

Miuaco K. Kuya

Instituto de Química - Universidade de São Paulo - Cx. Postal 20780 - CEP 01498 - São Paulo - SP

Recebido em 28/10/92

**A silver recovery experiment from photographic substrates, such as X-Ray and black & white negative films, by using home available materials is described. The coated substrates are subjected to a commercial bleaching solution of sodium hypochlorite, until the silver bearing emulsion is removed from them. The resulting silver sludge, after settling, is isolated and boiled with an alkaline solution of sugar cane. The silver formed in this process is of reasonable purity and can be refined using a borax flux.**

**Keywords: silver recovery; didactic experiment.**

## I. INTRODUÇÃO

Nenhum outro metal se encontra tão disseminado como a prata. Cada um de nós certamente possui em casa materiais contendo prata. Sem falar dos espelhos, objetos decorativos, moedas, medalhas comemorativas, talheres e jóias, todos nós possuímos fotografias branco e preto e seus negativos e talvez filmes de Raios-X. Estes dois últimos materiais constituem verdadeiras fontes secundárias de prata. A recuperação dessa prata é uma atividade bastante lucrativa e concorrida, a ponto de ocorrer registros de furtos de radiografias principalmente de hospitais. É também uma atividade bastante interessante do ponto de vista didático pois, além da motivação inicial provocada por um metal nobre, pode-se usar a experiência da recuperação da prata para aplicar ou ilustrar conceitos químicos. Neste trabalho relatamos uma experiência sobre recuperação de prata de filmes processados de Raios-X ou de negativos branco e preto que pode ser realizada usando recursos caseiros e reagentes facilmente disponíveis no comércio. No processo, os filmes são atacados por uma solução de alvejante doméstico a base de hipoclorito, a qual remove a gelatina contendo prata dispersa, deixando a base de acetato totalmente limpa (pode ser reciclada). A lama formada contendo prata oxidada é decantada e fervida com uma solução cáustica de sacarose. Com isso ocorre a formação de prata metálica, que 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, usando-se um maçarico alimentado por GLP (gás de cozinha) e ar comprimido. Assim, consegue-se grânulos de prata que podem ser comercializados.

## II. EXPERIMENTAL

Em uma experiência típica utilizamos chapas de Raios-X de dimensões 30 x 40 cm, cortadas em pedaços, perfazendo uma área total de ca. 2,5 m<sup>2</sup>. O procedimento utilizado é descrito a seguir:

Em um recipiente de plástico descartável de boca larga (pode-se cortar a boca de embalagens comerciais do próprio alvejante ou também baldes de plástico) de dimensões adequadas às chapas a serem processadas, coloque solução de alvejante comercial à base de hipoclorito, diluído em água numa proporção aproximada de 3:2.

Faça a imersão das chapas de forma que não grudem entre

si. Isso pode ser conseguido colocando-as na posição vertical. Para isso as chapas podem ser penduradas em um suporte tipo varal, usando-se pregadores de roupa; outra alternativa que se mostrou bastante satisfatória é furar as chapas na parte superior central com um fio grosso de arame aquecido e passar um fio de nylon (do tipo usado para varal de roupas) através do buraco, fazendo-se um nó entre cada duas chapas e deixando livre as duas pontas do fio. As chapas mergulhadas na solução são movimentadas para cima e para baixo segurando-se as pontas do barbante. Com isso, em pouco tempo (alguns minutos) consegue-se o desprendimento da gelatina contendo a prata. Se restar algum material gelatinoso aderente à chapa deve-se esfregar a chapa, uma a uma, usando uma luva de plástico caseira e enxaguando-a. Com esta operação a base de plástico fica totalmente limpa e pode ser reciclada. A solução de hipoclorito pode ser usada várias vezes bastando para isso que se reforce a solução colocando mais alvejante, sem diluição.

Aguarde cerca de 24 horas para que a lama sedimente. Esta lama, inicialmente escura, vai clareando devido a transformação da prata em AgCl, em função da ação oxidante do hipoclorito. Decante ou sifone a solução sobrenadante (pode ser aproveitada para tratamento de novo lote de chapas, após reforço da solução) deixando somente o lodo sedimentado. Neste lodo estão presentes o cloreto de prata e alguma prata que ainda não foi oxidada além do seu óxido (devido ao meio alcalino do alvejante) e de material orgânico ainda não hidrolisado.

Transfira o lodo para uma panela que possa ser descartada, usando água para a sua transferência. Coloque o equivalente a ca. 1 colher de sopa de soda cáustica, duas colheres de açúcar de mesa e ferva durante ca. 30 minutos. Tome cuidado com as projeções que possam ocorrer durante a fervura (caso isto ocorra, lave abundantemente a região atingida com água e faça uma compressa com vinagre ou suco de limão diluídos em água). Para evitar esses espirros coloque uma colher dentro do recipiente e mantenha-o parcialmente fechado durante a fervura. Coloque água para compensar as perdas por evaporação. Ao fim daquele tempo deve ocorrer aglomeração da prata como um material denso e fácil de isolar por decantação. Lave-o bem com água e seque-o entre papéis absorventes. A prata assim obtida é de pureza razoável e pode ser utilizada para diversas finalidades.

Se se desejar granular a prata o seguinte procedimento pode ser utilizado:

Misture a prata obtida com bórax (ou ácido bórico) e colo-

que-a em uma reentrância de pedaço de tijolo refratário, ou em um vaso de argila (do tipo usado em jardinagem) e funda-a usando maçarico alimentado com GLP e ar comprimido. O bórax forma uma escória sobrenadante retirando as impurezas da prata, e pode ser despejado em outro pedaço de tijolo. A prata após fundida se aglomera em um líquido brilhante e móvel e pode ser despejada em uma lata com água. Com isso ocorre a formação de grânulos brilhantes de prata.

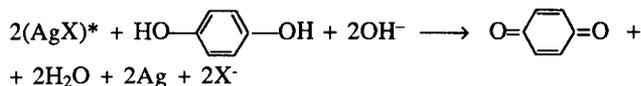
### III. INFORMAÇÕES ADICIONAIS

1) **Radiografias e negativos de filmes branco e preto**<sup>1</sup>: são fundamentalmente constituídos de uma base de plástico (celulóide, poliéster, etc) coberta por uma fina dispersão de haletos de prata (além de outros aditivos) em gelatina, formando a emulsão sensível à radiação. A exposição da emulsão à radiação provoca uma reação fotoquímica na superfície do cristal do haleto de prata, formando o que é chamado de **imagem latente**. O tempo de exposição, quase sempre muito curto, não produz sobre a placa efeito visível mas o processo de redução da prata se inicia com a exposição. A chapa impressionada é tratada com o **revelador**, uma solução alcalina contendo um redutor orgânico fraco (metol, pirogalol ou hidroquinona), que transforma a imagem latente em uma imagem de prata metálica visível, que permanece na base do filme. O restante da prata que continua sob a forma de haleto de prata é retirado pelo **fixador**, cujo constituinte principal, o tiosulfato de sódio (comercialmente conhecido como **hipo**), retira o haleto de prata pela sua ação complexante. Assim, os sais de prata não expostos e não revelados são dissolvidos pelo fixador e retirados da emulsão. A imagem, de prata metálica, permanece no filme, formando a área negra da chapa. As reações principais que ocorrem nas diferentes etapas podem ser assim formuladas:

a) Exposição à radiação (formação da imagem latente):



b) Revelação (supondo hidroquinona como redutor):



c) Fixação:



Pela descrição do processo conclui-se que a prata originalmente presente nos filmes se distribui entre o fixador e a chapa, e a sua relação depende principalmente da natureza do objeto fotografado. Numa radiografia de um pequeno osso, por exemplo, teremos pouca prata removida pela solução do fixador e grande parte na forma de prata dispersa na emulsão, na chapa. Estima-se em média, que 70% da prata inicial fica dissolvida no fixador e 30% permanece na forma de prata metálica, dispersa na gelatina. Assim, esses materiais são considerados verdadeiras minas de prata<sup>2</sup>.

A quantidade de prata presente na emulsão depende da finalidade da chapa. Em radiografias há preocupação quanto à exposição do paciente à radiação, daí a alta densidade de sais de prata nesses filmes, geralmente com recobrimento em ambas as faces da chapa. Estima-se, em média, que a prata potencialmente recuperável de negativos de filmes branco e preto é de cerca 0,5g/m<sup>2</sup> ao passo que esse número pode aumentar de um fator de 10 em radiografias processadas. Outra fonte importante de prata são as soluções de fixadores que podem conter de 2 a 8 g/l.

No processamento de fotografias coloridas a prata é retirada

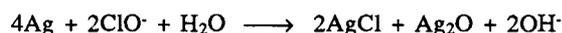
totalmente dos filmes pela solução do **branqueador-fixador**. Isto significa que não há prata nas sobras de materiais fotográficos a cores, mas apenas naquela solução usada no processamento.

Outras fontes de prata na indústria fotográfica são os filmes cinematográficos branco e preto, papéis fotográficos, fotocópias e placas de impressão offset, que podem fundamentalmente ser processados pelos métodos aplicáveis aos filmes de Raios-X.

2) **Soluções comerciais de hipoclorito**: usadas principalmente como alvejantes e desinfetantes, devem conter no mínimo 2,0% de "cloro disponível" (ou cloro ativo), que é definido como % em massa de cloro liberado quando se acidifica a solução (reação envolvida:  $\text{OCl}^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). São obtidas basicamente pela absorção de cloro gasoso por solução alcalina (hidróxido de sódio ou de cálcio). Têm composição até certo ponto variável (podem conter carbonato, silicato, sulfato e às vezes polifosfato de sódio) em função da finalidade a que se destina.

No lugar da solução de hipoclorito pode-se usar alvejantes em forma de pó ou grânulos, do tipo usado para tratamento de água de piscina (mistura de composição variada contendo hipoclorito de cálcio, cloreto de cálcio além de óxido e hidróxido de cálcio). Após preparo da solução deve-se esperar decantar o sólido e usar o líquido sobrenadante.

3) **Ação do hipoclorito sobre a emulsão fotográfica**: o material gelatinoso usado para a preparação da emulsão fotográfica é basicamente constituído de proteínas que sob a ação do meio alcalino da solução alvejante se hidrolisa fragmentando e liberando lentamente a prata nela dispersa. Assim, a prata pode ser atacada pelo hipoclorito, em uma reação que pode ser formulada como:



4) **Ação da sacarose em meio alcalino**: a lama sedimentada contendo ainda material orgânico não totalmente hidrolisado, prata dispersa ainda não oxidada e principalmente cloreto e óxido de prata, quando fervida com sacarose em meio alcalino leva à formação de prata metálica. Neste processo o material orgânico é totalmente hidrolisado pela ação combinada da alta temperatura com a alcalinidade do meio, liberando a prata. Esta, se estiver na forma de AgCl é transformada em seu óxido que por sua vez oxida a sacarose formando como produto final CO<sub>2</sub> com formação intermediária dos ácidos levulínico e fórmico<sup>3</sup>.

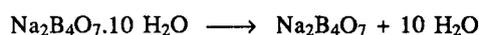
Outros produtos contendo sacarose, como o melado, o melado e a rapadura podem ser usados no lugar do açúcar de mesa. A dextrose, nome comercial da glicose, embora mais cara, também promove facilmente a redução da prata.

Em trabalhos realizados em escala maior, a fervura com sacarose em meio alcalino pode ser substituída pelo tratamento por via seca. Neste processo, a lama contendo o metal e ainda muita matéria orgânica, após secagem e moagem, é fundida misturando-se bórax e carbonato de sódio<sup>4</sup>. Além de envolver a evolução de muitos fumos indesejáveis, a prata, assim obtida necessita ser refinada mais de uma vez.

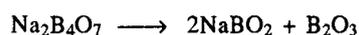
5) **Ação do bórax na refinação da prata**: o bórax, nome comercial do borato de sódio decaidratado, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, pode ser adquirido em farmácias e é bastante usado como antisséptico e em formulações anti-baratas. Com o aquecimento, ele perde água, espumando e inchando. Continuando-se o aquecimento ela forma um líquido bastante viscoso o qual solidifica como um vidro. Enquanto líquida ela pode ser espalhada sobre a superfície de argila onde se pretende fundir a prata impura. Com isso forma-se uma superfície vitrificada

que impede que a prata penetre na superfície porosa do tijolo refratário. A prata impura deve ser misturada também com o bórax e colocada no tijolo vitrificado e fundida em seguida, direcionando a chama do maçarico. Neste processo o bórax atua como um fluxo limpador<sup>5</sup> dissolvendo óxidos de impurezas metálicas (forma metaboratos) eventualmente presentes e formando uma escória sobrenadante que pode ser decantada para outro pedaço de tijolo. Com a continuação do aquecimento consegue-se fundir a prata, que pode ser despejada em um recipiente metálico com água, gerando grânulos, que se não se apresentarem brilhantes devem ser repurificados usando o mesmo processo. As reações envolvidas podem ser assim representadas<sup>6</sup>:

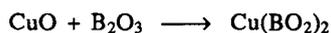
a) desidratação do bórax:



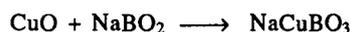
b) formação do vidro de bórax:



c) formação de escória de metaboratos, supondo CuO como impureza presente:



e provavelmente:



Obs.: o ácido bórico,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , pode substituir o bórax, pois por desidratação dá origem ao seu óxido.

Quando não se consegue prata brilhante com este tratamento pode-se usar fluxos de diferentes composições<sup>5</sup>.

Uma boa alternativa é misturar ao bórax, um pouco de carbonato de sódio e de nitrato de sódio, conhecidos respectivamente com os nomes de soda e salitre do Chile.

#### IV. CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS

O procedimento descrito produz em média 5g de prata granulada por  $\text{m}^2$  de radiografias processadas. Esta quantidade varia muito em função das chapas escolhidas (as escuras têm mais prata) e dos cuidados tomados nas diferentes etapas do processo.

O experimento descrito pode ser desenvolvido com diferentes graus de sofisticação em função dos objetivos e das condições de trabalho. Ele tem sido realizado por alunos do 2º grau em atividades tipo Feira de Ciências, usando-se os recursos caseiros descritos no procedimento. Tem sido também tema de mini-projetos desenvolvidos por alunos de Química Geral ao final da disciplina, ou em atividades extracurriculares. Nesses mini-projetos, diferentes métodos foram desenvolvi-

dos e comparados<sup>7</sup>, estendendo-se também o estudo para outros resíduos sólidos e líquidos da indústria fotográfica. Alguns alunos se entusiasmaram com a química envolvida no processamento fotográfico a ponto de prepararem todas as soluções necessárias para a obtenção dos seus filmes. Um outro aluno montou um aparelho para eletrorecuperação de prata de fixadores exaustos, chegando a fazer da recuperação desse metal um meio de vida. Vários outros alunos se sentiram suficientemente motivados para se engajarem em atividades de iniciação científico-tecnológica, quando então novos métodos foram introduzidos para o mesmo problema, além de estenderem o estudo para diferentes metais. O desenvolvimento do tema tem também suscitado interação com indústrias com problemas diversos na área de recuperação, permitindo aos alunos vivenciarem situações reais, quando parâmetros que normalmente não são considerados nas experiências acadêmicas passam a ter maior importância.

Cabe finalmente destacar o caráter interdisciplinar do experimento. Tópicos tradicionalmente não abordados em experiências de Química Geral como colóides, emulsões, polímeros, proteínas, carboidratos, reações fotoquímicas e formação de vidros estão envolvidos na compreensão das diferentes etapas da experiência; conceitos básicos importantes em qualquer curso introdutório como reações de precipitação, complexação e óxido-redução são os pontos fortes em que se apóia toda a química envolvida no processo descrito.

#### AGRADECIMENTOS

À Rocsana M. Denis e ao Silvio M. Zanata pela execução dos testes finais; a vários outros alunos que em diferentes ocasiões participaram dos mini-projetos sobre recuperação de metais; ao CNPq e à FINEP/PADCT pelo apoio financeiro.

#### REFERÊNCIAS E NOTAS

1. A descrição dada aqui é bastante simplificada. Mais detalhes podem ser encontrados em publicações especializadas sobre fotografias ou em enciclopédias tecnológicas, como as da Kirk-Othmer e da Ullmann.
2. Aman, J. K.; *X-Ray films are a silver mine*, American Machinist, novembro de 1980, pg. 122.
3. Alekseevskii, E. V.; Goldberg, M. B.; *J. Gen. Chem. (USSR)*, 1, 475 (1931); C.A. 26: 2386<sup>6</sup>.
4. Patente americana, 3.960.550, *Silver recovery process*. W. L. Dusenberry, 1 junho de 1976.
5. Ammen, C. W.; *Recovery and Refining of Precious Metals*, Van Nostrand, Nova York (1984), pgs. 49 e 271.
6. Vogel, A. I., *Química Analítica Qualitativa*, Ed. Mestre Jou, São Paulo, (1981), pg. 162.
7. Oliveira, D.; Uchimi, F. Y.; Bezerra, S. R. e Kuya, M. K.; *Métodos de Recuperação e Reciclagem de prata de rejeitos de laboratório*, Instituto de Química (publicação interna), (1983).

Publicação financiada pela FAPESP