

PROCEDIMENTOS PARA RECUPERAÇÃO DE Ag DE RESÍDUOS LÍQUIDOS E SÓLIDOS

José Albertino Bendassolli*, Glauco Arnold Tavares, Raquel de Fátima Ignoto e Alexsandra Luiza Rodrigues Molina Rosseti

Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, CP 96, 13400-970 Piracicaba - SP

Recebido em 19/8/02; aceito em 20/12/02

RECOVERING PROCEDURES FOR LIQUID AND SOLID Ag RESIDUES. A simple procedure for recovering Ag, generated as residual solutions, from three different analytical methods, is presented. Based on the rate of the total Ag mass recovered, to the initial one in the initial residual solutions, efficiency as high as $97,9 \pm 2,9\%$ was obtained in the process. The purity of Ag, as Ag_2O , was verified by employing this reagent in the determination of S in plant tissue. This leads to the generation of a solid metallic Ag as waste. In this situation, an $88,7 \pm 0,6\%$ Ag recovery was acquired, when a HNO_3 solution was employed as solvent.

Keywords: Ag recovery; wastes; residue treatment.

INTRODUÇÃO

A prata é um elemento traço de ocorrência natural, que é muito empregado em indústrias de fotografia e imagem, bem como em eletro-eletrônicos de um modo geral. Essa acentuada utilização implica na descarga desse metal para o ambiente, o que representa risco para organismos aquáticos e terrestres¹. Essa preocupação se justifica pelo seu reconhecido potencial tóxico quando despejada sem critérios no ambiente²⁻³.

Vários trabalhos encontrados na literatura abordam os problemas ambientais causados pela Ag em diversos rios no mundo, relatando contaminação de origem antropogênica em sedimentos, água e organismos aquáticos⁴⁻¹⁰.

Deixando de lado os citados danos ambientais, 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 comunicação¹¹⁻¹².

É importante 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 Unidos¹³. 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, a fim não verem mitigada sua credibilidade perante a sociedade e os órgãos públicos competentes¹³⁻¹⁶.

Procedimentos para a recuperação de prata em rejeitos de laboratório e em chapas radiográficas, filmes e papéis fotográficos, são apresentados na literatura¹⁷⁻²⁰. Nesses procedimentos, os materiais (filmes, chapas ou papéis) são imersos em solução ácida contendo tiouréia, à temperatura ambiente. A prata e seus sais são solubilizados formando o complexo $[Ag(tu)]^+$. Em seguida, eleva-se o pH do meio com NaOH (7,0-8,0), formando-se precipitado de Ag_2S . Essa solução é filtrada e o precipitado calcinado para obtenção da prata metálica.

Dentro do contexto supra citado, são empregadas em rotina nos laboratórios de pesquisa do CENA/USP as seguintes metodologias

que geram como resíduo solução contendo Ag: a metodologia clássica de análise de DQO²¹, comumente empregada em laboratórios de limnologia; um método de análise de proteínas em plantas²² e uma outra metodologia de determinação de sulfeto volátil ácido (SVA) em sedimentos²³. No trabalho, foi ainda avaliada a reciclagem de prata proveniente do processo de oxidação de S-orgânico a S-Sulfato na determinação do teor de S e % em átomos de ³⁴S em amostras vegetais²⁴.

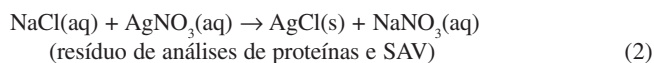
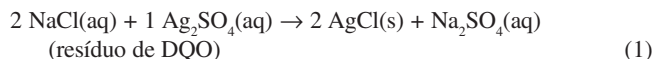
No estabelecimento do Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos do CENA/USP (PGRQ – CENA/USP), a recuperação da prata contida nos resíduos provenientes dos laboratórios é de grande interesse. No trabalho, a prata é recuperada na forma de Ag_2O e sua reutilização foi avaliada no próprio método de oxidação de S-orgânico a $S-SO_4^{2-}$, objetivando a determinação de enxofre em amostras de solos e plantas²⁴.

MATERIAIS E MÉTODOS

Resíduos líquidos contendo Ag

Nesta etapa, foi avaliada a eficiência do processo de recuperação da Ag contida nos resíduos aquosos das análises de DQO, SVA e proteínas.

Os ensaios, realizados em triplicatas, objetivando a recuperação da prata contida nas soluções residuais, foram realizados em volumes de 1000 mL. A Figura 1 apresenta o fluxograma do processo, sendo a prata recuperada na forma de Ag_2O . No procedimento adotado, utilizou-se como agente precipitante da prata solução saturada de NaCl (200 g L⁻¹), ocorrendo as reações (1) e (2).



onde (aq) e (s) representam as fases aquosa e sólida, respectivamente.

A baixa solubilidade do $AgCl$ ($K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-10}$) favorece a precipitação desse composto, permanecendo na fração sobrenadante outras impurezas, como o Hg^{+2} (determinação de DQO), cuja solubili-

*e-mail: jab@cena.usp.br

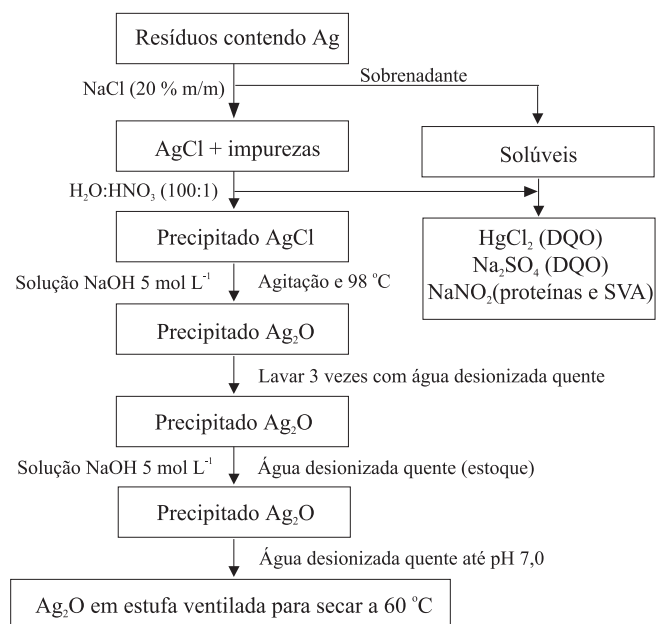


Figura 1. Fluxograma para obtenção de Ag_2O a partir da solução residual contendo Ag

dade elevada (69 g L^{-1} de HgCl_2) excede em cerca de 40 vezes a sua concentração teórica na solução residual²⁵. Deve-se ressaltar, entretanto, que a adição de excesso de NaCl pode solubilizar o precipitado, devido à formação de complexos entre o cloro e a prata (AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , AgCl_4^{3-}). Outros compostos presentes na fração líquida residual gerada nesse procedimento são: NaNO_3 , Na_2SO_4 e formaldeído, este último gerado na metodologia de análise de proteínas.

Na separação quantitativa do precipitado de AgCl empregou-se centrifuga Beckman modelo J2-HS e, após essa etapa, o precipitado foi separado (separação do sobrenadante) e lavado com água e ácido nítrico na proporção de 100:1 para remoção de possíveis impurezas que poderiam estar adsorvidas nas partículas de AgCl. A separação do precipitado também pode ser realizada após repouso de 24 h, procedendo-se na seqüência a separação da fase líquida. Ressalta-se que a solução de lavagem foi estocada para ser posteriormente introduzida em outro volume residual a ser processado.

Ao precipitado de AgCl, adicionou-se solução de NaOH 5 mol L^{-1} , promovendo-se a reação (3)



A adição da base foi realizada em sistema com constante agitação e aquecimento até a ebulição. Após essa etapa, efetuaram-se lavagens sucessivas com água desionizada, seguidas de centrifugação, sendo as soluções sobrenadantes (contendo NaOH) acondicionadas para posterior utilização em outros procedimentos de tratamento de resíduos (por exemplo, precipitação de metais pesados ou neutralização de soluções residuais ácidas).

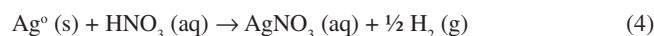
Para se garantir a eficiência do processo, efetuou-se nova adição de NaOH e as subseqüentes etapas de lavagem. Por fim, a secagem foi realizada em estufa ventilada a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

A eficiência da metodologia proposta foi avaliada, primeiramente, comparando-se a massa de Ag_2O produzida em relação à massa teórica possível de se obter. Em seguida, a qualidade do Ag_2O obtido foi aferida empregando-se esse composto recuperado e Ag_2O Sigma p.a. na determinação isotópica de ^{34}S em amostras vegetais, na qual

esse reagente é empregado para conversão de S-orgânico para S-sulfato^{24,26}. A validação foi realizada empregando-se amostras vegetais padrão (amostras do Programa Interlaboratorial de Análise de Tecido Vegetal, Ano 12 (biênio 1996/1997), Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, ESALQ/USP), aplicando-se o teste t pareado à nível de significância de 1% de probabilidade.

Resíduos sólidos contendo Ag

Nesta etapa, foi avaliada a eficiência do processo de recuperação de Ag contida nos resíduos sólidos, proveniente do processo de conversão de S-orgânico a S-Sulfato em amostras vegetais, utilizando-se do método por via seca^{24,27}. Nesse método, os reagentes Ag_2O e NaHCO_3 (razão 1:10 m/m), juntamente com a amostra vegetal de interesse (0,5 a 1,0 g MS), são acondicionados em um cadinho de porcelana e levados à mufla por 8 h, à temperatura de $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Ao final do processo obtêm-se prata na forma metálica, juntamente com outros resíduos sólidos (cinzas e outros). Na massa sólida resultante adicionam-se cerca de 50 mL de água desionizada e o volume é submetido a agitação por 15 min (solubilização do sulfato). Na seqüência, efetua-se a filtragem utilizando-se papel de filtro de fibra de vidro de $0,45 \mu\text{m}$. A prata metálica contida no papel de filtro é separada mecanicamente, após secagem do material (filtro + prata + resíduos sólidos). A massa final contendo resíduos sólidos é calcinada a $870 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 4 h. Na seqüência, adiciona-se ácido nítrico 65% (m/v) sobre a prata obtendo-se nitrato de prata de acordo com a reação (4).



onde (s), (aq) e (g) representam as fases sólida, aquosa e gasosa, respectivamente.

A reação representada na equação (4) ocorre em sistema aberto, à temperatura da ordem de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, e com excesso de 50% de ácido nítrico (1 mL de HNO_3 concentrado para cada grama de prata). Após concluída a reação, o volume da solução contendo AgNO_3 é avolumado para 50 mL com adição de água desionizada. Na próxima etapa adiciona-se solução saturada de cloreto de sódio (200 g L^{-1} de NaCl), com excesso de 50%, de acordo com a estequiometria da reação (5).



Na etapa seguinte procede-se a separação e lavagem da fase sólida (AgCl), utilizando-se sistema de trompa de vácuo e água desionizada (duas ou três vezes). Finalmente adiciona-se solução de hidróxido de sódio 18 mol L^{-1} sobre o AgCl, resultando na formação do Ag_2O de acordo com a reação (3). Com a realização dos procedimentos descritos anteriormente determina-se a massa de Ag_2O obtida e calcula-se o rendimento do processo. A reutilização do Ag_2O , assim obtido, pode então ser verificada empregando esse reagente e Ag_2O p.a. (Sigma) na conversão de S-Organico (amostras vegetais) a S-SO_4^{2-} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resíduos líquidos contendo Ag

A eficiência determinada em testes realizados no CENA/USP comprovou a viabilidade do tratamento proposto nos resíduos líquidos contendo prata. A recuperação da prata (na forma de Ag_2O) inicialmente contida na solução residual teórica ($1,08 \text{ g L}^{-1}$ de solução residual de DQO; $1,25 \text{ g L}^{-1}$ de solução residual de análise de proteínas e $2,87 \text{ g L}^{-1}$ de solução residual de SVA), em função do volume processado, pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1. Recuperação da prata, na forma de Ag_2O , proveniente das soluções residuais geradas nos três procedimentos analíticos (média de 3 repetições)

Solução residual	Massa Teórica* Ag_2O (g)	Massa Obtida Ag_2O (g)	Rendimento (%)
DQO	1,08	1,12 ± 0,06	103,7 ± 5,6
Análise de proteínas	1,25	1,20 ± 0,03	96,0 ± 2,5
SVA	2,87	2,70 ± 0,07	94,1 ± 2,6
Média			97,9 ± 2,9

* valor obtido a partir da estequiometria dos métodos analíticos utilizados

Após a determinação gravimétrica do rendimento, empregou-se a Ag recuperada na forma de Ag_2O para a determinação elementar (% de S na amostra) e isotópica (% átomos de ^{34}S) em amostras vegetais padrão (amostras do Programa Interlaboratorial de Análise de Tecido Vegetal – ano 12 – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Departamento de Solos e Nutrição de Plantas). Os resultados relacionados com o teor de S nas amostras (g kg^{-1} de S), utilizando-se Ag_2O obtido das soluções residuais de DQO, foram comparados com aqueles onde se empregou o Ag_2O Sigma p.a.. A Tabela 2 apresenta esses dados, bem como os testes estatísticos (teste T pareado de Student). A Tabela 2 contém ainda os resultados médios da concentração de S nas amostras avaliadas dentro do programa interlaboratorial (56 laboratórios).

As determinações do teor de S empregando Ag_2O recuperado proporcionaram resultados em conformidade estatística com os valores de referência, sendo ainda mais próximos destes que quando comparado ao reagente Sigma p.a. (Tabela 2).

Os resultados obtidos caracterizaram a viabilidade do emprego dessa prática em atividades de rotina, proporcionando vantagens em termos ambientais e econômicos. Vale ressaltar que o custo aproximado de Ag_2O Sigma p.a. é de R\$ 13,00 o grama (aproximadamente US\$ 5,00), enquanto os reagentes usados para essa recuperação, bem como os equipamentos empregados, dispensam grandes investimentos. Estima-se que os resíduos provenientes das determinações de DQO, SVA e proteínas, provenientes dos laboratórios de pesquisa do CENA/USP, totalizem 450 a 500 g de Ag anualmente. Esse material, na forma de Ag_2O , pode ser avaliado em aproximadamente R\$ 6.500,00, e pode ser recuperado, a partir do resíduo inicial, com custo muito baixo (cerca de R\$ 200,00).

Além da recuperação da prata, a solução residual da determinação de DQO ainda contém outros metais pesados (principalmente mercúrio e cromo), presentes na solução sobrenadante resultante da primeira etapa de precipitação (reação com NaCl), descrita no fluxograma apresentado na Figura 1. Embora não seja intenção detalhar também os procedimentos adotados para o tratamento dessa solução, o princípio baseou-se na precipitação dos metais pesados nas formas de hidróxidos e/ou sulfetos, resultando em resíduos sólidos a serem temporariamente estocados em depósito apropriado. Com relação ao Cr(VI), deve-se inicialmente promover a sua redução para Cr(III), empregando tiosulfato de sódio ou metabissulfito de sódio em pH ácido, para posterior precipitação do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e filtragem²⁸. Esses procedimentos foram repetidos até que a solução resultante contivesse concentrações de Hg e Cr inferiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e 5mg L^{-1} , respectivamente, podendo ser descartada na forma de efluente em um rio de classe 2²⁹.

Conclui-se por fim que, através da adoção de procedimentos dessa natureza, se pode contribuir para a minimização de problemas ambientais, para a formação de recursos humanos acostumados às práticas de tratamento de resíduos (no caso de universidades, escolas e institutos de pesquisa) e, no caso da recuperação da prata, possibilitar retorno financeiro.

Resíduos sólidos contendo Ag

A recuperação da Ag proveniente do processo de conversão de S-orgânico a S-Sulfato em amostras vegetais foi avaliada em resíduos com diferentes massas do metal. Desta forma, foi possível verificar a eficiência ou rendimento do processo em resíduo contendo

Tabela 2. Concentração de S (g kg^{-1} de S) em amostras vegetais do Programa Interlaboratorial (valor médio de 56 laboratórios), empregando-se Ag_2O recuperado e Sigma p.a. (3 repetições)

Amostra	Ag_2O recuperado ^(a) (g kg^{-1} de S)	Ag_2O Sigma p.a. ^(b) (g kg^{-1} de S)	Valor de referência ^(c) (g kg^{-1} de S)
CITRUS	2,29 ± 0,21	2,06 ± 0,19	2,25 ± 0,24
CAFÉ	1,89 ± 0,16	1,80 ± 0,16	1,92 ± 0,22
INT 02	1,56 ± 0,14	1,51 ± 0,15	1,44 ± 0,13
INT 04	1,80 ± 0,17	1,79 ± 0,16	1,95 ± 0,21
INT 08	2,59 ± 0,19	2,58 ± 0,22	2,61 ± 0,23
INT 09	7,36 ± 0,76	7,30 ± 0,82	7,37 ± 1,30
INT 13	1,52 ± 0,13	1,50 ± 0,13	1,85 ± 0,25
INT 14	3,56 ± 0,37	3,50 ± 0,16	4,24 ± 0,54
INT 15	2,60 ± 0,22	2,55 ± 0,23	2,76 ± 0,26
INT 08	1,90 ± 0,18	1,88 ± 0,18	2,22 ± 0,19
Teste t pareado*	2,06ns**	2,36ns	

^(a) determinação do teor de S (amostras orgânicas) utilizando-se Ag_2O recuperado do resíduo; ^(b) determinação do teor de S (amostras orgânicas) utilizando-se Ag_2O sigma P.A.; ^(c) valor de referência do teor de S referente aos 56 laboratórios participantes do programa interlaboratorial. *teste t referente aos valores de teor de S nas amostras do programa de intercalibração; **valor de t seguido de ns representa não significativo no nível de significância de 1% de probabilidade

Tabela 3. Rendimento do processo de reciclagem da prata proveniente de resíduos sólidos do processo de combustão de S-orgânico

Massa de prata residual (g)	Massa de Ag ₂ O obtida (g)	Massa de prata recuperada (g)	Rendimento do processo (%)*
1,93	1,86	1,73	89,6
8,11	7,92	7,38	91,0
1,97	1,83	1,71	86,8
2,49	2,34	2,18	87,6
3,83	3,63	3,38	88,3
1,09	1,04	0,97	89,0
			Média ± sd** 88,7 ± 0,6

* Rendimento = (massa de prata recuperada/massa de prata residual) . 10²; ** sd = desvio padrão da média

de 1,09 a 8,11 g de Ag na forma metálica. No Laboratório de Isótopos Estáveis (CENA/USP) estima-se que 100 g de Ag podem ser recuperadas anualmente com o processo descrito no trabalho (R\$ 1.300,00).

A Tabela 3 apresenta os dados obtidos para seis ensaios realizados, a partir de resíduos sólidos provenientes das determinações isotópicas (% em átomos de ³⁴S) e teor de S (% S) em amostras vegetais. Esses dados mostram que o rendimento do processo de reciclagem de Ag da forma metálica para Ag₂O é, em média, de 88,7 ± 0,6%. O Ag₂O obtido com o procedimento pode ser novamente utilizado na etapa de oxidação do S-orgânico (enxofre combinado) a S-SO₄⁻², em substituição ao produto grau analítico. Deve-se ainda destacar que o processo é viável economicamente e possibilita a reciclagem deste importante metal.

CONCLUSÕES

Os resultados experimentais indicam que é possível recuperar anualmente cerca de 500 g de Ag a partir de resíduos aquosos proveniente das análises de DQO, SVA e proteínas, e outras 100 g do metal a partir de resíduos sólidos gerados no processo de determinação de S (%) e ³⁴S (% átomos de ³⁴S) em amostras vegetais. A prata recuperada, na forma final de Ag₂O, pode ser utilizada no processo de determinação de S (%) e ³⁴S (% átomos) por via seca, levando-se em consideração os resultados obtidos no programa de intercalibração laboratorial. O método utilizado possibilita a recuperação aproximada de 98 e 89% da prata contida nos resíduos aquosos e sólidos, respectivamente. O processo apresenta viabilidade econômica, sendo possível recuperar cerca de R\$ 7.800,00 anualmente a partir dos resíduos provenientes dos laboratórios de pesquisa do CENA/USP.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, ao CNPq e CAPES pelos auxílios financeiros e bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

- Purcell, T. W.; Peters, J. J.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1998**, *17*, 539.
- Gorsuch, J. W.; Klaine, S. J.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1998**, *17*, 537.
- Lima, A. R.; Curtis, C.; Hammermeister, D. E.; Call, D. J.; Felhaber, T. A.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1982**, *29*, 184.
- Wen, L. S.; Santschi, P. H.; Gill, G. A.; Paternostro, C. L.; Lehman, R. D.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 723.
- Gobeil, C.; *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 253.
- Yamazaki, M.; Tanizaki, Y.; Shimokawa, T.; *Environ. Pollut.* **1996**, *94*, 83.
- Riedel, G. F.; Abbe, G. R.; Sanders, J. G.; *Estuaries* **1995**, *18*, 445.
- Whitlow, S. I.; Rice, D. L.; *Water Res.* **1985**, *19*, 619.
- Ramelow, G. J.; Webre, C. L.; Mueller, C. S.; Beck, J. N.; Young, J. C.; Langley, M. C.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1989**, *18*, 804.
- Nakamoto, R. J.; Hassler, T. J.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1992**, *22*, 88.
- Fellenberg, G.; *Introdução aos problemas da poluição ambiental*, EDUSP: São Paulo, 1980.
- Skinner, B. J.; *Recursos minerais da Terra*, Edgard Blucher: São Paulo, 1970.
- Ashbrook, P. C.; Reinhardt, P. A.; *Environ. Sci. Technol.* **1985**, *19*, 1150.
- Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 671.
- Kaufman, J. A. Em *Waste disposal in academic institutions*; Kaufman, J. A., ed.; Lewis: Michigan, 1990, p. 93.
- Schneider, J.; Wiskamp, V.; *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 587.
- Oliveira, D.; Uchinei, F. Y.; Bezerra, S.; *Métodos de recuperação e reciclagem de prata de rejeitos de laboratório*, S N: São Paulo, 1983.
- Sobral, L. G. S.; Granato, M.; *Recuperação de prata de fixadores fotográficos*, Série Tecnologia Mineral, Dnpm: Brasília, 1984.
- Ayata, S.; Yildiran, H.; *Turk. J. Chem.* **2001**, *25*, 187.
- Martins, E. A. J.; Abrão, A.; *Resumos do 1º Encontro Nacional de Segurança em Química*, Campinas, Brasil, 2000.
- Golterman, H. L.; Clymo, R. S.; Ohnstad, M. A. M.; *Methods for physical and chemical analysis of fresh water*, 2th ed., Blackwell: Oxford, 1978.
- Blum, H.; Beier, H.; Gross, H. J.; *Electrophoresis* **1987**, *8*, 93.
- Di Toro, D. M.; Mahony, J. D.; Hansen, D. J.; Scott, K. J.; Hicks, M. B.; Mayr, S. M.; Redmond, M. S.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1990**, *9*, 1487.
- Carneiro Jr, F.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1998.
- Quagliano, J. V.; Vallarino, L. M.; *Química*, Guanabara: Rio de Janeiro, 1973.
- Tabatabai, M. A.; *Methods of Soil Analysis*, American Society of Agronomy: Madison, 1982.
- Schoenau, J.; Bettany, J. R.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1988**, *52*, 297.
- Armour, M.; *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 64.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; *Guia de coleta e preservação de amostras de água*, CETESB: São Paulo, 1987.