-central) (KORNDORFER *et al.*, 1995).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Efluente

O efluente proveniente do processo de revelação de radiografias foi coletado na Clínica Odontológica da Universidade Estadual de Maringá. Neste processo tem-se a geração de três efluentes distintos: revelador usado, fixador usado e a água residual proveniente do enxágüe de radiografias. Neste trabalho utilizou-se o efluente gerado na etapa de fixação de radiografias. A Figura 4 apresenta o esquema proposto para o processo de tratamento deste efluente.

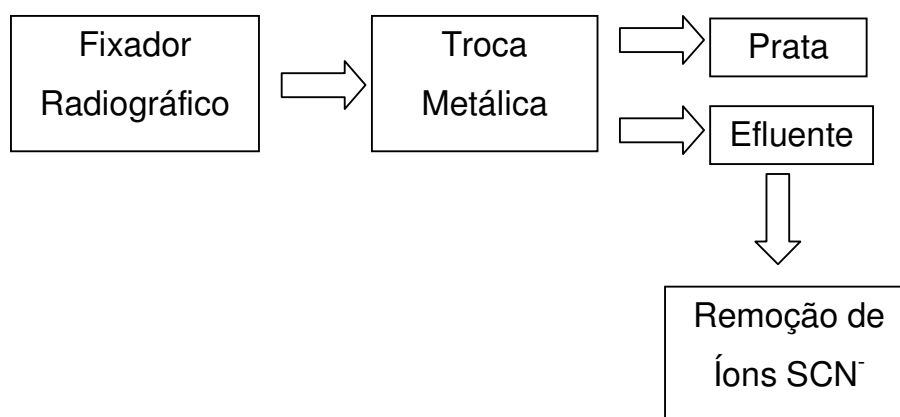


Figura 4 – Esquema proposto para o tratamento do efluente.

#### 3.2. Recuperação da Prata por Processo de Troca Metálica

No presente trabalho propõe-se a utilização do ferro na forma espiralada e a proporção de 2,5 g de ferro para 100 mL de efluente. Vale ressaltar que essa proporção é o dobro da utilizada por Bortoletto (2007), sendo este procedimento adotado no sentido de se diminuir o tempo do processo de troca metálica.

No intuito de se aumentar a quantidade de efluente tratado por batelada, realizou-se ensaios com 100, 200 e 300 mL de efluente mantendo-se a mesma proporção de ferro: efluente, ou seja, utilizando-se 2,5, 5,0 e 7,5 g de ferro, respectivamente. O fixador radiográfico utilizado nestes ensaios possuía 2255,5 mg/L de prata (Ag) e 2,77 mg/L de ferro (Fe). Os experimentos foram realizados em triplicata, em um shaker marca Tecnal TE-422 (Figura 5), na temperatura de 30 °C e 2 horas de contato.

Após a verificação do melhor volume de efluente com relação à eficiência de remoção da prata, realizaram-se ensaios para determinar o melhor tempo a ser trabalhado, objetivando a eficiência em termos de recuperação de prata. O experimento consistiu na utilização de erlenmeyer, onde se fazia a junção do ferro com o efluente, que posteriormente permaneciam sob agitação em “shaker” marca Tecnal TE-422 (Figura 5), com temperatura controlada de 30 °C em tempos de contato que variaram entre 20 a 420 min.



Figura 5 – Amostras sob agitação no “shaker”.

Ao término do experimento, filtrou-se a solução formada para separar a prata precipitada. Este precipitado foi seco a 100 °C em estufa por 12 horas. O filtrado foi submetido à análise em espectrofotômetro de absorção atômica para determinar os teores de prata remanescente e de ferro liberado no efluente.

Na etapa subsequente do trabalho, de precipitação de íons tiocianato, utilizou-se o efluente obtido nas melhores condições experimentais.

### 3.3. Balanço de Massa da Prata no Processo de Troca Metálica

O procedimento de recuperação da prata foi efetuado de acordo com o item 3.2, salvo que desta vez a filtragem foi a vácuo com papel de fibra de vidro, conforme Figura 6. Para efetuar o balanço de massa da prata, o ensaio foi realizado simultaneamente em 8 amostras de modo que se verificasse a autenticidade dos resultados encontrados.



Figura 6 – Filtração a vácuo do efluente após troca metálica.

Após filtragem das amostras, estas foram colocadas em vidro relógio e mantidas em estufa a 100 °C por no mínimo 12 horas. Após esse tempo, as mesmas foram pesadas. O peso do papel utilizado na filtragem foi obtido anteriormente.

### 3.4. Precipitação de Íons Tiocianato (SCN<sup>-</sup>)

O fixador após recuperação da prata, proveniente do processo de troca metálica, foi submetido a um processo de precipitação de íons tiocianato (SCN<sup>-</sup>)

presentes em elevada concentração neste efluente. Para isso, utilizou-se solução de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 1 mol/L, a fim de precipitar tiocianato cúprico  $[\text{Cu}(\text{SCN})_2]$ . A concentração de sulfato de cobre variou de 0,1 a 0,5 mol/L para cada 100 mL de fixador. Na Tabela 3 estão apresentados os volumes de solução de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  1 mol/L adicionados em cada ensaio. O ensaio 1 foi realizado sem a padronização da solução e no ensaio 2, ao contrário, efetuou-se este procedimento, conforme apresentado no anexo I. A solução teórica de 1 mol/L padronizada apresentou concentração de 0,964 mol/L.

A reação química que se espera que ocorra é a seguinte:

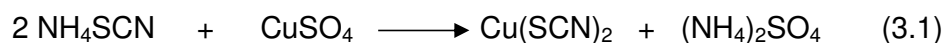


Tabela 3 – Volumes adicionados no efluente para a precipitação do tiocianato.

	<b>Ensaio 1 (sem padronização)</b>	<b>Ensaio 2 (com padronização)</b>
Concentração de $\text{CuSO}_4$ (mol/L)	Volume de $\text{CuSO}_4$ (mL)	Volume de $\text{CuSO}_4$ (mL)
0,1	11,1	11,5
0,2	25,0	25,9
0,3	42,9	44,5
0,4	66,7	69,2
0,5	100	103,7

Os experimentos foram realizados em jar-test sob agitação constante de 100 rpm por 30 min. Após o término dos ensaios, as amostras permaneceram em repouso para a decantação do precipitado. Em seguida o teor de  $\text{SCN}^-$  presente no sobrenadante foi determinado de acordo com o procedimento descrito no anexo II. O esquema do processo pode ser visualizado na Figura 7.

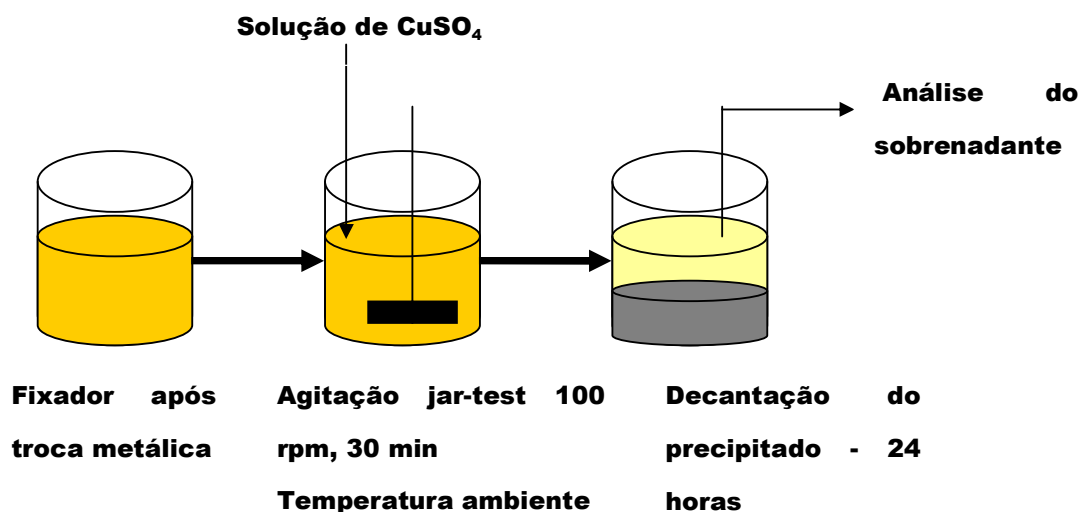


Figura 7 – Esquema do processo de precipitação do tiocianato

Com o intuito de avaliar o comportamento da reação de precipitação, os teores de prata, ferro e cobre foram determinados em cada ensaio. A análise destes metais foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica.

### 3.4.1. Ponto de Equilíbrio da Reação

Com a intenção de encontrar o ponto de equilíbrio da reação 3.1 entre o efluente e o sulfato de cobre fez-se um experimento de precipitação, como descrito no item anterior, agora, com concentrações próximas onde se acreditava ser tal ponto.

Deste modo, utilizou-se uma faixa entre 0,38 e 0,43 mol/L de  $\text{CuSO}_4$  com intervalos de 0,01 na concentração. Na Tabela 4, são apresentados os volumes de solução de sulfato de cobre pentahidratado (1 mol/L) adicionados em cada experimento.

Salienta-se ainda que, com a padronização da solução de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , a mesma apresentou uma concentração real de 1,01 mol/L.

Tabela 4 – Volumes adicionados no efluente para a precipitação do tiocianato na faixa de equilíbrio da reação.

<b>Concentração de CuSO<sub>4</sub> (mol/L)</b>	<b>Volume de CuSO<sub>4</sub> (mL) (sem padronização)</b>	<b>Volume de CuSO<sub>4</sub> (mL) (com padronização)</b>
0,38	61,29	60,68
0,39	63,93	63,30
0,40	66,67	66,01
0,41	69,49	68,80
0,42	72,41	71,69
0,43	75,44	74,69

Para analisar o ponto de equilíbrio da reação, o teor de SCN<sup>-</sup> foi encontrado segundo anexo II, já o teor de cobre foi por espectrofotometria de absorção atômica.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Recuperação da Prata

O processo de troca metálica foi utilizado nesse processo, a fim de que a prata que está no efluente venha a se precipitar e o ferro, gradativamente torna-se parte do efluente.

Os resultados para se determinar o melhor volume de efluente a ser trabalhado em cada batelada, mantendo-se a mesma proporção ferro: efluente, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Recuperação da prata em diferentes volumes de efluente, mantendo-se a mesma proporção ferro: efluente. Concentração inicial de prata=2255,5 mg/L, tempo de agitação=2 h.

Massa de Ferro (g)	Volume de Efluente (mL)	Concentração Final de Prata (mg/l)	Remoção de Prata (%)
2,5	100	18,48	99,08
5,0	200	25,66	98,86
7,5	300	27,85	98,76

Verifica-se na Tabela 5 que o resultado mais propício foi encontrado para o menor volume de efluente, uma vez que este ensaio foi o mais eficiente na recuperação da prata. Considerando-se que a proporção ferro: efluente não foi alterada, nota-se que o aumento do volume provavelmente interferiu no grau de agitação das amostras. Verifica-se, também, que possivelmente quanto maior o volume, maior a distância entre os íons de prata e a superfície de reação. Desta forma, os ensaios subseqüentes foram realizados na proporção 2,5 g de ferro para 100 mL de efluente.

Após determinado o volume de efluente a ser trabalhado, procedeu-se com o ensaio para encontrar o melhor tempo de contato para a recuperação da prata. A curva de remoção da prata em função do tempo de contato está apresentada na Figura 8.

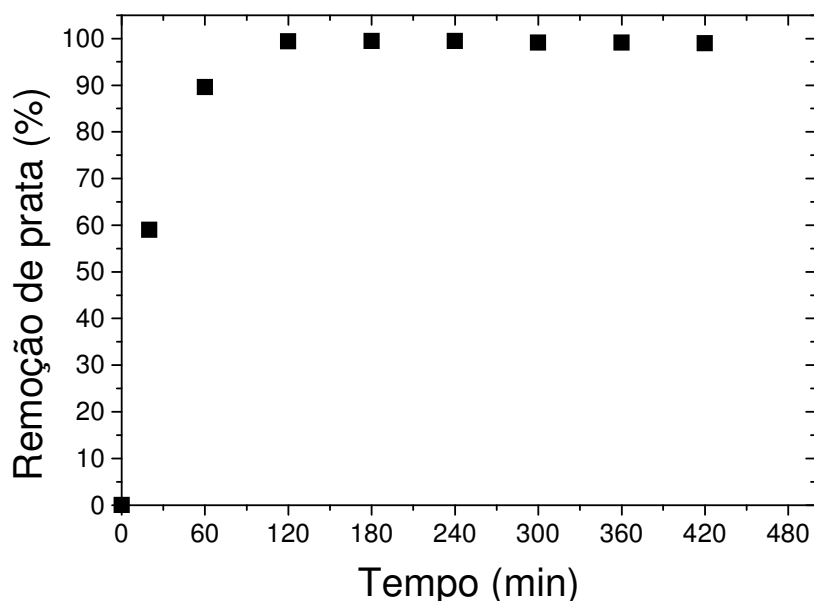


Figura 8 – Cinética de remoção de prata. T = 30 °C, 2,5 g Fe : 100 mL efluente

Verifica-se na Figura 8 que a remoção de prata aumentou significativamente até 60 minutos de processo, atingindo neste ponto eficiência de 92,1 %. Em seguida alcançou eficiência de 99,1 % de recuperação de prata com 120 min (2 h), permanecendo praticamente constante. O aumento do tempo de contato não alterou a eficiência do processo. No tempo de 300 min (6 h) a remoção da prata foi de 99,2 %. Desta forma, a utilização de tempo de contato superior a 2 horas, torna o processo mais caro devido ao consumo excessivo de energia.

Comparando estes resultados com os obtidos por Bortoletto (2007) verifica-se que no presente trabalho a eficiência máxima foi atingida em um tempo de contato bem menor, uma vez que esse autor encontrou o tempo ótimo de 5 horas. De certa forma essa redução do tempo de processo já era esperada, visto que no presente trabalho utilizou-se o dobro da razão ferro(g)/ efluente(mL).

Conforme mencionado anteriormente, à medida que a prata é depositada no fundo do recipiente, o ferro é transferido para o efluente (reação 2.3). As curvas cinéticas de recuperação da prata e liberação do ferro, no processo de troca metálica, estão apresentadas na Figura 9.

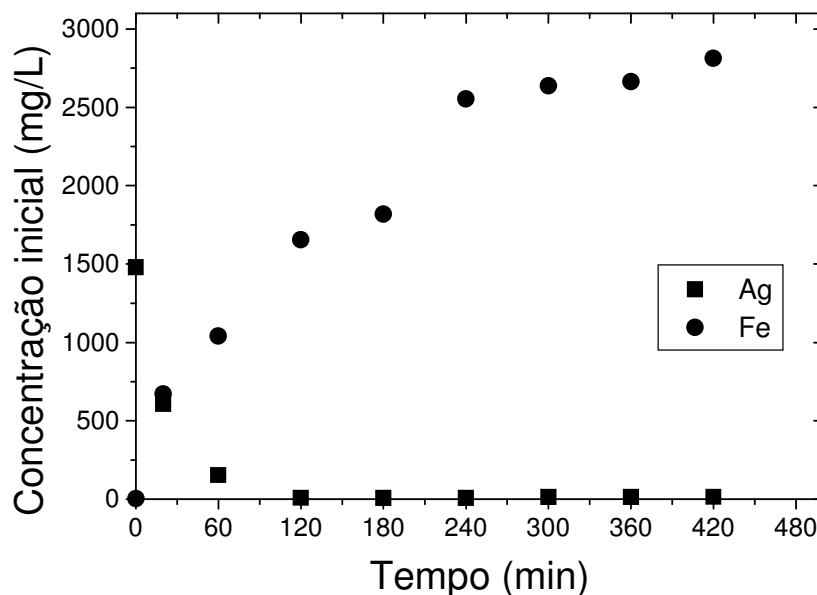


Figura 9 – Cinética da remoção de prata e liberação de ferro no processo de troca metálica

De acordo com a figura 9, nota-se que a partir do tempo de 120 min a concentração de prata praticamente permanece constante, o ferro, por sua vez, continua sendo liberado para o efluente. Observando-se assim, que o tempo ótimo para este processo é de 120 min. Nesse ponto, o efluente apresentou 8,9 mg/L de prata e 1654,5 mg/L de ferro, ressaltando-se que a quantidade inicial de prata era de 1479,5 mg/L. Após 240 min de experimento o teor de prata foi reduzido para 6,9 mg/L, não representando ganho significativo de eficiência. O teor de ferro atingiu 2812,8 mg/L em 420 minutos de processo.

#### 4.2. Balanço de Massa da Prata no Processo de Troca Metálica

Nos ensaios de troca metálica para o balanço de massa da prata, o efluente possuía 1643,5 mg Ag/L. Ao final do processo, a concentração de prata atingiu 10,1

mg/L. Desta forma, teoricamente foram removidos 0,1633g Ag/100 mL de efluente, representando eficiência de 99,4 % de remoção.

Na Tabela 6 estão apresentados os teores de prata encontrados experimentalmente. As amostras após filtração à vácuo em papel de fibra de vidro podem ser visualizadas na Figura 10.

Tabela 6 – Massa de prata precipitada no processo de troca metálica.

Ensaio	Massa Experimental de Prata (g)	% Recuperação
1	0,1288	78,9
2	0,1456	89,2
3	0,1430	86,9
4	0,1471	90,1
5	0,1414	86,6
6	0,1393	85,3
7	0,1455	89,1
8	0,1393	85,3



Figura 10 – Amostras de prata após filtragem à vácuo

Na Tabela 4 verifica-se que a remoção de prata variou entre 78,9 e 90,1 %, sendo que a média foi de 86,4 %. Com exceção do ensaio 1, os outros resultados foram próximos, demonstrando a reprodutibilidade do processo. A diferença significativa entre a remoção teórica e experimental deve-se a perdas no processo decorrentes principalmente da impregnação de precipitado de prata nas paredes do recipiente e adsorção na superfície da limalha de ferro.

### 4.3. Precipitação dos Íons Tiocianato ( $\text{SCN}^-$ )

O tiocianato de amônio é um dos principais componentes do fixador radiográfico, objeto desse estudo, para tanto se vê a necessidade de sua remoção para um possível reaproveitamento desse efluente como fertilizante líquido.

Deste modo, fez-se uso da técnica de precipitação química com a solução de sulfato de cobre II, em variadas concentrações a fim de se obter um acompanhamento dessa remoção, o que pode ser verificado em dois ensaios distintos, conforme apresentados nas Figuras 11 e 12.

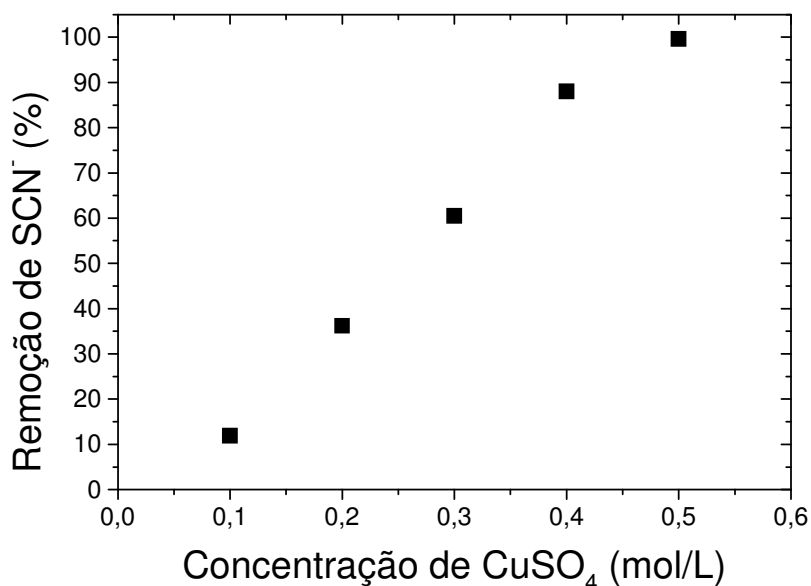


Figura 11 – Remoção de  $\text{SCN}^-$  em função da concentração de  $\text{CuSO}_4$ , ensaio 1

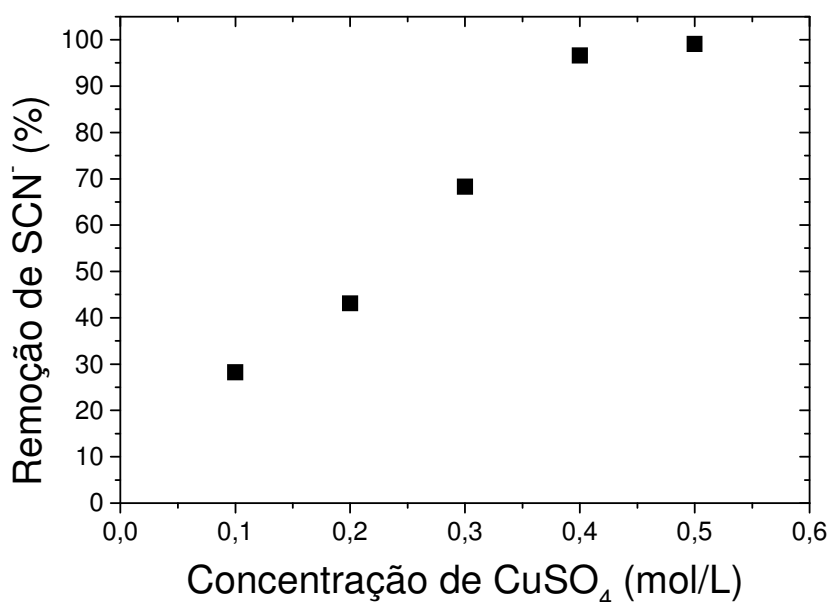


Figura 12 – Remoção de SCN<sup>-</sup> em função da concentração de CuSO<sub>4</sub>, ensaio 2

No ensaio 1 (Figura 11) observa-se que a remoção de tiocianato aumentou linearmente até 0,5 mol/L de CuSO<sub>4</sub>, reduzindo de 74 g/L para 0,3 g/L a concentração deste composto no efluente. Este resultado representa uma remoção de 99,6%. Para o ensaio 2 (Figura 12) também verificou-se aumento linear na remoção de tiocianato, no entanto, até a concentração de 0,4 mol/L de CuSO<sub>4</sub>. O aumento da concentração de sulfato de cobre de 0,4 para 0,5 mol/L promoveu um aumento na eficiência do processo, de 96,6 para 99,1%. Neste último ensaio a concentração de tiocianato foi reduzida de 80,2 g/L para 0,7 g/L.

A diferença na eficiência entre os dois ensaios está relacionada principalmente com a padronização da solução de sulfato de cobre, uma vez que este procedimento foi adotado apenas no segundo ensaio. Em função disto, os volumes de solução de CuSO<sub>4</sub> foram levemente superiores para o ensaio 2 (Tabela 2), o que justifica a eficiência um pouco superior neste caso quando comparado ao ensaio 1, caso em que a solução não foi padronizada. Ressalta-se também, que a concentração inicial de tiocianato no efluente para o ensaio 2 foi superior ao ensaio 1, o que provavelmente impediu uma eficiência ainda maior do processo.

Esperava-se a formação de tiocianato de cobre II, o que caracterizaria a formação de um precipitado negro; porém na prática obteve-se um precipitado branco, cor predominante do tiocianato de cobre I.

Verifica-se que o precipitado negro de cobre II e tiocianato podem reagir com solução ácida de sulfito e produzir um sólido branco, provavelmente por uma reação de óxido-redução (www.woelen.scheikunde.net, 2008). Como na composição do efluente tem bissulfito de sódio, acredita-se ser esse o responsável pela formação do precipitado branco, provavelmente tiocianato de cobre I. Deste modo, necessita-se da caracterização desse precipitado para identificar sua composição e assim definir a viabilidade de sua utilização.

Vale ressaltar que tanto o tiocianato de cobre II, quanto o tiocianato de cobre I tem sua aplicabilidade como matéria-prima para a indústria.

Simultaneamente à determinação de tiocianato no efluente, determinou-se o teor de prata, ferro e cobre em cada amostra. Os resultados referentes ao ensaio 1 estão apresentados na Tabela 7. Para melhor visualização do comportamento do processo os teores de prata, ferro e cobre estão apresentados graficamente nas Figuras 13, 14 e 15.

Tabela 7 – Teor de metais no processo de precipitação de tiocianato – ensaio 1.

Concentração CuSO <sub>4</sub> (mol/L)	Concentração Ag (mg/L)	Concentração Fe (mg/L)	Concentração Cu (mg/L)	Concentração SCN <sup>-</sup> (g/L)
0,1	6,4	1707,5	5316,5	65,2
0,2	2,2	1626,5	4382	47,2
0,3	0,1	1634,5	1774	29,2
0,4	ND	1247,5	225	8,9
0,5	ND	1046	4973,5	0,3

ND = Não Detectado

Pela Tabela 7 verifica-se que a menor concentração alcançada de tiocianato (SCN<sup>-</sup>) foi de 0,3 mol/L com uma concentração de CuSO<sub>4</sub> de 0,5 mol/L, tal quantidade de tiocianato está de acordo com as condições de lançamento de efluentes conforme Resolução do CONAMA 357 de 2005, segundo as quantidades estabelecidas para cianeto total (0,2 mg/L) e sulfeto (1,0 mg/L).

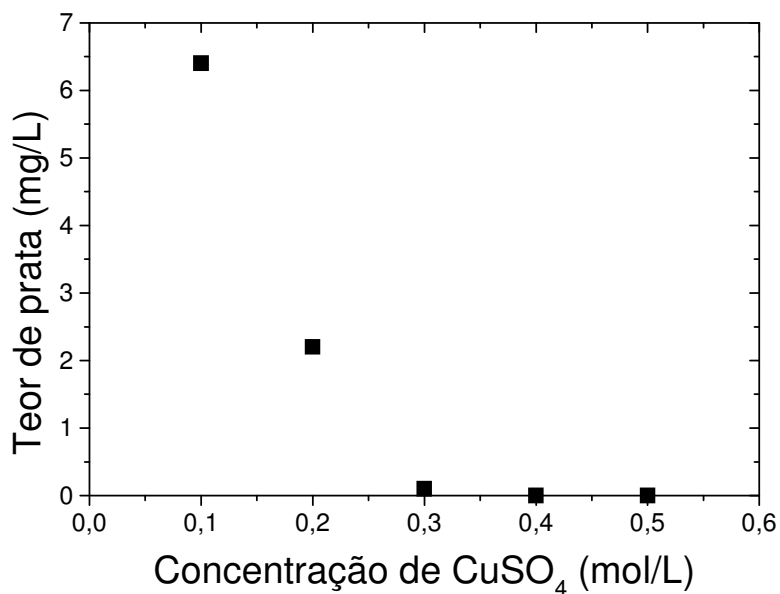


Figura 13 – Teor de prata em função da concentração de sulfato de cobre, ensaio 1

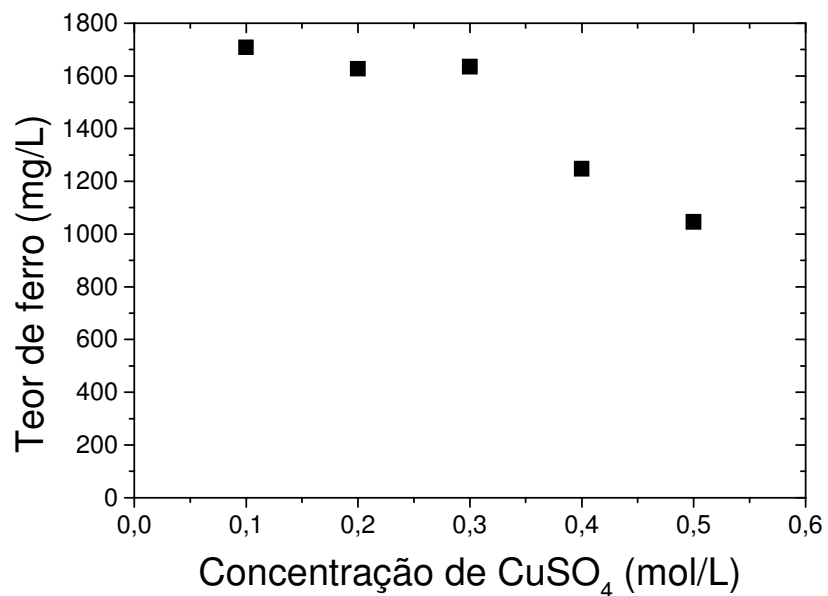


Figura 14 – Teor de ferro em função da concentração de sulfato de cobre, ensaio 1

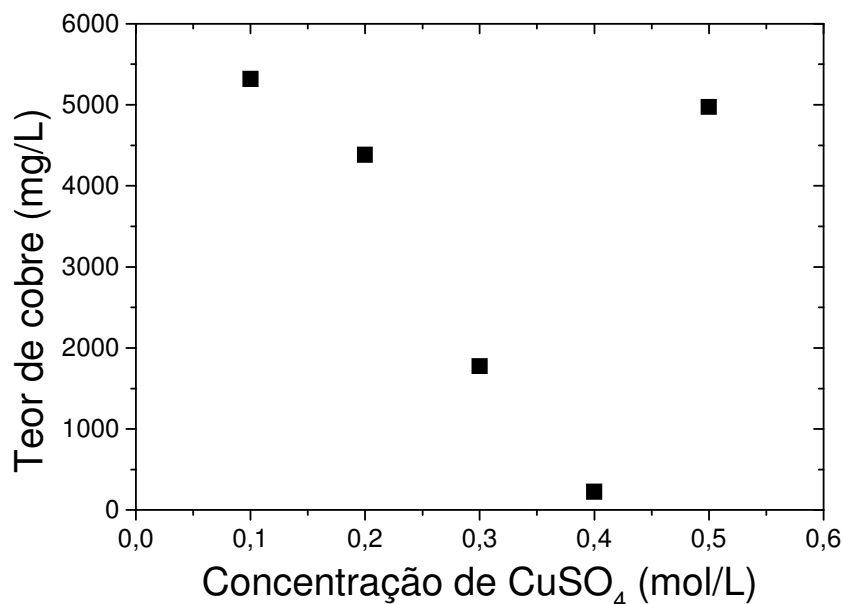


Figura 15 – Teor de cobre em função da concentração de sulfato de cobre, ensaio 1

Verifica-se na Figura 13 que o teor de prata foi reduzido gradativamente com o aumento da concentração de sulfato de cobre, sendo que nas concentrações de 0,4 e 0,5 mol/L este metal não foi detectado, satisfazendo dessa forma a legislação do CONAMA 357 de 2005 que limita em 0,1 mg/L o lançamento desse efluente em corpos receptores hídricos, caso não possa ser reutilizado.

Com relação à remoção de ferro, observa-se na Figura 14 que o teor deste metal não sofreu alteração significativa até a concentração de 0,3 mol/L de  $\text{CuSO}_4$ , permanecendo com valores entre 1626,5 e 1707,5 mg/L. Com o aumento da adição de sulfato de cobre, o teor de ferro foi reduzido de forma acentuada, atingindo 1046 mg/L na concentração de 0,5 mol/L de  $\text{CuSO}_4$ .

Na Figura 15 nota-se que para a concentração de 0,1 mol/L de sulfato de cobre, praticamente todo o cobre adicionado permaneceu em solução, ou seja, a sua reação com o tiocianato foi pouco favorecida. Com o aumento da concentração de sulfato de cobre, a precipitação do tiocianato se tornou mais eficiente e desta forma, ocorreu uma redução praticamente linear do teor de cobre em solução. Este comportamento foi verificado até a concentração de 0,4 mol/L de  $\text{CuSO}_4$ , ponto em que a concentração de tiocianato era baixa (Tabela 7). Aumentando-se a

concentração de  $\text{CuSO}_4$  para 0,5 mol/L, o teor de cobre aumentou drasticamente atingindo teor de 4973,5 mg/L. Isto ocorreu em função da saturação da reação entre os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{SCN}^-$  para a formação do tiocianato de cobre II. Ou seja, o cobre adicionado em excesso permaneceu na solução.

Na Tabela 8 e Figuras 16, 17 e 18 estão apresentados os resultados referentes ao ensaio 2, em que se efetuou a padronização da solução de sulfato de cobre.

Tabela 8 – Teor de metais no processo de precipitação de tiocianato – ensaio 2.

Concentração $\text{CuSO}_4$ (mol/L)	Concentração Ag (mg/L)	Concentração Fe (mg/L)	Concentração Cu (mg/L)	Concentração $\text{SCN}^-$ (g/L)
0,1	2,7	1990	6550	57,6
0,2	1,9	1785	3790	45,6
0,3	1,0	1540	1125	25,4
0,4	0,1	1335	361	2,7
0,5	0,1	1025	9580	0,7

Verifica-se, na Tabela 8, que os dados apresentados tem um comportamento semelhante ao ensaio 1 (Tabela 7), ocorrendo somente à variação com relação à concentração final de tiocianato que foi de 0,7 mg/L e satisfazendo também as condições de lançamento de efluentes, conforme Resolução do CONAMA 357/2005, caso não seja comprovada a sua reutilização como efluente líquido.

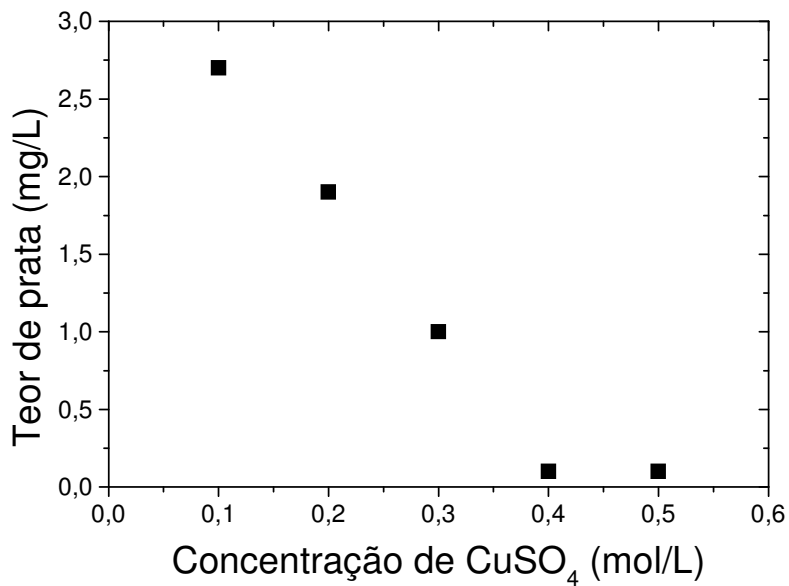


Figura 16 – Teor de prata em função da concentração de sulfato de cobre, ensaio 2

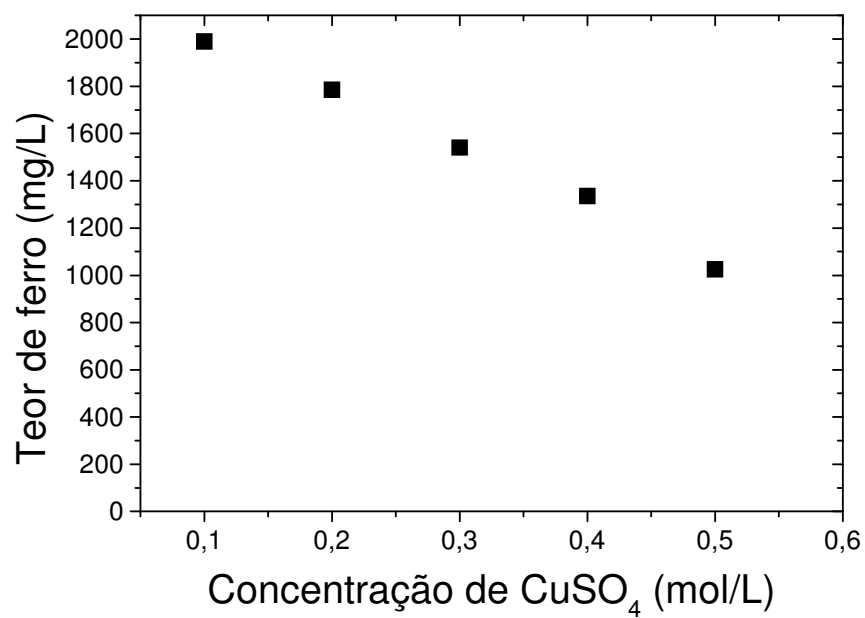


Figura 17 – Teor de ferro em função da concentração de sulfato de cobre, ensaio 2

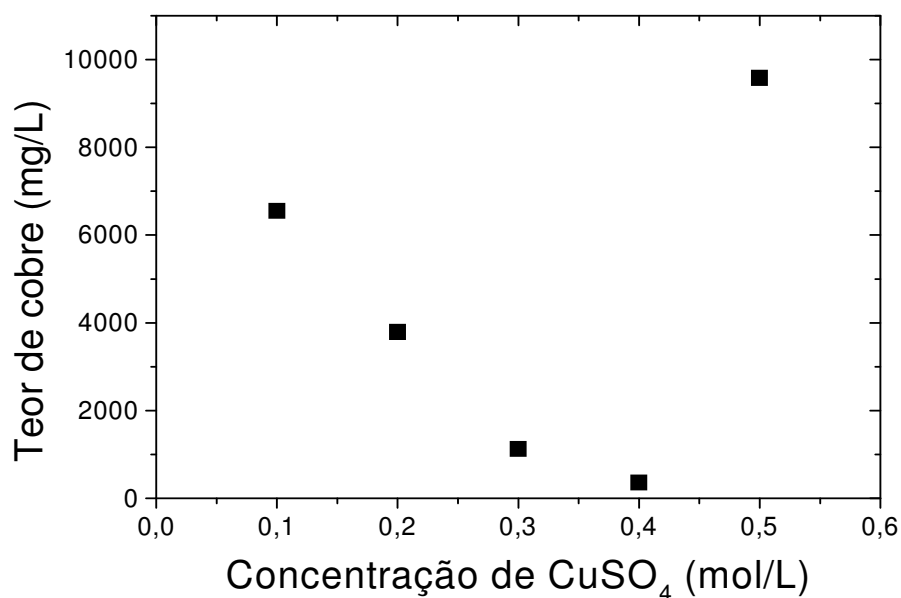


Figura 18 – Teor de cobre em função da concentração de sulfato de cobre, ensaio 2

Na Figura 16, verifica-se que o comportamento do teor de prata para o ensaio 2, foi praticamente o mesmo do ensaio 1. No entanto, o teor final em solução foi de 0,1 mg/L.

Com relação ao teor de ferro, Figura 17 no ensaio 2, verifica-se que ocorreu uma redução praticamente linear com o aumento da concentração de sulfato de cobre. Desta forma, este comportamento diverge da curva de ferro do ensaio 1, em que o teor de ferro apresentou valores próximos até a concentração de 0,3 mol/L de sulfato de cobre.

O comportamento do teor de cobre em solução para o ensaio 2 (Figura 18) foi similar ao ensaio 1, no entanto, a concentração final deste metal foi muito maior, atingindo 9580 mg/L em 0,5 mol/L de sulfato de cobre.

Desta forma, pode-se afirmar que o ponto ótimo de remoção de tiocianato está na faixa entre 0,4 e 0,5 mol/L de sulfato de cobre. Assim, estudos de precipitação nesta faixa devem ser conduzidos no sentido de se avaliar o comportamento do processo.

Após a determinação da melhor concentração de sulfato de cobre, a reutilização da solução remanescente como fertilizante líquido pode ser uma alternativa viável. Para tanto, precisa-se verificar a composição dessa solução. A presença de ferro e cobre pode torná-lo mais eficiente, uma vez que estes metais são micronutrientes.

#### 4.3.1. Ponto de Equilíbrio da Reação

Analisando os resultados obtidos com a precipitação de tiocianato, verificou-se que o ponto de equilíbrio da reação entre o tiocianato e sulfato de cobre estaria em torno da concentração de 0,4 mol/L de sulfato de cobre.

Os resultados obtidos com este experimento estão descritos na Tabela 9 e Figuras 19 e 20.

Tabela 9 – Teor de cobre e tiocianato no processo de precipitação no equilíbrio da reação.

Concentração CuSO <sub>4</sub> (mol/L)	Concentração Cu (mg/L)	Concentração SCN <sup>-</sup> (g/L)
0,38	1,59	6,4
0,39	1,37	5,4
0,40	2,14	4,2
0,41	5,37	2,7
0,42	34,17	1,1
0,43	281,60	0,1

Pela Tabela 9 verifica-se que os três primeiros valores são primordiais para estabelecer a condição de equilíbrio da reação, nota-se que para uma concentração de 0,38 mol/L de CuSO<sub>4</sub> tem-se uma concentração de Cu de 1,59 mg/L, para o ponto de 0,39 mol/L de CuSO<sub>4</sub> tem-se para o Cu 1,37 mg/L e por fim para 0,40 mol/L de CuSO<sub>4</sub> o Cu apresenta uma concentração de 2,14 mg/L, sendo que a partir deste ponto a concentração de cobre na solução remanescente só aumentou, logo, o ponto de equilíbrio está próximo da concentração de 0,39 mol/L de CuSO<sub>4</sub>, pois

nesse ponto apresenta-se a menor quantidade de cobre na solução após precipitação.

Com relação à quantidade de tiocianato restante em solução, nesse ponto já é pequena, mas tende a diminuir com o acréscimo, em excesso, de  $\text{CuSO}_4$ .

As Figuras 19 e 20 mostram a evolução do processo de precipitação, primeiro em relação à remoção do tiocianato, onde na concentração de sulfato de cobre igual a 0,39 mol/L tem-se 91,8 % de tiocianato removido e por segundo, em relação à concentração de cobre encontra-se a quantidade de 1,37 mg/L.

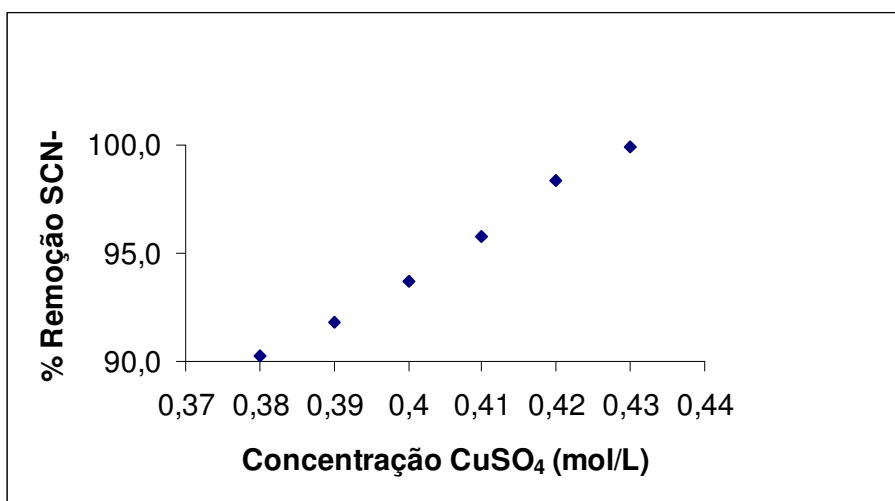


Figura 19 – Remoção de  $\text{SCN}^-$  em função da concentração de  $\text{CuSO}_4$ .

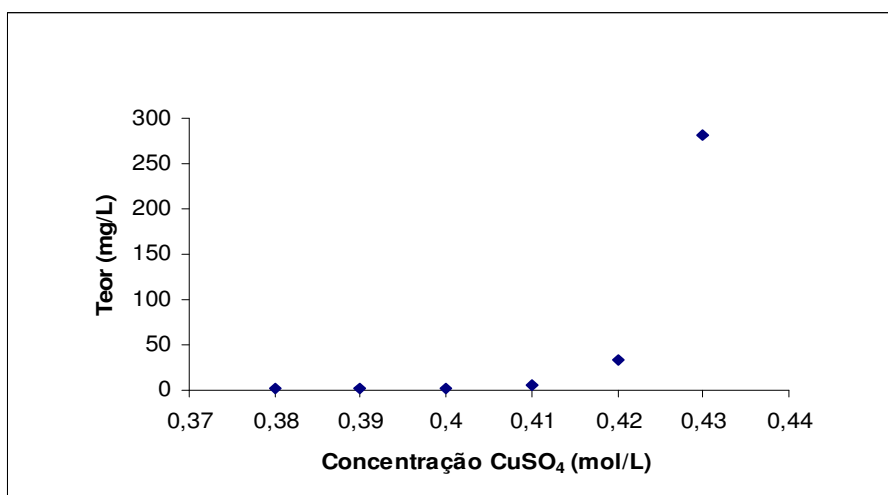


Figura 20 – Teor de cobre em função da concentração de sulfato de cobre.

## 5. CONCLUSÃO

A relação massa de ferro: volume de efluente se mostrou eficaz com a utilização de volumes menores, pois deste modo tem-se uma superfície de contato maior entre o ferro e o efluente, se aplicado nas mesmas condições de processo. Pode-se dizer que, o controle da reação foi por transporte de massa.

Houve uma recuperação considerável de prata com o processo de troca metálica. A recuperação foi de 99,1 % de prata com tempo de reação de 120 min, usando limalhas de ferro provenientes de rejeitos.

O processo mostrou-se simples e eficaz, apresentando facilidade de operação e relativa economia.

O tiocianato foi removido do efluente por meio de precipitação química, alcançando com esse procedimento uma remoção de 99,1 % com a solução de  $\text{CuSO}_4$  padronizada na concentração de 0,5 mol/L. A concentração de tiocianato na solução remanescente foi de 0,7 g/L, podendo ser viável a sua reutilização como fertilizante líquido. O precipitado formado pode ser reaproveitado como matéria-prima na indústria.

O teor de prata e de ferro no efluente diminuiu com o processo de precipitação com sulfato de cobre. O teor de cobre diminuiu até a adição de 0,4 mol/L de  $\text{CuSO}_4$ . Aumentando-se a concentração  $\text{CuSO}_4$  para 0,5 mol/L, o teor de cobre aumentou consideravelmente. Provavelmente, após a precipitação de todo tiocianato, o cobre adicionado em excesso na forma de  $\text{CuSO}_4$  permaneceu em solução.

O ponto de equilíbrio da reação entre o tiocianato e o sulfato de cobre foi determinado na concentração de 0,39 mol/L de  $\text{CuSO}_4$ , onde teve-se uma remoção de tiocianato de 91,8 % e uma concentração de cobre em solução de 1,37 mg/L, isto vem enfatizar que com a concentração de 0,5 mol/L de  $\text{CuSO}_4$ , realmente tem-se essa solução em demasia.

Assim, o trabalho realizado mostrou que o tratamento do efluente pode diminuir o seu impacto ambiental negativo e contribuir para o estudo da reutilização do efluente tratado e do precipitado formado.

## **6. SUGESTÕES**

Algumas linhas de pesquisa ainda precisam ser avaliadas, a fim de complementar o presente estudo, tais como:

- 1- Caracterizar a solução remanescente;
- 2- Estudar a aplicação dessa solução como fertilizante líquido;
- 3- Caracterizar o precipitado formado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREUCCI, R. **Iniciação à radiologia industrial**, Projeto de Extensão Universitária Uninove, 2005.

BENDASSOLLI J. A., TAVARES G. A., IGNOTO R. F., *et al.*, "Procedimentos para recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos", **Química Nova**, v. 26, n. 4, pp. 578-581, 2003.

BORTOLETTO, E.C., **Caracterização da geração e da qualidade do efluente líquido do laboratório de raio-x da clínica odontológica do Hospital Universitário de Maringá (HUM)**, Dissertação de Mestrado, DEQ\_Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Pr, 2005.

BORTOLETTO, E.C. **Tratamento dos efluentes gerados no laboratório de raios-X da clínica odontológica do Hospital Universitário de Maringá (HUM)**, 136 p., Tese de Doutorado\_DEQ, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Pr, 2007.

BRASIL. Decreto-lei n. 4.954. Aprova o Regulamento da Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2004.

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, 2005.

DIAS, V. P., FERNANDES, E. **Fertilizantes: uma visão global sintética**, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, RJ, n. 24, p. 97-138, 2006.

DIB, A., MAKHLOUFI, L. "Cementation treatment of copper in wastewater: mass transfer in a fixed bed of iron spheres", **Chemical Engineering and Processing**, v. 43, pp. 1265-1273, 2004.

EASTMAN KODAK COMPANY, **Recuperando a prata das soluções de processamento fotográfico**, Kodak Eastman Kodak, Publication J-229 (PB), 1999a.

EASTMAN KODAK COMPANY, **A tecnologia de recuperação da prata para instalações de processamento fotográfico**, Kodak Eastman Kodak, Publication J-227 (PB), 1999b.

FERREIRA, C. C. **Implantação de um programa de garantia de qualidade da imagem radiográfica em hospitais da rede pública de Aracaju – SE**, Dissertação de Mestrado, UFSE, São Cristóvão, SE, 2007.

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICOS – KODAK, 2006. Disponível em: <http://www.kodak.com>. Acesso em: 20/03/08.

GAUBER, I.; GUEKEZIAN, M.; BONETTO, N. C. F. **Laboratório de química analítica quantitativa**. Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, SP, 2004. p. 17-20.

GOSHIMA, T.; HORI, K.; YAMAMOTO, A. Recovery of silver from radiographic fixer. **Oral Surgery Oral Medicine Oral Pathology**, Tokio, Japan, vol. 77, number 6, p. 684-688, 1994.

KORNDORFER, G. H.; ANDERSON, D. L.; MUNDIM, V. C.; SIMÕES, M. S. Produção de adubos fluidos para cana-de-açúcar. **Revista STAB**, Piracicaba, SP, v. 14, n. 2, p. 25-29, 1995.

KULAIF, Y. **A nova configuração da indústria de fertilizantes fosfatados no Brasil**, Série de Estudos e Documentos, CETEM/CNPQ, Rio de Janeiro, RJ, 1999.

LOUREIRO, F. E. L., NASCIMENTO, M. **Importância e função dos fertilizantes numa agricultura sustentável**. Série de Estudos e Documentos, CETEM/MCT, 75 p., 2003.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de Soluções, Reagentes & Solventes**, Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo, SP-Brasil, 2001.

PISTÓIA, G. D.; CERPA, G.; PISTÓIA, A. D.; NETO, M. M.; KAIZER, M. R. A imagem latente e a química do processamento radiográfico, **Saúde**, vol. 30 (1-2), 12-20, 2004.

POLLET, B., LORIMER, J. P., PHULL, S. S., *et al.* "Sono-electrochemical recovery of silver from photographic processing solutions", **Ultrasonics Sonochemistry**, v.7, n. 2, p. 69-76, 2000.

RIBEIRO, V. M.; SANTOS, R. L. C.; SOBRAL, L. G. S. **Avaliação preliminar da recuperação de prata de fixadores fotográficos e radiográficos por cementação**, XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

RODELLA, A. A., ALCARDE, J. C. **Requisitos de qualidade física e química de fertilizantes minerais**, 2007. Disponível em: <http://www.arnaldorodella.tripod.com/fertilizante>. Acesso em: 28/07/2008.

SILVA, J. D. F. **As minas de prata da rainha câmara escura**, Informativo CRTR – 6ª Região, Porto Alegre, RS, 2000.

TRIVELIN, P. C. O.; VITTI, A. C. **Manejo do nitrogênio e enxofre na nutrição e adubação da cana-de-açúcar**, CENA/USP, Piracicaba, SP, p. 7.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, **Guidelines to Pollution Prevention – The Photoprocessing Industry**. EPA/625/7-91/012, US EPA, Washington, D.C, 1991.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. Tradução de: GIMENO, Antonio. 5ª ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. p. 81-104.

<http://www.maxper21.com.ar>, 2004, *El procesado de películas radiográficas*, Acesso em: 13/04/2008.

<http://www.woelen.scheikunde.net>, 2007, *Science made alive Chemistry-Experiments*, Acesso em: 10/02/2008.

<http://pt.wikipedia.org>, 2008, Acesso em 12/03/2008.

## **ANEXO**

**ANEXO 1 – Método de Padronização da Solução de Sulfato Cúprico – Pág. 56**

**ANEXO 2 – Determinação Colorimétrica de Tiocianato – Pág. 57**

## ANEXO I

### Método de Padronização da Solução de Sulfato Cúprico

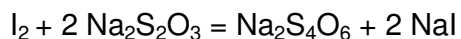
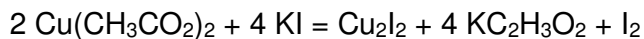
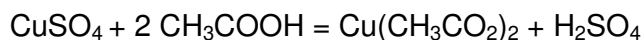
(MORITA & ASSUMPÇÃO, 2001)

1 – Adicionam-se 2 a 3 gotas de ácido acético glacial em 25,00 mL de solução de  $\text{CuSO}_4$  e deixa-se acidificar (pH 4 a 5,5).

2 – Em seguida, adicionam-se 6 mL de solução de KI a 50 % e titula-se com solução padrão de tiosulfato de sódio (0,1 N).

3 – Ao chegar perto do ponto final, adicionam-se 1 a 2 mL de solução de amido e continua-se a titulação até desaparecer a coloração azul.

#### Reações:



1 mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – 0,1 N = 15,96 mg de  $\text{CuSO}_4$  = 6,357 mg de Cu

Solução de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) – Padronizar.

#### Solução de amido:

Amassa-se 1 g de amido solúvel com pequena quantidade de água, despeja-se em 105 mL de água em fervura e deixa-se ferver durante 5 minutos. Após resfriamento filtra-se usando algodão.

## ANEXO II

### Determinação colorimétrica de tiocianato

KODAK (2007)

1 – Pipetar 10 mL de amostra e adicionar em um balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com água deionizada. Deixar em repouso por aproximadamente 2 minutos.

2 – Pipetar 1,0 mL da solução da etapa 1 e adicionar em um balão volumétrico de 50,0 mL. Completar o volume com cloreto férrico 0,1 mol/L. Deixar em repouso por aproximadamente 2 minutos.

3 – Efetuar a leitura de absorvância da solução da etapa 2 em espectrofotômetro a 460 nm. Utilizar como branco o cloreto férrico 0,1 mol/L.

OBS: A calibração do espectrofotômetro é feita com solução de tiocianato de sódio em diferentes concentrações (3 a 12 g/L).