

## **Curso de Tecnologia em Biocombustíveis**

### **RECUPERAÇÃO DA PRATA PRESENTE EM SOLUÇÃO RESIDUAL DE TESTE DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)**

MARIANA GUTIERREZ MATINATO

**Orientadora: Profa. Dra. Luciana Maria Saran**  
**Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Armoa**

**Trabalho apresentado a Faculdade de Tecnologia  
de Jaboticabal - Fatec, para obtenção do título de  
Tecnólogo em Biocombustíveis.**

Matinato, Mariana Gutierrez

M433r Recuperação da prata presente em solução residual de testes de demanda química de oxigênio (DQO) / Mariana Gutierrez Matinato.— Jaboticabal : Fatec, 2012.

61f.

Orientador: Profa. Dra. Luciana Maria Saran

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Armoa

Trabalho (graduação) – Apresentado ao Curso de Tecnologia em Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal, 2012.

1. Análises físico-químicas. 2. Resíduos. 3. Prata. I. Saran, Luciana Maria. II. Armoa, Marcelo Henrique. III. Título.

CDU 628.54

[Digite texto]

# **Curso de Tecnologia em Biocombustíveis**

## **CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO: RECUPERAÇÃO DA PRATA PRESENTE EM SOLUÇÃO RESIDUAL DE TESTES DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).**

**AUTOR:** MARIANA GUTIERREZ MATINATO

**ORIENTADORA:** PROFa. DRa. Luciana Maria Saram

**COORIENTADOR:** PROF. DR. Marcelo Henrique Armoa

Trabalho de Graduação aprovado pela Banca Examinadora como parte das exigências para conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, apresentado à FATEC-JB para a obtenção do título de Tecnólogo.

**PROF(a). DR(a). LUCIANA MARIA SARAN**

**PROF(a). DR(a). LUCIA MARIA CARARETO ALVES**

**PROF(a). DR(a). ROSE MARIA DUDA**

Data da apresentação: 19 de Dezembro de 2012.

---

Presidente da Comissão Examinadora

[Digite texto]

Dedico a meus pais Tania e José,  
aos meus irmãos Gabriela e Mateus e  
à todos meus amigos e familiares.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus que iluminou o meu caminho durante esta caminhada.

Aos meus pais Tania e José, meus irmãos Gabriela e Mateus, que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

A minha orientadora Profa. Dra. Luciana Maria Saran pela orientação, incentivo, disposição e, principalmente, por contribuir com o seu conhecimento durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelo Henrique Armoa pela coorientação.

Ao Departamento de Tecnologia da FCAV/UNESP, em especial ao Laboratório de Química Geral e Analítica, que proporcionou a infraestrutura necessária ao desenvolvimento dos experimentos.

Ao José Carlos, técnico do Laboratório de Química Analítica do Departamento de Tecnologia, por sua ajuda e contribuição durante todo o desenvolvimento do trabalho.

A Prof. Dra. Rose Maria Duda pela orientação e colaboração nas determinações de DQO e ao Prof. Dr. Roberto Alves de Oliveira por ter disponibilizado o seu laboratório e equipamentos para a realização das determinações de DQO.

Aos meus amigos que me incentivaram e me apoiaram durante todos esses anos.

Aos funcionários e professores da Fatec Jaboticabal pelo apoio e incentivo durante toda a minha formação acadêmica.

Há homens que lutam um dia e são bons.  
Há outros que lutam um ano e são melhores.  
Há os que lutam muitos anos e são muito bons.  
Porém, há os que lutam toda a vida.  
Esses são os imprescindíveis.

Bertolt Brecht

## RESUMO

### RECUPERAÇÃO DA PRATA PRESENTE EM SOLUÇÃO RESIDUAL DE TESTES DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A prata é um dos elementos mais nobres existentes na natureza e é utilizada em diversos setores da economia. Entretanto, a disponibilidade da prata na natureza vem diminuindo e a busca por sua recuperação tem aumentado. Há vários métodos empregados em análises físico-químicas, que geram soluções residuais contendo prata, passível de recuperação. Um exemplo de procedimento analítico que gera solução residual contendo íons prata é o procedimento comumente usado na determinação da demanda química de oxigênio (DQO). Considerando os impactos ambientais negativos, decorrentes do descarte inadequado de soluções residuais de determinação de DQO, assim como, os risco de escassez da prata e o fato do sulfato de prata ser um dos insumos mais caros usados na determinação da DQO, o presente trabalho, teve como objetivo a viabilização de metodologia para a recuperação da prata presente em soluções residuais provenientes de análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) visando sua conversão em solução ácida de sulfato de prata para sua utilização em posteriores testes de DQO. A metodologia empregada baseou-se na precipitação seletiva da prata na forma de  $\text{AgCl}$  e na redução deste a prata metálica, empregando-se glicose, sacarose, ácido ascórbico, formol zinco e cobre metálico. O rendimento alcançado com os diferentes redutores foi comparável, com exceção do  $\text{Cu}$ , que proporcionou rendimento bem inferior em relação aos demais. Os custos referentes ao preparo de 1 L de solução ácida de sulfato de prata, a partir da prata recuperada usando diferentes redutores, foram muito próximos, variando de R\$ 46,03 a R\$ 48,63/ L de solução. Além da redução de custos nas análises de DQO, promovida pela recuperação da prata, têm-se também a partir de tal prática, ganhos do ponto de vista ambiental.

Palavras-chave: Análises físico-químicas, resíduos, prata.

## ABSTRACT

### SILVER RECOVERY SOLUTION IN THIS RESIDUAL TEST OF CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD)

Silver is one of the most noble in nature and is used in diverse industries. However, this metal has been suffering possibility of shortages and the search for his recovery has increased. There are several methods used in physical-chemical analyzes, which generate waste solutions containing silver recoverable. An example of the analytical procedure which generates residual solution containing silver ions is the procedure commonly used in the determination of chemical oxygen demand (COD). Considering the negative environmental impacts arising from the improper disposal of waste solutions for COD determination, as well as the risk of shortage of silver and silver sulfate fact of being one of the most expensive inputs used in determining the COD, the present work aimed at enabling methodology for the recovery of silver from waste solutions in analysis of Chemical Oxygen Demand (COD) aiming at their conversion into an acid solution of silver sulphate for use in subsequent tests of COD. The methodology used was based on the selective precipitation of silver in the form of AgCl and this reduction to metallic silver, using glucose, sucrose, ascorbic acid, formaldehyde and zinc metallic copper. The performance achieved with the different gear was comparable, except for Cu, which had a yield much lower than the other. Costs related to the preparation of 1L of acid solution of sulphate of silver from silver recovered using different gear, were very similar, ranging from R \$ 46.03 to R \$ 48.63 / L of solution. Besides the cost reduction in the COD analysis, promoted by silver recovery, have also from such practice, the gains environmental point of view.

Keywords: Physicochemical analyzes, waste, silver.

## LISTA DE TABELAS

- TABELA 1. Porcentagens de excesso de NaCl(aq)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  empregadas nos testes preliminares para a precipitação quantitativa da prata presente em 10,00 mL da solução residual bruta 1. .... 26
- TABELA 2. Resumo das condições experimentais empregadas na conversão do AgCl, precipitado a partir do líquido residual de testes de DQO, à prata metálica empregando-se diferentes redutores. .... 28
- TABELA 3. Resultados dos parâmetros avaliados para a solução residual bruta da determinação da DQO. .... 34
- TABELA 4. Massas de AgCl obtidas a partir de 1,0 L da solução residual bruta 1 e respectivas porcentagens de recuperação (ou rendimento). Ensaio realizado em quadruplicata..... 37
- TABELA 5. Concentração remanescente de prata na solução residual bruta 1 dos testes de DQO após tratamento da mesma com NaCl, visando a precipitação da prata na forma de AgCl.....38
- TABELA 6. Massas de AgCl obtidas a partir de 1,0 L da solução residual bruta 2 e respectivas porcentagens de recuperação (ou rendimento). Ensaio realizado em triplicata.....39
- TABELA 7. Resultados referentes à recuperação da prata, a partir da redução de 2,000 g de AgCl precipitados de 1 L de solução residual oriunda de determinações de demanda química de oxigênio. ....41

TABELA 8. Resultados das determinações de DQO em água residuária de suinocultura usando as soluções ácidas de sulfato de prata preparadas a partir da prata recuperada.....	43
TABELA 9. Resultados das determinações de DQO em vinhaça usando as soluções ácidas de sulfato de prata preparadas a partir da prata recuperada.....	44
TABELA 10. Estimativa dos custos da recuperação da prata presente em cerca de 100 L de solução residual de DQO e da conversão da prata recuperada, em solução ácida de sulfato de prata.....	45

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	11
2.1 A Prata .....	11
2.1.1 Ocorrência, aplicações e importância econômica.....	11
2.1.2 Principais resíduos contendo prata .....	12
2.1.2.1 Resíduos líquidos.....	13
2.1.2.2 Resíduos sólidos .....	15
2.1.3 Toxicidade .....	16
2.1.4 Impactos ambientais resultantes do descarte de resíduos contendo prata .....	16
2.1.5 Procedimentos para recuperação .....	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1 Reagentes e Soluções.....	21
3.2 Equipamentos.....	22
3.3 Parte Experimental.....	23
3.3.1 Preparação das soluções diluídas .....	23
3.3.2 Coleta e caracterização da solução residual .....	24
3.3.3 Ensaios preliminares .....	25
3.3.4 Teste qualitativo para $Hg_2^{2+}$ .....	26
3.3.5 Precipitação da prata como AgCl em uma escala maior.....	27
3.3.6 Redução do AgCl à prata metálica .....	27
3.3.6.1 Glicose .....	29
3.3.6.2 Sacarose .....	29
3.3.6.3 Formol.....	30
3.3.6.4. Zinco .....	30
3.3.6.5 Cobre.....	31
3.3.6.6 Ácido Ascórbico .....	31
3.3.7 Avaliação da pureza do material recuperado .....	31
3.3.8 Conversão da prata recuperada à sulfato de prata.....	32
3.3.9 Determinação da demanda química de oxigênio .....	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	34
4.1 Caracterização da solução residual .....	34

4.2 Ensaio preliminar	35
4.3 Teste qualitativo para $\text{Hg}_2^{2+}$	36
4.4 Precipitação da prata como AgCl em uma escala maior	37
4.5 Redução do AgCl à prata metálica	39
4.6 Determinação da DQO	42
5 CONCLUSÕES	47
6 REFERÊNCIAS	48
7 ANEXO 1	51
8 ANEXO 2	54

# 1 INTRODUÇÃO

A prata é originária de minerais que ocorrem em quantidades insuficientes para atender a demanda, fator que eleva o seu valor comercial. Apenas em 1/3 das reservas mundiais de prata, esse metal ocorre como produto principal, sendo que nos outros 2/3 a prata ocorre como subproduto em reservas de cobre, chumbo, zinco e ouro (HEINZEN, 2009). No Brasil, a prata ocorre somente como subproduto nos depósitos de cobre, chumbo e ouro, pois não existem minas exclusivamente de prata (FITERMAN, 2001).

A prata é um dos elementos mais nobres existentes na natureza e é utilizada em diversos setores da economia, tais como, em indústrias de fotografia e imagem e na fabricação de aparelhos de medida. Entretanto, este metal, vem sofrendo possibilidade de escassez e a busca por sua recuperação tem aumentado, pois a prata presente, por exemplo, em soluções residuais, uma vez recuperada, poderá ser utilizada num mesmo processo ou em um novo processo, trazendo para as indústrias, universidades e institutos de pesquisa grandes benefícios financeiros.

Há vários métodos empregados em análises físico-químicas, que geram soluções residuais contendo prata, passível de recuperação. Um exemplo de procedimento analítico que gera solução residual contendo íons prata é o procedimento comumente usado na determinação da demanda química de oxigênio (DQO).

A DQO é definida como a quantidade de um agente oxidante específico que reage com a matéria orgânica presente na amostra em condições controladas (EATON et al., 2005). O conteúdo orgânico é mensurado pela quantidade de oxigênio requerida para oxidar a matéria orgânica contida na amostra, mediante a ação de um agente oxidante forte (dicromato de potássio,  $K_2Cr_2O_7$ ), em meio ácido ( $H_2SO_4$ ), empregando o sulfato de prata ( $Ag_2SO_4$ ) como catalisador (DALLAGO et al., 2008).

Laboratórios que realizam a determinação da demanda química de oxigênio em águas naturais ou em águas residuárias terão ao final das análises de DQO uma solução residual, fortemente ácida e que contém íons de metais pesados. A determinação da DQO é empregada com frequência na análise de águas residuárias industriais, como um importante instrumento na operação de estações de tratamento desse tipo de efluente (SILVA e OLIVEIRA, 2006).

Conforme exposto, na determinação da DQO é gerado um efluente líquido, que se

caracteriza pela presença de íons de metais pesados, como mercúrio, crômio e prata, considerados altamente tóxicos para os seres vivos. Este efluente necessita receber tratamento adequado, visando à remoção dos íons prata, mercúrio e cobre, assim como, o ajuste do seu pH. O lançamento deste efluente, sem tratamento prévio, diretamente num corpo da água ou na pia de um laboratório, acarretará impactos negativos ao ambiente.

Considerando os impactos ambientais negativos, decorrentes do descarte inadequado de soluções residuais de determinação de DQO, assim como, os risco de escassez da prata e o fato do sulfato de prata ser um dos insumos mais caros usados na determinação da DQO, o presente trabalho, teve como objetivo a viabilização de metodologia para a recuperação da prata presente em soluções residuais provenientes de análises de demanda química de oxigênio visando sua conversão em solução ácida de sulfato de prata para sua utilização em posteriores testes de DQO.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A Prata

#### 2.1.1 Ocorrência, aplicações e importância econômica

O elemento químico prata ou Argent é representado pelo símbolo químico Ag, de número atômico 47, é um metal branco, maleável e dúctil. Trata-se de um metal nobre, bom condutor de calor e eletricidade, de dureza entre 2,5 e 3, densidade  $10 \text{ g/cm}^3$  e elevado ponto de fusão ( $960,6^\circ\text{C}$ ). Originária de minerais que ocorrem em quantidades insuficientes para atender a demanda de seu uso, fator que eleva seu custo (FITERMAN, 2001).

As concentrações primárias de prata encontradas na terra devem-se a atividades antrópicas, tais como, fundição e queima de carvão. No meio aquático a presença da prata é devida à erosão de fontes naturais e ao lançamento de efluentes industriais (PURCELL e PETERS, 1998).

Apenas em um terço de suas reservas a prata pode ser encontrada como produto principal, no restante ela ocorre como subproduto em reservas de chumbo, cobre e zinco (HEINZEN, 2009).

Somente uma pequena quantidade de prata é encontrada em estado nativo ou elementar. Ocorre principalmente na forma do mineral argentita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), como charginita ( $\text{AgCl}$ ), polibasita  $(\text{AgCu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ , Pirargita ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) e como Proustita ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) (FITERMAN, 2001).

A prata é um metal muito usado em indústrias de diversos ramos. Esta elevada utilização implica na descarga desse metal no ambiente, representando risco para organismos aquáticos e terrestres. Possui larga aplicação nas indústrias de materiais fotográficos e radiográficos, indústrias de eletroeletrônicos e em indústrias farmacêuticas. É utilizada na cunhagem de moedas e joias, na fabricação de tanques, tubos e serpentinas, na fabricação de catalisadores, entre outros produtos. A invenção da fotografia somente foi possível devido à aplicação da prata, na forma de nitrato de prata, onde é necessário para produção de emulsões fotossensíveis (FITERMAN, 2001).

Assim como a prata, outros metais preciosos são utilizados na confecção de joias, sob a forma de ligas com outros metais. Estes metais preciosos são escassos na natureza, embora sua quantidade explorável aumente a cada ano, provocando uma elevação no preço médio dos mesmos (MOLINA, 2008 apud ROJAS e MARTINS, 2009).

O composto inorgânico de prata mais importante é o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), utilizado em diversos processos de obtenção de outros compostos. O  $\text{AgNO}_3$  encontra larga aplicação em fotografia, xerografia, em componentes de baterias e pilhas, na medicina e como catalisador.

A economia brasileira sempre teve uma relação estreita com a extração mineral. Desde os tempos de colônia, o Brasil transformou a mineração, também responsável por parte da ocupação territorial, em um dos setores básicos da economia nacional.

No Brasil a prata primária é produzida como subproduto da metalurgia de chumbo, cobre e ouro. Pode ser recuperada a partir de chapas radiográficas e filmes fotográficos utilizados, assim como, de líquidos fixadores empregados na revelação de tais materiais.

As grandes jazidas de prata estão localizadas na região das Montanhas Rochosas no oeste dos Estados Unidos, nas montanhas do México e na Cordilheira dos Andes, no Peru e na Bolívia (BITTENCOURT et al., 2010).

As reservas brasileiras de minério contendo prata somaram 11.650 toneladas de metal em 2007, tendo um decréscimo de 0,3% da quantidade em relação ao ano anterior. O Estado do Pará apresenta 91% do total destas reservas, o restante delas está distribuído nos estados de Minas Gerais, Mato Grosso, Bahia, São Paulo, Goiás e Paraná (RIBEIRO, 2007).

### **2.1.2 Principais resíduos contendo prata**

Devido a grande utilização e aplicação da prata em diversas áreas, seja em indústrias, universidades, escolas ou institutos de pesquisas, sua demanda aumenta cada vez mais. Diversos trabalhos são encontrados na literatura abordando os problemas causados por resíduos gerados nesses estabelecimentos, onde o despejo inadequado pode causar sérios danos ao ambiente. Deve-se levar em conta que o despejo da prata por meio desses resíduos significa também um significativo prejuízo financeiro.

Devido a isso, com novos estudos e novas tecnologias, estão surgindo métodos cada vez mais eficazes para a recuperação desse metal nos diversos resíduos nos quais a prata pode está presente.

### **2.1.2.1 Resíduos líquidos**

Segundo a resolução CONAMA N° 397, de 03 de Abril de 2008, resíduos líquidos contendo prata somente poderão ser descartados no ambiente se a concentração de prata for inferior a  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ .

Entre os principais resíduos líquidos que contêm este metal, é possível citar as soluções de fixador, revelador e água de lavagem de filmes radiográficos, oriundas de procedimentos considerados como principais geradores de resíduos contendo prata (FERNANDES et al., 2005). Tais soluções residuais não podem ser descartadas no ambiente, sem tratamento prévio, pois se encontram fora dos padrões de concentração impostos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA.

Apesar da legislação, algumas instituições lançam tanto os efluentes (soluções de fixador, de revelador e de água de lavagem) quanto os resíduos sólidos (filmes radiográficos) no ambiente sem tratamento adequado. Outras vendem a solução de fixador e filmes radiográficos a terceiros e lançam as soluções de revelador e de água de lavagem na rede de esgotos. Apenas algumas recuperam a prata a partir da solução do fixador usado, porém os demais efluentes são descartados incorretamente (FERNANDES et al., 2005).

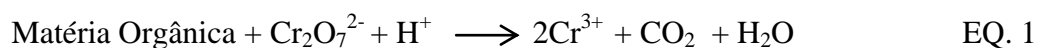
Outra solução residual que contém quantidade considerável de prata, passível de ser recuperada, é a solução residual oriunda de análises de demanda química de oxigênio. Uma vez que o presente trabalho tem como principal objetivo a recuperação da prata a partir deste líquido residual, detalhes sobre a composição do mesmo e sobre o procedimento laboratorial responsável pela sua geração serão apresentados, a seguir.

A demanda química de oxigênio é definida como a quantidade de um agente oxidante específico que reage com a amostra em condições controladas (EATON et al., 2005).

Segundo Rocha et al. (2009), a DQO é um parâmetro empregado para avaliar a carga orgânica em águas superficiais e residuárias, passível de ser consumida em oxidações aeróbias. Esse parâmetro é expresso em termos de miligramas de  $\text{O}_2$  por litro de amostra, ou seja, a matéria orgânica oxidável é calculada em termos do oxigênio equivalente.

A DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais. É uma análise realizada com bastante frequência em locais que realizam tratamento de águas residuárias, pois possibilita estimar o potencial poluidor de efluentes domésticos e industriais (ZUCCARI et al., 2005).

Tal análise baseia-se na oxidação da matéria orgânica presente na amostra, por uma mistura em ebulição, composta por solução de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) e ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado. A reação pode ser representada pela equação química a seguir (EQ. 1) (ROCHA *et al.*, 2009).



Adicionam-se ao meio reacional, sulfato de prata ( $Ag_2SO_4$ ) que age como catalisador na oxidação dos compostos orgânicos de baixa massa molecular e de ácidos graxos e sulfato de mercúrio(II) ( $HgSO_4$ ), capaz de reagir com íons cloreto ( $Cl^-$ ), considerado um dos principais interferentes na determinação da DQO, pois é capaz de inibir a atividade catalítica da prata, precipitando-a na forma de cloreto de prata ( $AgCl$ ) (EATON et al., 2005; MACÊDO, 2005).

O conteúdo orgânico é mensurado pela quantidade de oxigênio requerida para oxidar a matéria orgânica, contida na amostra, mediante a ação de um agente oxidante forte (dicromato de potássio,  $K_2Cr_2O_7$ ) em meio ácido (DALLAGO et al., 2008).

Após a digestão da amostra, que deverá ser realizada sob refluxo por aproximadamente duas horas, é possível determinar a DQO pelo método titrimétrico ou pelo método colorimétrico. Na determinação da DQO pelo método titrimétrico, titula-se o  $K_2Cr_2O_7$  remanescente no meio reacional, com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal, empregando-se solução de ferroína para sinalizar o final da titulação. No método colorimétrico determina-se a absorbância da amostra digerida, em 420 ou 600 nm (AQUINO et al., 2006).

O líquido residual proveniente das análises de DQO é fortemente ácido e apresenta íons de metais pesados,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  e/ou  $Cr^{6+}$ , em concentrações elevadas. Além da toxicidade, o mesmo também é corrosivo devido à presença de ácido sulfúrico concentrado e de acordo com a NBR 10.004, da ABNT, deve ser classificado como resíduo Classe I – perigoso.

Os efeitos acumulativos desses metais pesados podem ser encontrados em solos, plantas, corpos d'água e até em animais, gerando problemas ao longo da cadeia alimentar (CARLETTO et al., 2011).

### **2.1.2.2 Resíduos sólidos**

A prata pode ser encontrada em resíduos sólidos, como por exemplo, em filmes de Raios-X e em negativos de fotografias, os quais constituem uma fonte secundária deste metal.

A quantidade deste metal presente nos filmes de raio-X pode variar entre 1,5 e 2,0%. Sendo que 25% das necessidades mundiais da prata são satisfeitas através da sua recuperação a partir de resíduos fotográficos (SHANKAR et al., 2010).

Os filmes de raios-X, muito utilizados em clínicas odontológicas e hospitais, contêm uma película composta de haletos de prata. Para a obtenção da radiografia, estes filmes passam por quatro etapas: revelação, fixação, enxágue e secagem (FERNANDES et al., 2005).

Ao final do processamento do filme tem-se a geração de três efluentes: revelador, fixador e a água residual. O revelador usado contém elevado teor de DQO, o fixador, contém elevado teor de prata, na forma de complexo de tiosulfato de prata com carga negativa,  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ , e a água residuária contém baixa concentração de prata (BORTOLETO et al., 2007).

Outro resíduo sólido, rico em prata, é o amálgama dentário, que é uma liga composta de prata (Ag), estanho (Sn), mercúrio (Hg) e outros metais, sendo a porcentagem de mercúrio no mesmo de 43 a 54%. Devido às suas características físicas e mecânicas o amálgama dentário é um dos materiais mais utilizados na odontologia, apesar da alta toxicidade do mercúrio presente em sua forma metálica (JESUS et al., 2010).

Após a recuperação do mercúrio, metal mais abundante presente no amálgama, outros metais perigosos estão presentes, entre eles, a prata.

Alguns estudos têm apresentado métodos de recuperação do mercúrio no amálgama dentário, porém apenas um deles relatou a recuperação de prata utilizando a sacarose como agente redutor (PEREIRA et al., 2010).

### 2.1.3 Toxicidade

A prata é um dos metais pesados mais tóxicos, superado apenas pelo mercúrio (RATTE, 1999). Resíduos que contêm esse metal são caracterizados pela elevada concentração de vários metais, tornando-o tóxico e altamente corrosivo.

Os metais pesados não podem ser destruídos e são altamente reativos, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza (CARLETTO et al., 2011).

A maior parte dos sais de prata são venenosos. Um exemplo é o nitrato de prata, cuja dose letal para o Homem é de 10 g. Estes sais, uma vez absorvidos pelo corpo, permanecem no sangue até depositarem-se formando uma película acinzentada (MENDES et al., 2008).

A toxicidade da prata foi investigada depois de todos os outros metais pesados. Uma pesquisa demonstrou que a toxicidade está mais relacionada com as espécies de prata individuais do que com a concentração total da prata em um composto, por exemplo (RATTE, 1999).

Diferentes formas de prata apresentam diferentes graus de toxicidade. A prata é solúvel na água e quando não ligada a qualquer outro átomo presente na solução, é considerada a forma mais tóxica, enquanto compostos que não produzem uma concentração significativa de prata livre apresentam menor grau de toxicidade. Há compostos de prata que não liberam prata livre devido à sua insolubilidade, como por exemplo, o sulfeto de prata e também não possuem capacidade de formar complexos de prata, como por exemplo, o tiosulfato de prata. Tais compostos são mais de 15.000 vezes menos tóxicos que o nitrato de prata (Kodak, 2012).

### 2.1.4 Impactos ambientais resultantes do descarte de resíduos contendo prata

O desenvolvimento tecnológico impulsionou o crescimento dos diversos setores produtivos, gerando uma grande quantidade de resíduos, que não tendo uma destinação adequada, podem contribuir de maneira significativa para o aumento de impactos ambientais negativos e da poluição, afetando a população em geral.

Diversos trabalhos na literatura abordam os problemas causados pela prata em diversos rios do mundo, relatando a contaminação de origem antropogênica em sedimentos, água e organismos aquáticos (BENDASSOLI et al., 2003).

Íons de metais pesados em seu estado de oxidação mais estável são capazes de combinar-se com biomoléculas, como por exemplo, proteínas e enzimas, formando ligações químicas fortes e estáveis, afetando negativamente o metabolismo dos seres vivos (DURUIBE et al., 2007).

A prata é o constituinte minoritário da crosta terrestre podendo ser encontrada na natureza em quatro estados de oxidação: 0,+1, +2 e +3, sendo o 0 e o +1 os estados de oxidação mais comuns. O íon  $\text{Ag}^+$  é muito tóxico e apresenta-se em águas superficiais na forma de sulfeto de prata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), bicarbonato de prata ( $\text{AgHCO}_3$ ) e sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) ou também encontra-se adsorvido em materiais orgânicos e inorgânicos. No corpo humano, a prata é metabolizada e depositada na gordura subcutânea. Sua ingestão excessiva gera uma desordem cutânea irreversível denominada argiria (RATTE, 1999; PURCELL e PETERS, 1998; DRAKE e HAZELWOOD, 2005; PEREIRA et al., 2010;).

Tendo em vista o exposto, torna-se fundamental a realização de estudos e o desenvolvimento e/ou aprimoramento de metodologias para a recuperação de metais pesados, entre eles a prata, com a finalidade de minimizar os impactos ambientais negativos causados pelo descarte inadequados de resíduos que os contêm e, adicionalmente, pelo retorno econômico, que poderá ser alcançado, uma vez que a prata é um metal finito e com alto valor agregado.

### **2.1.5 Procedimentos para recuperação**

Diversos trabalhos na literatura propõem procedimentos para a recuperação da prata presente em diversos resíduos, sejam eles provenientes de análises realizadas em laboratório ou resíduos radiográficos, entre outros.

Os resíduos oriundos das análises de DQO, após coletados, passam pelo método de precipitação química, que segundo Carletto et al. (2011) é o mais utilizado para os resíduos que contêm metais pesados.

Em soluções residuais que contenham  $\text{Ag}^+$ , este íon pode ser precipitado como cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ), por meio da adição de solução contendo  $\text{Cl}^-$ , como por exemplo, solução diluída de ácido clorídrico. Ocorre inicialmente a precipitação seletiva, permitindo a separação física do sólido e do líquido sobrenadante.

Bendassoli et al. (2003) relataram a recuperação da prata contida nos resíduos aquosos provenientes de análises de DQO, sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e proteínas. No procedimento adotado, utilizou-se como agente precipitante da prata, uma solução saturada de  $\text{NaCl}$ . No trabalho, a prata foi recuperada na forma de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Um estudo realizado por Murphy et al. (1991), sobre a recuperação da prata a partir de soluções residuais contendo  $\text{AgCl}$ , demonstra que diversos agentes redutores, em diferentes condições reacionais, podem ser utilizados para a recuperação da prata a partir do  $\text{AgCl}$  residual obtido. Foram testados os redutores formol ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), boridreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), glicose ou dextrose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), zinco metálico ( $\text{Zn}$ ) e cobre metálico ( $\text{Cu}$ ).

Dallago et al. (2008) desenvolveram estudo visando a remoção da prata e dos demais metais presentes nos resíduos gerados na determinação da DQO. Foram avaliados os seguintes precipitantes:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  para prata e mercúrio e  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{NaHCO}_3$  para crômio e ferro. Para a prata, todos os agentes precipitantes proporcionaram remoções significativas. Porém, somente os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ , proporcionaram ao líquido residual os valores máximos de concentração impostos pela resolução CONAMA N° 397/2005.

Martinez et al. (2005), propuseram um procedimento no qual o resíduo proveniente das determinações de DQO, após a separação da prata, por precipitação como  $\text{AgCl}$ , é tratado com zinco metálico, que provoca a redução do mercúrio presente no líquido residual. Posteriormente, o líquido residual é neutralizado com hidróxido de sódio, visando à precipitação do crômio.

De acordo com Kuya (1992) é possível recuperar a prata presente em filmes processados de raios-X, adicionando-se aos mesmos, solução alvejante de hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ). Como resultado obtém-se uma lama que contém prata oxidada nas formas de  $\text{AgCl}$  e óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), além de outras espécies químicas. A lama é decantada e fervida com uma solução cáustica de sacarose, que reduz a prata nas formas de  $\text{AgCl}$  e  $\text{Ag}_2\text{O}$  à prata metálica.

Já no experimento relatado por Bernardino et al. (2011), visando a recuperação da prata presente em chapas de raios-X, estas foram cortadas e colocadas em um recipiente, ao qual foram adicionadas soluções de  $\text{HCl}$  e  $\text{NaClO}$ , ocorrendo a separação da prata na forma de  $\text{AgCl}$ .

Bortoletto et al. (2009), realizaram estudo para separação da prata presente em fixadores radiográficos e em água residual proveniente do processamento de radiografias. No fixador radiográfico foram adicionados, peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio e cloreto de sódio, visando à separação e decantação da prata. Na água residual, que contém concentrações mais baixas de prata, foram realizados diversos testes de adsorção em batelada com diferentes tipos de zeólitas e carvões ativados com finalidade de verificar o adsorvente com maior afinidade. Dos adsorventes testados, o carvão de coco de babaçu apresentou maior afinidade, adsorvendo uma quantidade significativa de prata.

Outro estudo, realizado por Pereira et al. (2010) mostra a recuperação da prata proveniente de resíduos de amálgama dentário. O amálgama dentário é um dos resíduos químicos mais importantes gerados em clínicas dentárias, devido à presença de elevada quantidade de metais pesados em sua composição, tais como, mercúrio e a prata. Inicialmente foi realizada a remoção do mercúrio para posterior separação da prata presente no resíduo. No processo de recuperação foi realizada a dissolução do resíduo com ácido nítrico e posteriormente o tratamento com NaCl para a precipitação da prata na forma de AgCl. Por fim foram testados os agentes redutores sacarose e ácido ascórbico, para a redução da prata à sua forma metálica.

De acordo com Songsasen e Poowanathai (2002), o resíduo obtido em análises de laboratório provenientes do departamento de Química da Universidade de Kasetsart foi tratado com ácido clorídrico, visando à precipitação quantitativa da prata como cloreto de prata. Após a separação do precipitado, foram testados diferentes redutores para conversão da prata à sua forma metálica. Entre eles, foram testados, formol, glicose, boroidreto de sódio, zinco, cobre e magnésio em condições diversas. O formol e a glicose apresentaram resultados satisfatórios na porcentagem de recuperação da prata presente no resíduo.

Shankar et al. (2010) utilizou em seu experimento, protease para recuperação da prata em filmes de raio-x. Foram utilizados 5 gramas de filmes de raios-x, que foram encubados com 50 mL de protease, à uma temperatura de 40°C, em pH = 10 e sob agitação de 200 rpm. Após a remoção total da gelatina, a prata foi dissolvida em ácido e posteriormente reutilizada em análises posteriores.

Nakiboglu et al. (2003) realizaram um estudo para recuperação de filmes de raios-x utilizando NaOH. Inicialmente, os filmes de raios-x foram lavados, secos e cortados. Posteriormente foram depositados em béqueres contendo 80 mL de solução de NaOH (1,0 – 1,5 mol L<sup>-1</sup>) sob agitação, à uma temperatura de 70 à 80°C em banho maria até que a gelatina

de prata fosse totalmente separada. A solução coloidal de prata resultante foi agitada novamente em banho- maria à uma temperatura entre 90-95°C até engrossar. A prata obtida foi decantada, lavada e seca para ser reutilizada.

Cardoso et al. (2003) buscaram através da célula de eletrodiálise, técnica de separação por membrana, a recuperação da prata presente em fixadores a base de tiosulfato. Na célula de eletrodiálise, pares de membranas de troca iônica são colocados em paralelo entre os eletrodos. A solução a ser tratada é bombeada através da célula e uma corrente contínua é aplicada entre os eletrodos. No experimento foram colocados, em dois compartimentos, 200 mL de ácido sulfúrico 0,25 mol L<sup>-1</sup> para realizar a passagem de corrente elétrica e em outros 3 compartimentos foram colocadas 100 mL das soluções em estudo (Revelador D-76). A corrente utilizada foi de 0,02 A e a ddp de 4 V. Após a passagem pela membrana pode-se observar uma quantidade satisfatória de prata reciclada através de análises de espectrofotometria por absorção atômica.

Outro método para recuperação de prata baseia-se na reciclagem de sucata de jóias. Neste, foram empregadas amostras de jóias usadas e defeituosas de ouro 10 quilates, conhecidas pelos joalheiros como sucata. Essas amostras foram submetidas em uma lixiviação com ácido nítrico e os licores de lixiviação, assim obtidos, foram submetidos à três procedimentos para recuperar a prata. Foram realizados testes de cementação utilizando pó de zinco, precipitação com sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>) e calcinação do AgCl obtido pela adição de NaCl ao licor. Dos métodos testados, o produto obtido pela precipitação com sulfato ferroso observou-se um aumento no teor de prata de 70% no produto em pó para 93,70% no produto fundido. Pelo método de calcinação o aumento foi de 69,62% no produto em pó para 94% para o produto fundido e o que apresentou o resultado mais baixo dos demais, foi de 45% de Ag para a cementação com pó de Zn metálico (ROJAS e MARTINS, 2009).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os ensaios visando à recuperação da prata presente em solução residual de determinações de demanda química de oxigênio foram realizados no Laboratório de Química Geral e Analítica, do Departamento de Tecnologia, da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal, FCAV/ UNESP.

As análises de prata e mercúrio foram realizadas no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP e as análises de cromo no Laboratório Central da FCAV/ UNESP.

As análises microscopia eletrônica de varredura por acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) foram realizadas no Departamento de Biologia Celular, da Faculdade de Medicina da USP de Ribeirão Preto.

As determinações de DQO foram realizadas no laboratório de Biodigestão Anaeróbia e Biomassa, situado no Departamento de Engenharia Rural da FCAV/ UNESP.

#### 3.1 Reagentes e Soluções

A seguir estão listados todos os reagentes e soluções utilizados nos ensaios realizados:

- ✓ Acetona ( $C_3H_6O$ ), procedência Inlab;
- ✓ Ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ) p.a., procedência Synth;
- ✓ Biftalato de potássio ( $C_8H_5O_4K$ ) p.a., procedência Impex;
- ✓ Cloreto de sódio (NaCl) p.a., procedência Carlo Erba;
- ✓ Cobre metálico (Cu), na forma de fios com cerca de 1 cm de comprimento e 0,25 mm de diâmetro.
- ✓ Dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) p.a., procedência Ecibra;
- ✓ Formol, solução aquosa contendo 36,5 a 38,0%(m/m) de metanal ( $CH_2O$ ), procedência Synth;
- ✓ Glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) p.a., procedência Dinâmica;
- ✓ Hidróxido de sódio (NaOH) p.a., procedência Synth;
- ✓ Sacarose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) p.a., procedência Dinâmica;

- ✓ Solução concentrada de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), contendo 65%(m/m) de  $\text{HNO}_3$  e  $d = 1,41 \text{ kg/L}$ , procedência Synth;
- ✓ Solução concentrada de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), contendo 95 a 98%(m/m) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $d = 1,84 \text{ kg/L}$ , procedência Cinética Química;
- ✓ Solução concentrada de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), contendo 36,5 a 38%(m/m) de  $\text{HCl}$  e  $d = 1,19 \text{ kg/L}$ , procedência Synth;
- ✓ Solução concentrada de amônia ( $\text{NH}_3$ ), contendo 28 a 30%(m/m) de  $\text{NH}_3$  e  $d = 0,90 \text{ kg/L}$ , procedência Nuclear
- ✓ Solução tampão de  $\text{pH} = 7,00$ , procedência QEEL-Química Especializada Erich Ltda.;
- ✓ Solução tampão de  $\text{pH} = 4,00$ , procedência QEEL-Química Especializada Erich Ltda.;
- ✓ Sulfato de mercúrio ( $\text{HgSO}_4$ ), procedência VETEC;
- ✓ Sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), procedência Qhemis;
- ✓ Zinco metálico ( $\text{Zn}$ ), na forma de grânulos (20 mesh), procedência Dinâmica.

### 3.2 Equipamentos

A seguir estão listados os equipamentos utilizados:

- ✓ Balança semi-analítica, procedência Owa Labor, precisão de  $\pm 0,001\text{g}$ ;
- ✓ pHmetro analógico, procedência Analion, modelo PM 604;
- ✓ Espectrofotômetro de absorção atômica com chama, procedência Shimadzu, modelo AA;
- ✓ Espectrofotômetro de absorção atômica com chama, procedência GBC, modelo 932AA;
- ✓ Espectrofotômetro, procedência Hach, modelo DR2010;
- ✓ Bloco digestor, procedência Hach;
- ✓ Microscópio eletrônico de varredura, procedência Jeol, modelo JSM-6610 LV, com detector de raios X, procedência Oxford Instruments, modelo X-Max.

### 3.3 Parte Experimental

#### 3.3.1 Preparação das soluções diluídas

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

✓ **Solução de NaCl 0,2 mol L<sup>-1</sup>**

Preparada a partir da dissolução em água, de 2,925 g do reagente visando à obtenção de 250 mL da solução. A solução em questão foi usada em testes preliminares, que visaram a determinação das melhores condições para a precipitação quantitativa da prata, na forma de AgCl.

✓ **Solução de NH<sub>3</sub> 3,0 mol L<sup>-1</sup>**

Preparada pela diluição de 50,60 mL de solução concentrada de amônia de  $d = 0,90 \text{ kg L}^{-1}$  e contendo cerca de 28%(m/m) de NH<sub>3</sub>, visando à obtenção de 250 mL da solução. Esta solução foi utilizada em testes qualitativos, visando avaliar a presença de Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> na solução residual bruta.

✓ **Solução de HCl de 3,0 mol L<sup>-1</sup>**

Preparada pela diluição de 62,30 mL de solução concentrada de ácido clorídrico de  $d = 1,19 \text{ kg L}^{-1}$  e contendo 37%(m/m) de HCl, visando à obtenção de 250 mL da solução. Esta solução foi empregada para a reprecipitação do AgCl dissolvido durante o teste qualitativo para Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

✓ **Solução de HNO<sub>3</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>**

Preparada pela diluição de 0,4 mL de solução concentrada de ácido nítrico de  $d = 1,39 \text{ kg L}^{-1}$  e contendo 65%(m/m) de HNO<sub>3</sub>, visando à obtenção de 500 mL da solução. A solução em questão foi usada para a lavagem do AgCl, posteriormente a separação do mesmo da solução mãe.

✓ **Solução de HCl 1:3**

Preparada pela diluição de 100 mL de solução concentrada de ácido clorídrico de  $d = 1,19 \text{ kg L}^{-1}$  e contendo 37%(m/m) de HCl, visando à obtenção de 300 mL da solução. Esta solução foi empregada para a lavagem da prata obtida nos procedimentos de redução utilizando o cobre e o zinco.

✓ **Solução padrão de DQO 500 mg de O<sub>2</sub>/L**

Preparada pela dissolução de 425 mg de biftalato de potássio, visando à obtenção de 1000 mL da solução. Antes do preparo da solução submeteu-se o biftalato de potássio à secagem, a 110°C, até massa constante. Esta solução foi empregada como padrão de DQO, nas análises em que este parâmetro foi determinado.

✓ **Solução ácida de sulfato de prata preparada a partir de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comercial**

Preparada pela dissolução, a temperatura ambiente, de 5 g de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, procedência Qhemis, em 750 mL de ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi deixada em repouso durante 24 horas, visando a completa dissolução do sulfato de prata.

### **3.3.2 Coleta e caracterização da solução residual**

A solução de residual de DQO foi coletada junto ao laboratório de Biodigestão Anaeróbia e Biomassa, situado no Departamento de Engenharia Rural da FCAV. O laboratório citado gera quantidade considerável dessa solução residual, pois a determinação da DQO é uma análise de rotina realizada no laboratório, no qual são desenvolvidas pesquisas científicas na área de tratamento de águas residuárias oriundas de suinocultura. A solução residual gerada é estocada em recipientes de plástico.

Foram feitas duas coletas, sendo a primeira em dezembro de 2011 e a segunda em maio de 2012. Em cada coleta foram recolhidos cerca de 20 L de solução residual bruta, estocados em recipiente de plástico e ao abrigo da luz. Segundo informações de usuários do laboratório, 20 L correspondem ao volume gerado durante cerca de 3 meses de trabalho.

O pH das soluções residuais brutas foi determinado potenciometricamente e as concentrações de prata e cromo foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica, com atomização por chama. A concentração de mercúrio foi determinada por espectroscopia de absorção atômica por geração de vapor a frio, em solução contendo 50 mL de HCl 5 mol/L e 2 mL de SnCl<sub>2</sub> a 10%. A coloração das soluções residuais brutas foi determinada por inspeção visual de cada solução.

### 3.3.3 Ensaios preliminares

A prata presente na solução residual bruta, na forma de íons  $\text{Ag}^+$ , foi separada das demais espécies químicas presentes em solução, na forma de cloreto de prata,  $\text{AgCl}$ , um sal branco, pouco solúvel em meio aquoso ( $K_{ps} = 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ ).

Ensaios preliminares visando determinar a quantidade ideal de  $\text{NaCl}$  para a precipitação quantitativa da prata presente na solução residual foram realizados. Em tais ensaios foram utilizados 10,00 mL da solução residual e  $\text{NaCl(aq)}$  a  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

Inicialmente estimou-se a quantidade estequiometricamente necessária de  $\text{NaCl(aq)}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  para a precipitação quantitativa da prata presente em 10,00 mL da solução residual bruta proveniente da primeira coleta realizada e denominada solução residual bruta 1.

A fim de avaliar qual a porcentagem ideal de excesso de agente precipitante, visando a precipitação quantitativa do  $\text{AgCl}$ , foram separados onze tubos de ensaios aos quais foram adicionados, com o auxílio de uma pipeta, 10,00 mL da solução residual bruta 1, a ser tratada. Em seguida, adicionou-se a cada tubo determinado volume de  $\text{NaCl(aq)}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , conforme os dados apresentados na **Tabela 1**. Após a homogeneização do conteúdo de cada tubo, todos os tubos de ensaio foram deixados em repouso (ao abrigo da luz) por cerca de vinte e quatro horas, visando a sedimentação do  $\text{AgCl}$ .

**Tabela 1.** Porcentagens de excesso de NaCl(aq)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  empregadas nos testes preliminares para a precipitação quantitativa da prata presente em 10,00 mL da solução residual bruta 1.

<b>Tubo</b>	<b>Solução Residual (mL)</b>	<b>Volume de NaCl(aq) <math>0,2 \text{ mol L}^{-1}</math> (mL)</b>	<b>% Excesso</b>
01	10,00	1,10	0%
02	10,00	1,20	10%
03	10,00	1,30	20%
04	10,00	1,40	30%
05	10,00	1,50	40%
06	10,00	1,60	50%
07	10,00	1,70	60%
08	10,00	1,80	70%
09	10,00	1,90	80%
10	10,00	2,10	90%
11	10,00	2,20	100%

### 3.3.4 Teste qualitativo para $\text{Hg}_2^{2+}$

Testou-se a presença de mercúrio(I) na solução residual bruta 1, utilizando-se para tanto, o sólido sedimentado nos tubos 07, 08, 09, 10 e 11, após remoção do líquido sobrenadante presente em cada tubo e lavagem do sólido com várias porções de  $\text{HNO}_3(\text{aq})$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , até a solução de lavagem ficar incolor. Após a lavagem do sólido acrescentou-se ao mesmo, gota a gota, sob agitação, solução de  $\text{NH}_3$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

A presença de mercúrio(I) nas soluções residuais brutas oriundas das outras três coletas realizadas, também foi testada.

### 3.3.5 Precipitação da prata como AgCl em uma escala maior

Tratou-se 1,0 L de solução residual bruta com cloreto de sódio sólido, empregando-se 80% de excesso desse reagente para garantir a precipitação quantitativa do AgCl. A adição do sólido foi realizada sob agitação, visando à completa dissolução do mesmo. A mistura resultante permaneceu em repouso por cerca de 24 h, ao abrigo da luz.

Transcorrido o período de 24 h, separou-se o sólido sedimentado, por decantação, do líquido sobrenadante e realizou-se a lavagem do precipitado com várias porções de  $\text{HNO}_3(\text{aq})$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , até a obtenção de um líquido residual incolor. Após esta etapa, o AgCl coletado num béquer previamente pesado, foi submetido à secagem em estufa a  $100^\circ\text{C}$ , até obtenção de uma massa constante de material.

### 3.3.6 Redução do AgCl à prata metálica

Há vários trabalhos na literatura que propõem procedimentos para a recuperação da prata presente em resíduos de laboratório que contenham este metal.

Foram testados os seguintes agentes redutores: glicose (dextrose), sacarose, formol, ácido ascórbico, cobre e zinco metálicos. Os experimentos baseados na utilização de glicose, formol, cobre e zinco metálicos foram realizados adaptando-se os procedimentos descritos por Murphy et al. (1991) para conversão de AgCl em prata metálica. Os ensaios com sacarose foram baseados no relato de Kuya (1993), que realizou estudos para a recuperação da prata de filmes processados de raios-X. A ideia de realizar testes empregando-se ácido ascórbico foi baseada no relato de Pereira et al. (2010), que desenvolveram estudos para a recuperação da prata presente em resíduos de amálgama dentário.

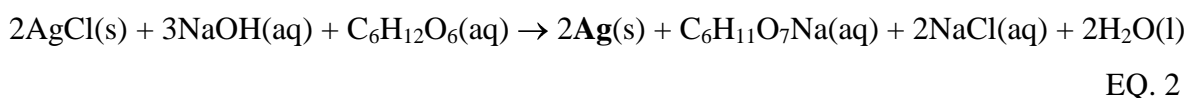
Em função dos resultados obtidos em ensaios preliminares com os 06 agentes redutores selecionados para os estudos, foram definidas as condições reacionais “ideais” (Tabela 2) para a conversão do AgCl, precipitado a partir do líquido residual dos testes de DQO, à prata metálica.

**Tabela 2.** Resumo das condições experimentais empregadas na conversão do AgCl, precipitado a partir do líquido residual de testes de DQO, à prata metálica empregando-se diferentes redutores.

<b>Redutor</b>	<b>m<sub>AgCl</sub></b> <b>(g)</b>	<b>Meio</b> <b>Reacional</b>	<b>Quantidade</b> <b>do Redutor</b>	<b>Temperatura</b> <b>(°C)</b>	<b>Tempo</b> <b>reacional</b> <b>(min.)</b>	<b>m<sub>Ag</sub> teórica</b> <b>(g)</b>
<b>Formol</b>	2,000	NaOH(aq) 1,686 g p/ 50 mL de H <sub>2</sub> O	1,20 mL	60 – 70	60	1,516
<b>Glicose</b>	2,000	NaOH(aq) 1,096 g p/ 50 mL de H <sub>2</sub> O	1,456 g	70 – 80	60	1,516
<b>Sacarose</b>	2,000	NaOH(aq) 1,096 g p/ 50 mL de H <sub>2</sub> O	2,766 g	Fervura	60	1,516
<b>Cu</b>	2,000	NH <sub>3</sub> (aq) conc. 50 mL	0,670 g	Ambiente	60	1,516
<b>Zn</b>	2,000	NH <sub>3</sub> (aq) conc. 50 mL	0,597 g	70 – 80	60	1,516
<b>Ácido ascórbico</b>	2,000	NaOH(aq) 1,461 g p/ 50 mL de H <sub>2</sub> O	1,423 g	70 - 80	120	1,516

### 3.3.6.1 Glicose

Em um béquer de 250 mL, foram dissolvidos 1,096 g de NaOH, com 50 mL de água deionizada. Adicionou-se à solução resultante os 2,000 g de AgCl bem pulverizados e, posteriormente, 1,456 g de glicose. Agitou-se a mistura durante 60 minutos, a uma temperatura entre 70-80°C. Transcorridos os 60 minutos, interrompeu-se o aquecimento, aguardou-se o material obtido atingir a temperatura ambiente e retirou-se o líquido sobrenadante. A prata obtida foi lavada com água, acetona e posteriormente recolhida em béquer previamente pesado. O produto final ficou exposto ao ar livre durante cerca de 24 h e posteriormente foi pesado. O procedimento descrito foi realizado em triplicata. A equação química a seguir representa a reação entre AgCl, NaOH e glicose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>).



### 3.3.6.2 Sacarose

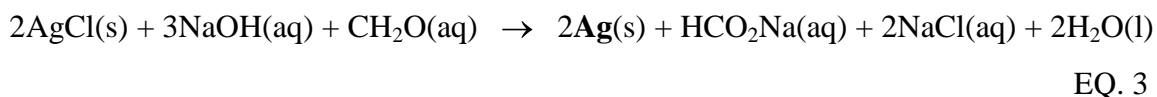
Para obtenção da prata metálica, usando sacarose para a redução do AgCl recuperado, adaptou-se o procedimento relatado por Kuya (1993), que descreveu uma experiência sobre recuperação da prata de filmes processados de raios-X ou de negativos branco e preto, usando recursos caseiros e reagentes facilmente disponíveis no comércio. No processo relatado por Kuya (1993), os filmes são atacados por uma solução de alvejante doméstico a base de hipoclorito, que remove a gelatina contendo prata dispersa, deixando a base de acetato totalmente limpa. A lama formada, contendo AgCl e Ag<sub>2</sub>O, quando fervida com sacarose em meio alcalino, oxida a sacarose, produzindo Ag, CO<sub>2</sub>, ácido levulínico e ácido fórmico.

No experimento realizado com o AgCl precipitado a partir da solução residual de DQO, em um béquer de 250 mL, foram dissolvidos 1,096 g de NaOH, com 50 mL de água deionizada. Adicionou-se à solução resultante os 2,000 g de AgCl bem pulverizados e, posteriormente, 2,766 g de sacarose. Ferveu-se a mistura resultante durante 60 minutos. Transcorridos os 60 minutos, interrompeu-se o aquecimento, aguardou-se o material obtido atingir a temperatura ambiente e retirou-se o líquido sobrenadante. A prata obtida foi lavada com água, acetona e posteriormente recolhida em béquer previamente pesado. O produto final

ficou exposto ao ar livre durante cerca de 24 h e posteriormente foi pesado. O procedimento descrito foi realizado em triplicata.

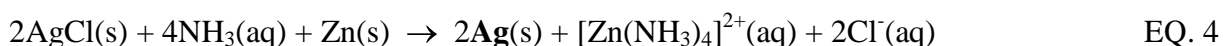
### 3.3.6.3 Formol

Em um béquer de 250 mL, foram dissolvidos 1,686 g de NaOH, com 50 mL de água deionizada. Adicionou-se à solução resultante os 2,000 g de AgCl bem pulverizados e, posteriormente, 1,20 mL de formol. Agitou-se a mistura durante 60 minutos a uma temperatura entre 60-70°C. Transcorridos os 60 minutos, interrompeu-se o aquecimento, aguardou-se o material obtido atingir a temperatura ambiente e retirou-se o líquido sobrenadante. A prata obtida foi lavada com água, acetona e posteriormente recolhida em béquer previamente pesado. O produto final ficou exposto ao ar livre durante cerca de 24 h e posteriormente foi pesado. O procedimento descrito foi realizado em triplicata. A equação química a seguir representa a reação entre AgCl, NaOH e aldeído fórmico (CH<sub>2</sub>O).



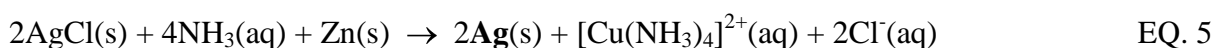
### 3.3.6.4. Zinco

Em um béquer de 250 mL, foram adicionados 2,000 g de AgCl bem pulverizados, os quais foram solubilizados com 50 mL de amônia concentrada. À solução resultante foram acrescentados 50 mL de água deionizada e 0,597 g de zinco metálico na forma de grânulos. Agitou-se a mistura durante 60 minutos a uma temperatura entre 70-80°C. Transcorridos os 60 minutos, interrompeu-se o aquecimento, aguardou-se o material obtido atingir a temperatura ambiente e retirou-se o líquido sobrenadante. A prata obtida foi lavada com água, solução de HCl 1:3 e acetona e posteriormente recolhida em béquer previamente pesado. O produto final ficou exposto ao ar livre durante cerca de 24 h e posteriormente foi pesado. O procedimento descrito foi realizado em triplicata. A equação química a seguir representa a reação entre AgCl, NaOH e zinco metálico.



### 3.3.6.5 Cobre

Em um béquer de 250 mL, foram adicionados 2,000 g de AgCl bem pulverizados, os quais foram solubilizados com 50 mL de amônia concentrada. À solução resultante foram acrescentados 50 mL de água deionizada e 0,670 g de cobre metálico na forma de fios, com diâmetro de 0,25 mm. Agitou-se a mistura durante 60 minutos, mantendo-a na temperatura ambiente. Transcorridos os 60 minutos, retirou-se o líquido sobrenadante. A prata obtida foi lavada com água, solução de HCl 1:3 e acetona e posteriormente recolhida em béquer previamente pesado. O produto final ficou exposto ao ar livre durante cerca de 24 h e posteriormente foi pesado. O procedimento descrito foi realizado em triplicata. A equação química a seguir representa a reação entre AgCl, NaOH e cobre metálico.



### 3.3.6.6 Ácido Ascórbico

Em um béquer de 250 mL, foram dissolvidos 1,461 g de NaOH, com 50 mL de água deionizada. Adicionou-se à solução resultante os 2,000 g de AgCl bem pulverizados e, posteriormente, 1,423 g de ácido ascórbico. Agitou-se a mistura durante 120 minutos, a uma temperatura entre 70-80°C. Transcorridos os 120 minutos, interrompeu-se o aquecimento, aguardou-se o material obtido atingir a temperatura ambiente e retirou-se o líquido sobrenadante. A prata obtida foi lavada com água, acetona e posteriormente recolhida em béquer previamente pesado. O produto final ficou exposto ao ar livre durante cerca de 24 h e posteriormente foi pesado. O procedimento descrito foi realizado em triplicata.

### 3.3.7 Avaliação da pureza do material recuperado

A pureza da prata metálica recuperada a partir das soluções residuais dos testes de DQO foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS). Tais análises foram realizadas no Departamento de Biologia Celular, da Faculdade de Medicina da USP de Ribeirão Preto.

### 3.3.8 Conversão da prata recuperada à sulfato de prata

A conversão da prata recuperada em sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) foi realizada visando a reutilização deste reagente em análises de DQO. Para tanto adotou-se o procedimento recomendado por Silva e Oliveira (2006), visando a preparação de 500 mL de solução ácida de sulfato de prata, a partir da prata reduzida com sacarose e de 500 mL de solução ácida de sulfato de prata, partindo-se da prata reduzida com cobre metálico. A preparação de ambas foi realizada seguindo as mesmas etapas.

Preparou-se a solução ácida de sulfato de prata, a partir da dissolução de 3,60 g de prata metálica, solubilizados em 250 mL de ácido sulfúrico concentrado, a quente. A mistura foi aquecida numa chapa térmica (a  $250^\circ\text{C}$ ) sob refluxo, por cerca de 2h30min. Em seguida, aguardou-se o resfriamento da mistura resultante, que durante o aquecimento adquiriu coloração bem escura, de tonalidade marrom e adicionou-se alguns cristais de dicromato de potássio. Segundo Silva e Oliveira (2006), o dicromato de potássio oxida os produtos reduzidos formados durante o aquecimento do ácido sulfúrico. Em seguida, completou-se o volume da mistura para 500 mL, adicionando-se ácido sulfúrico concentrado e aguardou-se um dia.

Considerando que a solução ácida de sulfato de prata, preparada pela dissolução do sulfato de prata de procedência comercial, solubilizado em ácido sulfúrico concentrado (a frio), conforme procedimento descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005), é incolor, esperava-se que a solução ácida de sulfato de prata preparada a partir da prata metálica recuperada, conforme procedimento descrito acima fosse apresentar o mesmo aspecto. Não sendo esse o resultado obtido, optou-se pela adição de mais 0,500 g a 250 mL da solução preparada com o material recuperado.

A composição das soluções ácidas de sulfato de prata utilizadas nesta etapa é descrita a seguir:

✓ **Reagente 1a:** solução ácida de sulfato de prata obtida a partir da prata recuperada com o uso de sacarose. Nesta solução foram adicionados apenas alguns cristais de dicromato para a oxidação dos produtos reduzidos formados durante o aquecimento do ácido sulfúrico.

✓ **Reagente 1b:** solução ácida de sulfato de prata obtida a partir da prata recuperada com o uso de sacarose. Em 250 mL desta solução foi adicionado 0,5 g de dicromato de potássio.

✓ **Reagente 2a:** solução ácida de sulfato de prata obtida a partir da prata recuperada com o uso de cobre metálico. Nesta solução foram adicionados apenas alguns cristais de dicromato para a oxidação dos produtos reduzidos formados durante o aquecimento do ácido sulfúrico.

✓ **Reagente 2b:** solução ácida de sulfato de prata obtida a partir da prata recuperada com o uso de cobre metálico. Em 250 mL desta solução foi adicionado 0,5 g de dicromato de potássio.

✓ **Reagente 3:** solução ácida de sulfato de prata preparada a partir de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  comercial.

### 3.3.9 Determinação da demanda química de oxigênio

Com a finalidade de avaliar a qualidade das soluções ácidas de sulfato de prata, preparadas a partir da prata recuperada, tais soluções foram utilizadas para a determinação da DQO presente em amostras de água residuária oriunda de suinocultura, amostras de vinhaça e em solução padrão de biftalato de potássio. Para fins de comparação, além das soluções obtidas a partir da prata recuperada, utilizou-se também solução ácida de sulfato de prata, preparada com o reagente  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  de procedência Qhemis.

As amostras do efluente de suinocultura foram previamente diluídas na proporção de 5:100, já amostras de vinhaça não foram submetidas à diluição. Todas as amostras analisadas foram preparadas, em tubos de ensaio, aos quais foram adicionados: 2,00 mL de amostra; 2,50 mL de solução ácida de sulfato de prata; 0,30 mL de água deionizada; 0,50 mL de solução de dicromato de potássio 1 N e 0,04 a 0,05 g de sulfato de mercúrio. Todas as amostras foram aquecidas em bloco digestor, a 150°C por duas horas. Após o aquecimento, aguardou-se que o material atingisse a temperatura ambiente e determinou-se a absorvância de cada amostra em 620 nm.

Nos ensaios nos quais foi usada solução padrão de biftalato de potássio, como padrão de DQO, substitui-se os 2,00 mL de amostra (de água residuária de suinocultura ou de vinhaça) por 2,00 mL da solução de biftalato de potássio, sendo mantidas as demais condições descritas no parágrafo anterior.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização da solução residual

Conforme mencionado no capítulo anterior, durante o desenvolvimento do presente trabalho, foram realizadas quatro coletas de solução residual proveniente de determinações de DQO realizadas pelo laboratório de Biodigestão Anaeróbia e Biomassa, situado no Departamento de Engenharia Rural da FCAV.

Nas Figuras 1 e 2 (ANEXO 1) é possível observar o aspecto e a coloração da solução residual bruta, fotografada num béquer com capacidade para cerca de 250 mL de líquido. Não foram observados sólidos em suspensão. Na Tabela 3, a seguir, são apresentados os resultados da caracterização da solução residual bruta, oriunda da primeira coleta e que em função disso será denominada *solução residual bruta 1* e da solução residual bruta oriunda da segunda coleta (*solução residual bruta 2*).

**Tabela 3.** Resultados dos parâmetros avaliados para a solução residual bruta da determinação da DQO.

Parâmetros Avaliados	Solução Residual Bruta 1	Solução Residual Bruta 2	Valores Estabelecidos na Resolução CONAMA 430/2011
Coloração	Verde	Amarela	---
pH	0,30	$\cong 0$	5,0 a 9,0
Concentração total de Ag	2.337 mg L <sup>-1</sup>	1.714 mg L <sup>-1</sup>	0,10 mg L <sup>-1</sup>
Concentração total de Cr	1.006 mg L <sup>-1</sup>	445 mg L <sup>-1</sup>	1,10 mg L <sup>-1</sup>
Concentração total de Hg	1.280 mg L <sup>-1</sup>	1.300 mg L <sup>-1</sup>	0,01 mg L <sup>-1</sup>

É importante salientar que os métodos de espectroscopia de absorção atômica fornecem a concentração total de uma dada espécie química. A coloração verde apresentada pela *solução residual bruta 1* sinaliza a presença de íons Cr<sup>3+</sup> (verde), em concentração superior a de íons Cr<sup>6+</sup>, na forma de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (coloração laranja) ou CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (amarelo). Em contrapartida, a coloração amarelada da *solução residual bruta 2* sinaliza que esta solução

quando comparada a solução residual 1, apresenta maior concentração de cromo no estado de oxidação +6, ou seja, na forma de  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

A resolução CONAMA N° 430 de 13/05/2011, dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para a gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a resolução CONAMA N° 357, de 17/03/2005, 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 (BRASIL, 2011). Observando-se na Tabela 3 os valores de concentração para íons prata, cromo e mercúrio, presentes na solução residual, conclui-se que os mesmos excedem os valores máximos impostos pela CONAMA 430/2011. Consequentemente, o líquido residual de determinações de DQO, requer tratamento prévio, visando a remoção dos metais presentes no mesmo, até os limites de concentração impostos pela legislação e o ajuste do seu pH.

## 4.2 Ensaios preliminares

A prata presente na solução residual bruta, na forma de íons  $\text{Ag}^+$ , foi separada das demais espécies químicas presentes em solução, na forma de cloreto de prata,  $\text{AgCl}$ , um sal branco, pouco solúvel em meio aquoso ( $K_{ps} = 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ ).

A precipitação do  $\text{AgCl}$  foi realizada tratando-se a solução residual dos testes de DQO, sem ajuste prévio de pH, com cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ . A equação 6 (EQ. 6) a seguir representa a reação de precipitação do  $\text{AgCl}$ .



A adição de excesso do agente precipitante ( $\text{NaCl}$ ) desloca o equilíbrio de precipitação acima para a direita, favorecendo a precipitação quantitativa do  $\text{AgCl}$ .

Nos ensaios preliminares realizados com o objetivo de determinar a quantidade ideal de  $\text{NaCl}$  para a precipitação quantitativa da prata presente na solução residual, observou-se que o período em que os tubos de ensaio permaneceram em repouso (cerca de 24 horas) foi suficiente para a sedimentação de todo o  $\text{AgCl}$  sólido inicialmente suspenso na solução residual, após o tratamento da mesma com o agente precipitante.

A partir dos resultados obtidos nestes testes constatou-se que 70% de excesso do agente precipitante são suficientes para a precipitação quantitativa da prata presente na

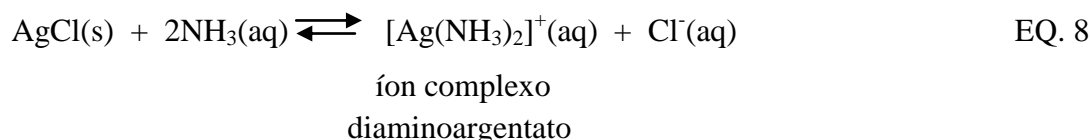
solução residual. Entretanto, nos ensaios posteriores, nos quais trabalhou-se com volumes maiores da solução residual, optou-se pela utilização de 80% de excesso do precipitante.

### 4.3 Teste qualitativo para $\text{Hg}_2^{2+}$

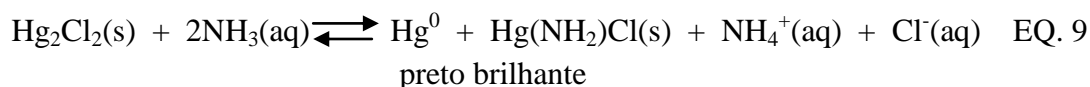
A solução residual de DQO contém além dos íons  $\text{Ag}^+$ , íons mercúrio, que podem estar presentes como mercúrio(I),  $\text{Hg}_2^{2+}$  e/ou mercúrio(II),  $\text{Hg}^{2+}$ . A adição de cloreto,  $\text{Cl}^-$  (na forma de  $\text{NaCl}$ ) à solução residual, promoverá conforme já discutido, a precipitação da prata como  $\text{AgCl}$  e a co-precipitação do mercúrio(I), caso o mesmo esteja presente, como  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (branco), conforme ilustra a equação 7 (EQ. 7) a seguir:



Solução diluída de amônia dissolve o precipitado de  $\text{AgCl}$ , formando o complexo diaminoargentato, de acordo com a equação 8 (EQ. 8). Entretanto, ácido nítrico diluído ( $\text{HNO}_3$ ) ou ácido clorídrico, neutraliza o excesso de amônia e o precipitado de  $\text{AgCl}$  reaparece (BACCAN et al., 1995).



No caso do  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , uma solução de amônia o converte em amidocloreto de mercúrio(II),  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$  e mercúrio metálico,  $\text{Hg}^0$ , formando dois precipitados insolúveis, de acordo com a equação 9 (EQ. 9). A reação envolve uma desproporção, ou seja, o mercúrio(I) é parcialmente convertido em mercúrio(II) e, em parte, em mercúrio metálico. Tal reação pode ser usada para diferenciar os íons mercúrio(I) dos íons chumbo(II) e prata. O amidocloreto de mercúrio(II) é um precipitado branco, mas o mercúrio finamente dividido torna-o preto brilhante (VOGEL, 1981).



Tendo em vista o exposto nos parágrafos anteriores testou-se a presença de mercúrio(I) em todas as soluções residuais de testes de DQO coletadas, a fim de verificar a

presença de Hg(I), uma vez que a presença do mesmo implicaria na tomada de cuidados adicionais, conforme descrito nos parágrafos supracitados, tendo em vista a precipitação seletiva do AgCl.

Os resultados obtidos nesta etapa sinalizaram que não havia Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> co-precipitado com o AgCl obtido e, em consequência disso, concluiu-se que os íons mercúrio presentes na soluções residuais coletadas são íons Hg<sup>2+</sup>, que não precipitam com Cl<sup>-</sup>.

#### 4.4 Precipitação da prata como AgCl em uma escala maior

A partir dos testes preliminares foi possível definir a porcentagem de excesso para a precipitação quantitativa da prata na forma de AgCl e constatar que não houve co-precipitação de Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sinalizando que o íons mercúrio presentes na solução residual estão na forma de Hg<sup>2+</sup>. Definidas as melhores condições para a precipitação do AgCl, optou-se pelo tratamento de volumes de solução residual, superiores a 10,00 mL, visando a obtenção de maiores quantidades de AgCl, que posteriormente foi submetido à redução para obtenção de prata metálica.

A Tabela 4 a seguir apresenta as quantidades de AgCl precipitado a partir do tratamento de 1,0 L da solução residual, com NaCl sólido. Considerando que num litro da solução residual havia 2,337 g de Ag<sup>+</sup> a quantidade teórica ou estequiométrica de AgCl, levando-se em conta a precipitação quantitativa do mesmo, seria 3,105 g.

**Tabela 4.** Massas de AgCl obtidas a partir de 1,0 L da solução residual bruta 1 e respectivas porcentagens de recuperação (ou rendimento). Ensaio realizado em quadruplicata.

Amostra	V (L)	m <sub>NaCl</sub> (g)	m <sub>AgCl</sub> (g)	Recuperação, %(m/m)
1	1,00	2,27	2,67	86,0
2	1,00	2,27	2,73	87,9
3	1,00	2,27	2,70	87,0
4	1,00	2,27	2,72	87,6
<b>Média</b>			<b>2,70</b>	<b>87,1</b>

Amostras de 25,00 mL do líquido sobrenadante, livre de sólidos em suspensão, foram coletadas e submetidas à determinação do teor de prata por espectroscopia de absorção atômica. Os resultados obtidos constam da Tabela 5.

**Tabela 5.** Concentração remanescente de prata na solução residual bruta 1 dos testes de DQO, após tratamento da mesma com NaCl, visando a precipitação da prata na forma de AgCl.

Amostra	$C_{Ag}$ remanescente (mg L <sup>-1</sup> )
1	106
2	199
3	174
4	145

Os resultados apresentados na Tabela 4 podem ser justificados considerando-se os aspectos a seguir:

- ✓ Perdas de AgCl durante a remoção do líquido sobrenadante e/ou na etapa de lavagem deste sólido;
- ✓ Precipitação incompleta dos íons Ag<sup>+</sup>.

Tendo em vista o exposto, foram realizados novos ensaios, visando à otimização dos resultados obtidos nesta etapa. Nestes ensaios, realizados em triplicata, trabalhou-se com 1,0 L *da solução residual bruta 2*, procedendo-se de forma análoga aos testes de precipitação da prata realizados com a *solução residual bruta 1*, tendo-se mais cautela nas etapas de remoção do líquido sobrenadante e lavagem do precipitado, visando a minimização de perdas desse material.

Na Tabela 6 estão apresentadas as quantidades de AgCl precipitado a partir do tratamento de 1,0 L da solução residual bruta 2, com NaCl sólido. Considerando que num litro da solução residual havia 1,714 g de Ag<sup>+</sup> a quantidade teórica ou estequiometria de AgCl, levando-se em conta a precipitação quantitativa do mesmo, seria 2,277 g.

**Tabela 6.** Massas de AgCl obtidas a partir de 1,0 L da solução residual bruta 2 e respectivas porcentagens de recuperação (ou rendimento). Ensaio realizado em triplicata.

<b>Amostra</b>	<b>V (L)</b>	<b>m<sub>NaCl</sub> (g)</b>	<b>m<sub>AgCl</sub> (g)</b>	<b>Recuperação, %(m/m)</b>
1	1,00	3,0	2,221	97,54
2	1,00	3,0	2,319	101,84
3	1,00	3,0	2,314	101,62
<b>Média</b>	<b>---</b>	<b>---</b>	<b>2,285</b>	<b>100,33</b>

Na Figura 3 (ANEXO 1) é possível visualizar o aspecto característico do cloreto de prata obtido a partir do tratamento de 1 L de solução residual bruta com cloreto de sódio sólido.

#### **4.5 Redução do AgCl à prata metálica**

Há vários trabalhos na literatura que propõem procedimentos para a recuperação da prata presente em resíduos de laboratório que contenham este metal. Um estudo realizado por Murphy et al. (1991), sobre a recuperação da prata a partir de soluções residuais contendo AgCl, demonstra que vários agentes redutores, em diferentes condições reacionais, podem ser usados para a recuperação da prata a partir de AgCl residual, com rendimento da ordem de 99% ou acima desse valor. Neste estudo foram testados os seguintes agentes redutores: solução de metanal ou formol (CH<sub>2</sub>O); boridreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>); glicose ou dextrose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>); zinco metálico (Zn) e cobre metálico (Cu).

Kuya (1993) relatou a experiência de recuperação da prata de filmes processados de raios-X, na qual os filmes foram atacados por uma solução alvejante de hipoclorito (ClO<sup>-</sup>) resultando numa lama que contém, entre outras espécies químicas, prata oxidada nas formas de AgCl e óxido de prata (Ag<sub>2</sub>O). A lama formada é decantada e fervida com uma solução cáustica de sacarose, que promove a redução de AgCl e Ag<sub>2</sub>O à prata metálica.

Foram testados os seguintes agentes redutores: glicose (dextrose), sacarose, formol, ácido ascórbico, cobre e zinco metálicos, adaptando-se os procedimentos descritos por Murphy et al. (1991) e Kuya (1993). Em função dos resultados obtidos nos ensaios preliminares com os 06 agentes redutores selecionados para os estudos, foram definidas as

condições reacionais “ideais” para a conversão do AgCl, precipitado a partir do líquido residual dos testes de DQO, à prata metálica.

Adotou-se o tempo reacional de 60 minutos (1 h), exceto para o ácido ascórbico, para o qual foram adotados 120 minutos (2 h), tendo como justificativa o fato de que nos testes preliminares realizados com glicose (dextrose), sacarose, formol, Cu e Zn metálicos, observou-se que somente após 60 minutos o produto final apresentou um aspecto mais uniforme, tanto com relação à forma das partículas como também com relação à coloração das mesmas, as quais se apresentaram mais claras do que com tempos reacionais mais curtos, tais como, 15, 30 e 45 minutos.

No caso do ácido ascórbico constatou-se que o tempo mínimo necessário para obter-se um sólido com tais características foi 120 minutos, sendo esta a justificativa para optar-se em trabalhar com este tempo. Um produto final com coloração mais clara aproxima-se mais do aspecto relatado na literatura para a prata metálica, que de acordo com Vogel (1981) apresenta as seguintes características: é **um metal branco**, maleável e dúctil.

Os ensaios com cada redutor foram realizados em triplicata, obedecendo-se as condições resumidas na Tabela 2.

Nas Figuras 4 a 9 (ANEXO 1) é possível observar o aspecto da prata metálica recuperada, constatando-se que a mesma não apresenta o lustro típico dos metais. De acordo com o relato de Kuya (1993) sobre a recuperação de prata em filmes processados de raios-X ou de negativos, usando solução cáustica de sacarose, a prata metálica obtida, apesar de não apresentar o lustro típico desse metal, tem todas as suas propriedades químicas. Pode-se fazer a granulação dessa prata, refinando-a por fusão com bórax (tetraborato de sódio decahidratado), usando-se um maçarico alimentado por GLP (gás de cozinha) e ar comprimido.

Na Tabela 7 estão reunidos os resultados referentes à recuperação da prata, a partir da redução de 2,000 g de AgCl precipitados de 1 L de solução residual oriunda de determinações de demanda química de oxigênio. Os valores apresentados na penúltima e na última coluna correspondem às médias aritméticas dos resultados obtidos para a recuperação da prata, considerando cada redutor testado.

A pureza da prata metálica recuperada a partir das soluções residuais dos testes de DQO, usando os diferentes redutores testados, foi determinada por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS). Os resultados destas análises estão apresentados na última coluna da Tabela 7 a seguir.

**Tabela 7.** Resultados referentes à recuperação da prata, a partir da redução de 2,000 g de AgCl precipitados de 1 L de solução residual oriunda de determinações de demanda química de oxigênio.

Redutor	$m_{\text{AgCl}}$ (g)	$m_{\text{teórica Ag}}$ (g)	$m_{\text{obtida Ag}}$ (g)	Rendimento,	
				%(m/m)	%Pureza
Glicose	2,000	1,516	1,443	95,18	95,10
Sacarose	2,000	1,516	1,546	101,98	96,01
Formol	2,000	1,516	1,437	94,79	86,79
Ácido ascórbico	2,000	1,516	1,415	93,34	84,87
Cu	2,000	1,516	1,050	69,87	97,10
Zn	2,000	1,516	1,515	99,93	89,98

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7, o rendimento alcançado com os diferentes redutores foi comparável, com exceção do Cu, que proporcionou rendimento bem inferior em relação aos demais. Além de prata, outros elementos, tais como, carbono (C), alumínio (Al) e cloro (Cl) foram identificados nas amostras de prata metálica, analisadas por MEV/EDS, conforme mostram os gráficos apresentados nas Figuras 1, 2, 3, 4, 5 e 6 (ANEXO 2).

Murphy et al. (1991) relataram a recuperação de prata metálica a partir da redução de AgCl residual, usando como redutores formol, glicose, zinco e cobre metálicos, entre outros, em condições reacionais semelhantes as condições que foram adotadas no presente estudo. No estudo realizado pelos autores supracitados, todos os procedimentos de conversão do AgCl à Ag, foram realizados utilizando-se 1 g de AgCl, como material de partida, obtendo-se rendimentos iguais ou superiores a 99%. Não foram relatados dados sobre a pureza da prata metálica recuperada.

Felizberto et al. (2008), realizaram estudos visando a recuperação da prata presente em soluções residuais de determinações de  $\text{Cl}^-$ , pelo Método de Mohr, que gera um líquido residual apresentando sólidos em suspensão, compostos por AgCl e  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Após separação

da fase sólida e conversão do  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  à  $\text{AgCl}$ , este, juntamente com  $\text{AgCl}$  originalmente presente no líquido residual, foi convertido à prata metálica utilizando-se glicose como redutor, obtendo-se rendimento superior a 100%. De acordo com relatos dos autores, foi obtido um produto escuro e com pouco brilho, sendo tais características indicativas da presença de impurezas no material obtido, que posteriormente foi submetido à fusão com bórax, visando a sua purificação. Verificou-se que a partir de 7 g é possível obter aproximadamente 5,6 g de prata metálica purificada, considerando-se um rendimento médio de 80% para esse processo.

Silva e Oliveira (2006), relataram a recuperação da prata presente no líquido remanescente dos testes de DQO, baseada na conversão do  $\text{AgCl}$  (precipitado a partir da solução residual de DQO) à prata metálica, usando cobre metálico como redutor. No procedimento descrito, o  $\text{AgCl}$  é dissolvido em amônia concentrada e à solução resultante são acrescentados pedaços de arame de cobre, que são deixados em contato com a solução durante 12 horas. Os autores relataram que a recuperação da prata se processa sucessivamente, podendo-se a cada vez promover a recuperação de cerca de 90% da prata contida no liquor e como consequência produzir-se domesticamente o sulfato de prata. Entretanto, nada é relatado sobre a pureza do material obtido e nem tampouco sobre a necessidade de submetê-lo a procedimento de purificação antes de usá-lo na preparação da solução ácida de sulfato de prata.

De acordo com Songsasen e Poowanatai (2002), que realizaram estudos para recuperação da prata, baseados na redução de  $\text{AgCl}$  a prata metálica, empregando-se formaldeído, glicose, zinco e cobre metálico, entre outros redutores, procedimento seguido pela conversão da prata metálica recuperada à  $\text{AgNO}_3$ , as porcentagens de recuperação do  $\text{AgNO}_3$ , partindo da prata obtida com o emprego de formol, glicose, cobre e zinco foram, respectivamente, 95,14; 89,72; 89,93 e 91,42%. Em todos os casos obteve-se  $\text{AgNO}_3$  com pureza superior a 99%, determinada por espectroscopia de absorção atômica.

#### **4.6 Determinação da DQO**

Até o fechamento do presente trabalho foi possível avaliar a qualidade da solução ácida de sulfato de prata preparada a partir da prata metálica recuperada por redução do  $\text{AgCl}$  com cobre metálico e da solução ácida de sulfato de prata preparada a partir da redução do

AgCl com sacarose. Na realização destes ensaios, um dos fatores que influenciou na escolha da prata recuperada por redução com Cu e sacarose, foi a possibilidade de utilização de produtos de baixo custo, como redutores, uma vez que, para tanto, é possível o emprego da sacarose adquirida para uso doméstico e de restos de fios de cobre, usados em serviços de eletricidade. A prata não foi submetida a nenhum processo de purificação.

As soluções ácidas de sulfato de prata, preparadas com a prata recuperada, foram usadas na determinação da DQO em amostras de água residuária de suinocultura e em amostras de vinhaça. Para efeito de comparação tais análises também foram realizadas com solução ácida de sulfato de prata preparada a partir da dissolução, a frio, de sulfato de prata comercial em ácido sulfúrico concentrado. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Paralelamente, as mesmas soluções ácidas de sulfato de prata foram usadas para determinar a DQO de uma solução de biftalato de potássio, o qual é recomendado como padrão de DQO pelo Standard Methods (2005). Neste caso as análises foram realizadas em duplicata. A DQO teórica da solução padrão.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados das análises de DQO em amostras de água residuária de suinocultura (Teste 1) e em amostras de solução padrão de biftalato de potássio (Teste 2). Nestas análises os reagentes 1a, 1b, 2a e 2b, foram utilizados após aproximadamente 1 semana da sua preparação.

**Tabela 8.** Resultados das determinações de DQO em água residuária de suinocultura usando as soluções ácidas de sulfato de prata preparadas a partir da prata recuperada.

Teste	Reagente 1a DQO (mg/L)	Reagente 1b DQO (mg/L)	Reagente 2 <sup>a</sup> DQO (mg/L)	Reagente 2b DQO (mg/L)	Reagente 3 DQO (mg/L)
1	375	459	695	856	531
	372	429	685	822	530
	370	460	693	845	525
2	506	1006	708	304	1384
	559	1010	746	302	1361

Observando-se os dados apresentados na Tabela 8, constata-se que as análises nas quais empregou-se o reagente 1a resultaram em valores próximos ao esperado para a DQO da solução padrão de biftalato de potássio, diferentemente dos resultados obtidos empregando-se as demais soluções ácidas de sulfato de prata. Entretanto, ao comparar os resultados obtidos com o uso do reagente 3, que foi preparado com sulfato de prata comercial, com os resultados

obtidos com os demais reagentes, verifica-se que os valores que mais se aproximaram de tais resultados foram aqueles obtidos com o uso do reagente 1b.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados das análises de DQO em amostras de vinhaça (Teste 3) e em amostras de solução padrão de biftalato de potássio (Teste 4). Nestas análises os reagentes 1a, 1b, 2a e 2b, foram utilizados após aproximadamente 20 dias da sua preparação.

**Tabela 9.** Resultados das determinações de DQO em vinhaça usando as soluções ácidas de sulfato de prata preparadas a partir da prata recuperada.

Teste	Reagente 1a DQO (mg/L)	Reagente 1b DQO (mg/L)	Reagente 2a DQO (mg/L)	Reagente 2b DQO (mg/L)	Reagente 3 DQO (mg/L)
<b>3</b>	816	593	704	644	1073
	820	689	670	772	950
	800	570	989	685	955
<b>4</b>	238	267	451	160	471
	224	271	314	685	538

Observando-se os dados apresentados na Tabela 9, constata-se que as análises nas quais empregou-se o reagente 3 resultaram em valores próximos ao esperado para a DQO da solução padrão de biftalato de potássio, diferentemente dos resultados obtidos empregando-se as demais soluções ácidas de sulfato de prata.

As análises de DQO realizadas nesta etapa não proporcionaram resultados conclusivos sobre a qualidade das soluções ácidas de sulfato de prata preparadas a partir da prata recuperada e em função disso, testes adicionais deverão ser realizados, no sentido de estabelecer as condições ideais para a conversão da prata metálica recuperada à sulfato de prata.

Na Tabela 10 é apresentada a estimativa dos custos da recuperação da prata presente em cerca de 100 L de solução residual de DQO e da conversão da prata recuperada, em solução ácida de sulfato de prata. Considerou-se que a partir de 100 L é possível precipitar cerca de 310,5 g de AgCl, que resultarão em aproximadamente 233,69 g de prata metálica e que o preparo de 1 L de solução ácida de sulfato de prata, requer segundo Silva e Oliveira (2006) 7,20 g da prata recuperada.

**Tabela 10.** Estimativa dos custos da recuperação da prata presente em cerca de 100 L de solução residual de DQO e da conversão da prata recuperada, em solução ácida de sulfato de prata.

<b>Redutor</b>	<b>Custo da Precipitação do AgCl (R\$)</b>	<b>Custo da Conversão do AgCl à Ag (R\$)</b>	<b>Custo da Conversão da Ag em Solução Ácida de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (R\$)</b>	<b>Custo Total 1* (R\$)</b>	<b>Custo Total 2** (R\$)</b>
<b>Glicose</b>	3,63	94,90	1395,60	1494,13	46,03
<b>Sacarose</b>	3,63	95,27	1395,60	1494,50	46,04
<b>Ácido ascórbico</b>	3,63	115,06	1395,60	1514,29	46,65
<b>Formol</b>	3,63	93,30	1395,60	1492,53	46,90
<b>Cu</b>	3,63	164,97	1395,60	1564,20	48,19
<b>Zn</b>	3,63	179,33	1395,60	1578,56	48,63

\*Estimado tendo em vista a conversão de 233,69 g da prata recuperada, em solução ácida de sulfato de prata, requerendo para tanto, cerca de 32,46 L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. \*\*Custo estimado para a preparação de 1 L de solução ácida de sulfato de prata, a partir de 7,20 g da prata recuperada.

Conforme os dados da Tabela 10, os custos referentes ao preparo de 1 L de solução ácida de sulfato de prata, a partir da prata recuperada usando diferentes redutores, são muito próximos. Entretanto, empregando-se os metais Cu ou Zn na etapa de conversão do AgCl à Ag, obtém-se um líquido residual rico em íons Cu<sup>2+</sup> ou Zn<sup>2+</sup>, respectivamente, que não pode ser simplesmente descartado na pia do laboratório ou diretamente num corpo d'água, pois a legislação ambiental limita a concentração de tais espécies nos efluentes gerados por qualquer fonte poluidora.

Para fins de comparação, um frasco de sulfato de prata p.a., procedência VETEC, contendo 25 g desse reagente custa cerca de R\$ 80,00. No procedimento descrito no Standard Methods (2005), recomenda-se o uso de 5,50 g de sulfato de prata para 1 kg de ácido sulfúrico concentrado (d = 1,84 kg L<sup>-1</sup>, a 25°C), ou seja, para cerca de 543,5 mL desse ácido. Portanto, considerando a preparação da solução ácida de sulfato de prata, partindo-se de 1 L de ácido sulfúrico concentrado (R\$ 43,00), serão necessários 10,13 g de sulfato de prata comercial (R\$ 32,42), sendo o custo final desta solução correspondente a R\$ 75,42.

O laboratório de Biodigestão Anaeróbia e Biomassa da FCAV, realiza com muita frequência a determinação da DQO, utilizando em média 1 L de solução ácida de sulfato de

prata semanalmente, dependendo do número de análises realizadas. Considerando que neste laboratório o procedimento adotado no preparo dessa solução requer 5 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  para 750 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, o custo de 1 L da mesma corresponde a R\$ 64,33. Portanto, mensalmente, o laboratório tem um gasto de aproximadamente R\$ 257,32, apenas com a solução ácida de sulfato de prata necessária às análises de DQO, gasto este, que ao longo de um ano, corresponderá em média a R\$ 3087,84. A adoção, por parte deste laboratório, da prática de recuperação da prata presente na solução residual de DQO, originada pelo próprio laboratório, reduziria os custos anuais com esta análise em cerca de R\$ 753,60 a R\$ 878,40, dependendo do agente redutor usado na conversão do  $\text{AgCl}$  à prata metálica, conforme os dados apresentados na Tabela 10.

Conforme exposto, além da redução de custos nas análises de DQO, promovida pela recuperação da prata, têm-se também a partir de tal prática, ganhos do ponto de vista ambiental, principalmente se após a precipitação seletiva da prata como  $\text{AgCl}$ , os demais íons metálicos, ou seja, mercúrio e crômio, forem seletivamente precipitados e removidos da solução residual das análises de DQO.

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que tanto a precipitação da prata como AgCl como os procedimentos para a conversão deste, em prata metálica, foram satisfatórios.

Precipitou-se seletivamente e quantitativamente, na forma de AgCl, a prata presente em solução residual de determinações de DQO e o AgCl foi convertido a prata metálica utilizando-se seis redutores diferentes. O rendimento alcançado com os diferentes redutores foi comparável, com exceção do Cu, que proporcionou rendimento bem inferior em relação aos demais.

Os custos referentes ao preparo de 1 litro de solução ácida de sulfato de prata, a partir da prata recuperada usando diferentes redutores, foram muito próximos, variando de R\$ 46,03 a R\$ 48,63/ L de solução, enquanto o custo envolvido na preparação de 1 L de solução ácida de sulfato de prata preparada a partir do  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  comercial corresponde a aproximadamente R\$ 75,42.

Análises de DQO realizadas com soluções ácidas de sulfato de prata preparadas a partir da prata recuperada não proporcionaram resultados conclusivos sobre a qualidade de tais soluções e em função disso, testes adicionais deverão ser realizados, no sentido de estabelecer as condições ideais para a conversão da prata metálica recuperada à sulfato de prata.

Além da redução de custos nas análises de DQO, promovida pela recuperação da prata, têm-se também a partir de tal prática, ganhos do ponto de vista ambiental, principalmente se após a precipitação seletiva da prata como AgCl, os demais íons metálicos, ou seja, mercúrio e cromo, forem seletivamente precipitados e removidos da solução residual das análises de DQO.

## 6 REFERÊNCIAS

AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C.A.L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.11, n. 4, p. 295-304, out/dez 2006.

BENDASSOLLI, J. A. et al. Procedimentos para recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos. **Química Nova**, v. 26, n.4, p. 578-581, 2003.

BITTENCOURT, A.; CRUZ, A. F.; PORTNOI, M.; ROSSI, N.; SANTANA, N. Prata, Bronze e Estanho: características e aplicações na engenharia elétrica, 2010. Disponível em: <<http://www.eecis.udel.edu/~portnoi/academic/academic-files/estanho-prata-bronze.html>>. Acesso em: 30 de out. 2012.

BORTOLETTO, E. C.; MAFRA, L. I.; SORBO, A. C. A. C.; GALLIANI, N. A.; BARROS, M. A. S. D.; TAVARES, C. R. G. Remoção de prata em efluentes radiográficos. **Acta Sci. Technol.** v. 29, n. 1, p. 37- 41, 2007.

BRASIL. CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA N° 397/2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>>. Acesso em: 23 de nov. de 2012.

BRASIL. CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA N° 430/2011. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 23 de nov. de 2012.

CARDOSO, A. P. D.; VALLE, J. A. B.; CARPENTER, D. E. O. S. Recuperação de metais preciosos através de técnicas eletroquímicas. **XVIII Congresso Regional de Iniciação e Tecnológica**, 2003.

CARLETTO, C. L. D.; KALINKE, C.; RODRIGUES, M. B. Recuperação de metais pesados oriundos de análises de demanda química de oxigênio (DQO), como contribuição ao processo de gestão de laboratórios de ensino, pesquisa e prestação de serviços da UTFPR- Campus Pato Branco. **Synergimus scyentifica UTFPR**, v. 6, n. 1, 2011.

DALLAGO, R. M et al. Extração e recuperação de prata e mercúrio em efluentes gerados na determinação de DQO empregando métodos físico-químicos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 2, p.121, 2008.

DRAKE, P.L.; HAZELWOOD, K.L. Exposure-related health effects of silver and silver compounds: a review. **Annals of Occupational Hygiene**, v. 49, n. 7, p.575-585, 2005.

DURUIBE, J.O. *et al.* Heavy metal pollution and human biotoxic effects. **International Journal of Physical Sciences**, v. 2, n. 5, p. 112-118, 2007.

EATON, A. D. *et al.* **Standard methods for the examination of water wastewater**. 21<sup>a</sup> ed. American Public Health Association, 2005.

FELIZBERTO, R.; VIEIRA, L. O.; COUTO, A.; SCHUH, R.; ALBINO, C. T.; LIBARDI, D. B. De resíduo a insumo: a construção do caminho para uma química mais limpa através de um projeto de ensino. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 174-177, 2008.

FERNANDES, S. G.; AZEVEDO, A. C. P.; CARVALHO, A. C. P.; PINTO, M. L. C. Análise e gerenciamento de efluentes de serviços de radiologia. **Radiol. Bras.**, v. 38, n. 5, p. 355-358, 2005.

FITERMAN, I. R.; Prata. Balanço mineral brasileiro, p. 1 – 21, 2001.

HEINZEN, V. E. F.; ROSENBROCK, L. C. C. **Recuperação de prata e cromo dos resíduos gerados nos experimentos de titulações argentimétricas**. 2009. Trabalho de Conclusão de curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

JESUS, L. F.; MARINHA, M. S.; MOREIRA, F. R.; Amálgama dentário: fonte de contaminação por mercúrio para a odontologia. *Cad. Saúde Colet.*, v. 18, n. 4, p. 509-515, 2010.

KODAK. Meio Ambiente – O destino e os efeitos da prata no meio ambiente. Disponível em: <[http://www.kodak.com/eknec/documents/4a/0900688a802c264a/J-216\\_LAR-PT.pdf](http://www.kodak.com/eknec/documents/4a/0900688a802c264a/J-216_LAR-PT.pdf)>. Acesso em: 23 de nov. de 2012.

KUYA, M. K. Recuperação de prata de radiografias: uma experiência usando recursos caseiros. **Química Nova**, v. 16, n. 5, p. 474-476, 1993.

FITERNMAN, I. R.; A prata. **Balanço Mineral Brasileiro**, p. 1- 21, 2001.

MACÊDO, J. A. B. Métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológicas. 3.ed Belo Horizonte –MG: CRQ-MG, 2005. p. 601.

MARTINEZ, M. S.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; MENDES, C. R. Procedimento para o tratamento de resíduos de determinações de demanda química de oxigênio. **Ciência & Engenharia**, v. 15, n. 2, p. 73-76, 2005.

MENDES, R. M.; ALBUQUERQUE, Y. D. T.; CARRIJO, R. M. C. Investigação de métodos de tratamento de soluções residuais de DQO para recuperação de  $Hg^{2+}$  e  $Cr^{3+}$ . **Universidade Federal de Uberlândia**, 2008.

MURPHY, J. A.; ACKERMAN, A. H.; HEEREN, J. K. Recovery of silver and some uses for waste silver chloride. **Journal of Chemical Education**, v. 68, n. 7, p. 602-604, jul. 1991.

NAKIBOGLU, N.; TOSCALI, D.; NISLI, G. A novel silver recovery method from waste photographic films whit NaOH stripping. **Turk J Chem**, v. 27, p. 127-133, 2003.

PEREIRA, H. A. B. *S et al.* Recovery of silver residues from dental amalgam. **Journal of Applied Oral Science**, v. 18, n. 2, p. 121-126, 2010.

PURCELL, T. W.; PETERS, J. J. Sources of silver in the environment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, n. 4, p.539-546, 1998.

RATTE, H. T. Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 89-108, 1999.

RIBEIRO, J. A. S. Prata. **Oferta Mundial**, 2007.

ROCHA, J. C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A. Introdução à química ambiental. 2.ed. Porto Alegre:Bookman , 2009.

ROJAS, C. E. B.; MARTINS, A. H. Reciclagem de sucata de jóias para a recuperação hodrimetalúrgica de prata. **Estudos Tecnológicos**, v. 5, n. 3, p. 341-350, set/dez. 2009.

SHANKAR, S.; MORE, S. V.; LAXMAN, R. S. Recovery of silver from waste x-ray film by alkaline protease from conidiobolus coronatus. **Kathmandu University Journal of science**, v. 6, n. 1, p. 60-69, 2010.

SILVA, S. A.; OLIVEIRA, R. **Manual de análises físico-químicas de águas de abastecimento e residuárias**. 1 ed. ABES, 2006. 266 p.

SONGSASEN, A.; POOWANATHAI, N.; Recovery of silver as Silver Nitrate from waste chloride in quantitative analysis laboratory. **Departament of chemistry**, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok, Thailand, 2002.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo:Mestre Jou, 1981.

ZUCCARI, M. L.; GRANER, A. F.; LEOPOLDO, P. R. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo. **Energia Agrícola**, v. 20, n. 4, p. 69-82, 2005.

## ANEXO 1

**Figura 1** - Aspecto e coloração de 250 ml da solução residual oriunda da primeira coleta (solução residual bruta 1).



**Figura 2** - Aspecto e coloração de 250 ml da solução residual oriunda da segunda coleta (solução residual bruta 2).



**Figura 3** - Aspecto do AgCl precipitado, lavado e seco.



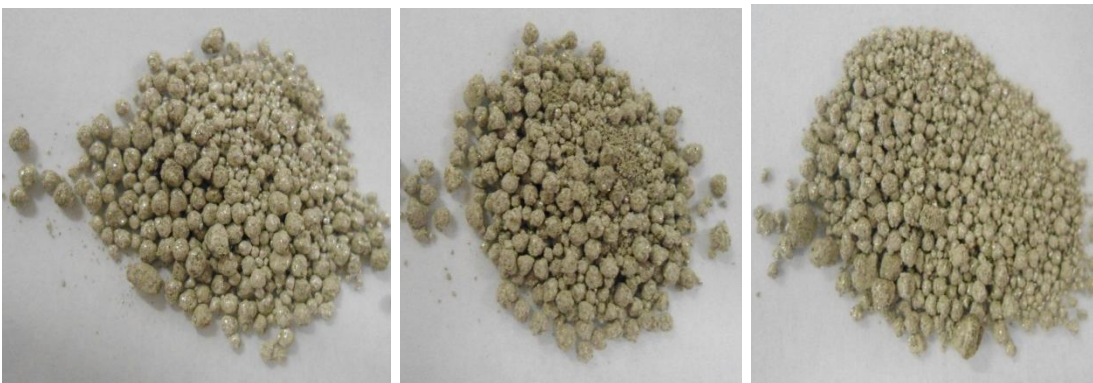
**Figura 4** - Aspecto da prata recuperada a partir de 2,000 g de AgCl submetido à reação com glicose por período de 60 minutos.



**Figura 5** - Aspecto da prata recuperada a partir de 2,000 g de AgCl submetido à reação com sacarose por período de 60 minutos.



**Figura 6** - Aspecto da prata recuperada a partir de 2,000 g de AgCl submetido à reação com formol por período de 60 minutos.



**Figura 7** - Aspecto da prata recuperada a partir de 2,000 g de AgCl submetido à reação com zinco por período de 60 minutos



**Figura 8** - Aspecto da prata recuperada a partir de 2,000 g de AgCl submetido à reação com cobre por período de 60 minutos.

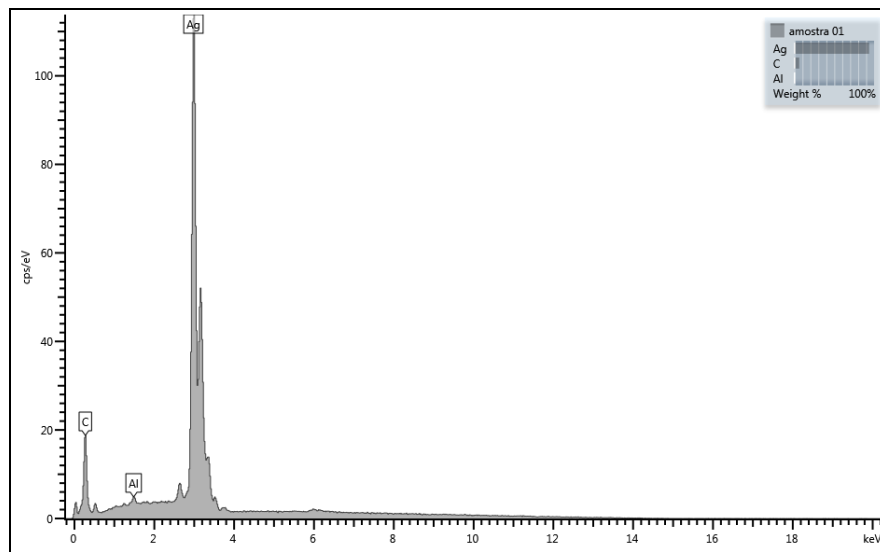


**Figura 9** - Aspecto da prata recuperada a partir de 2,000 g de AgCl submetido à reação com ácido ascórbico por período de 120 minutos.

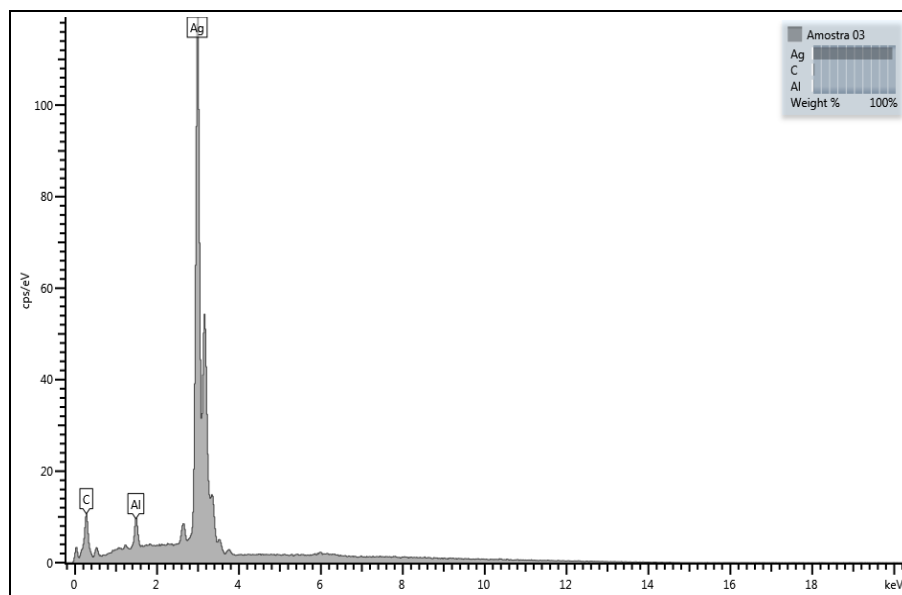


## ANEXO 2

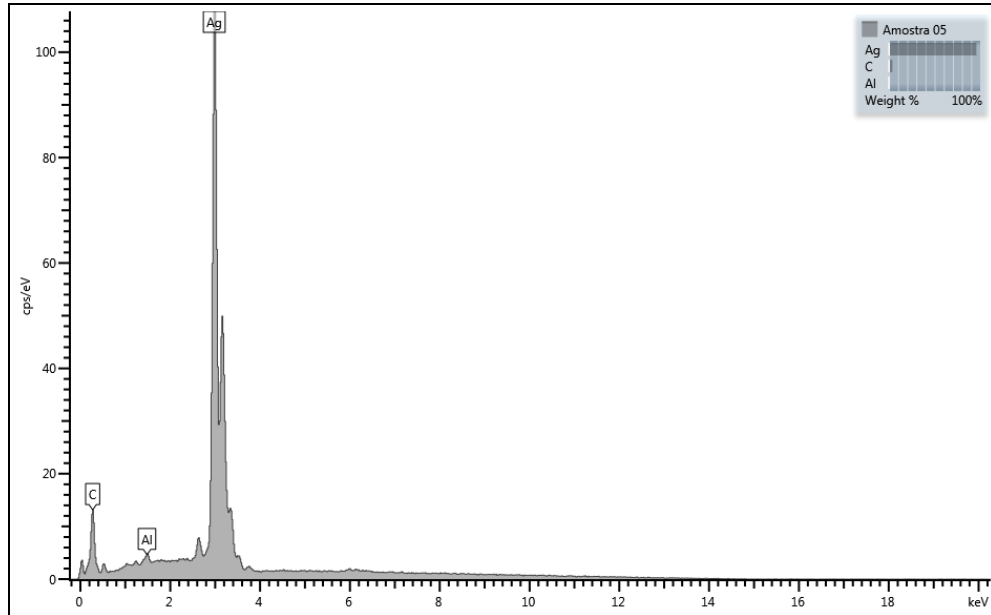
**Figura 1** - Gráfico resultante da análise por MEV/EDS da prata recuperada pela redução com glicose, do AgCl precipitado a partir de solução residual de análise de DQO. Teor de cada elemento: 1,52%(m/m) de Al; 2,48%(m/m) de C e 96,00%(m/m) de Ag.



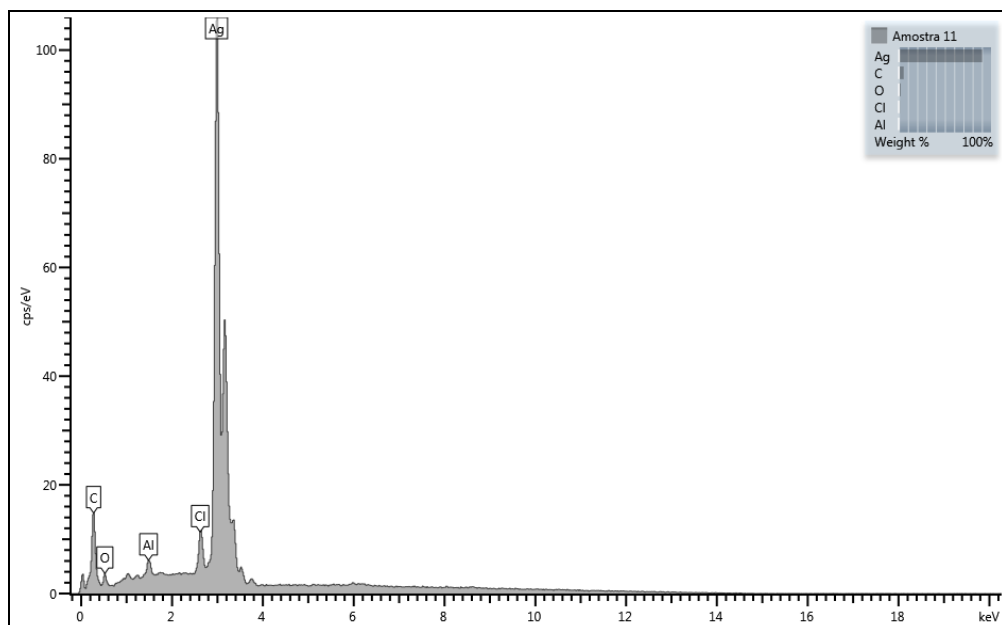
**Figura 2** - Gráfico resultante da análise por MEV/EDS da prata recuperada pela redução com sacarose, do AgCl precipitado a partir de solução residual de análise de DQO. Teor de cada elemento: 0,35%(m/m) de Al; 5,91%(m/m) de C e 93,74%(m/m) de Ag.



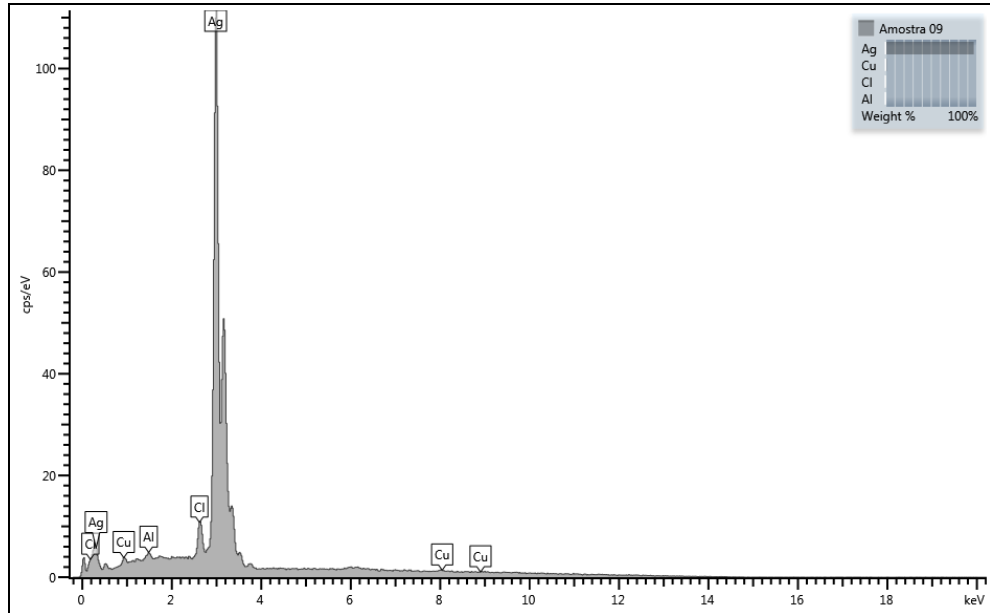
**Figura 3** - Gráfico resultante da análise por MEV/EDS da prata recuperada pela redução com formol, do AgCl precipitado a partir de solução residual de análise de DQO. Teor de cada elemento: 0,39%(m/m) de Al; 3,86%(m/m) de C e 95,75%(m/m) de Ag.



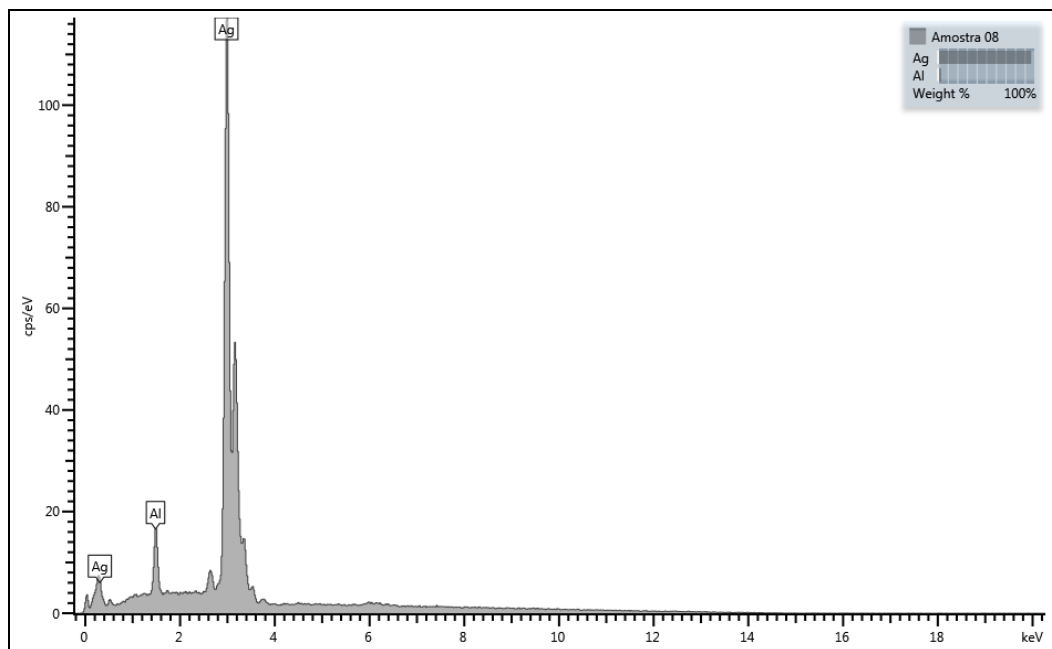
**Figura 4**- Gráfico resultante da análise por MEV/EDS da prata recuperada pela redução com zinco metálico, do AgCl precipitado a partir de solução residual de análise de DQO. Teor de cada elemento: 0,69%(m/m) de Al; 1,19%(m/m) de Cl; 2,17%(m/m) de O; 5,42%(m/m) de C e 90,53%(m/m) de Ag.



**Figura 5** - Gráfico resultante da análise por MEV/EDS da prata recuperada pela redução com cobre metálico, do AgCl precipitado a partir de solução residual de análise de DQO. Teor de cada elemento: 0,31%(m/m) de Al; 1,00%(m/m) de Cl; 1,48%(m/m) de Cu e 97,22%(m/m) de Ag.



**Figura 6** - Gráfico resultante da análise por MEV/EDS da prata recuperada pela redução com ácido ascórbico, do AgCl precipitado a partir de solução residual de análise de DQO. Teor de cada elemento: 3,19%(m/m) de Al e 96,81%(m/m) de Ag.



**Figura 7** - Gráfico resultante da análise por MEV/EDS do cloreto de prata, AgCl, precipitado a partir de solução residual de análise de DQO. Teor de cada elemento: 0,63%(m/m) de S; 0,69%(m/m) de Sm; 5,41%(m/m) de O; 23,26%(m/m) de Cl e 70,01%(m/m) de Ag.

