



**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**Dissertação de Mestrado**

**RECUPERAÇÃO DA PRATA DE RESÍDUOS E MATERIAIS**  
**FOTOGRAFICOS**

**FÁBIO HENRIQUE DE SOUSA REIS**

**Orientador: Dr. Gilberto Luís Jardim Pinto da Silva**

**Lorena**  
**Dezembro -2004**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**RECUPERAÇÃO DA PRATA DE RESÍDUOS  
E MATERIAIS FOTOGRÁFICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Gilberto Luís J. Pinto da Silva (Presidente)

Prof. Dr. Rodnei Bertazolli

Prof. Dr. Alain Marie Robin

**Estudante:**

Fábio Henrique de Sousa Reis

Lorena – SP

2004

### **Ficha Catalográfica**

Elaborada pela Biblioteca Universitária - FAENQUIL

Reis, Fábio Henrique de Sousa  
R277r Recuperação da prata de resíduos e materiais fotográficos.  
/ Fábio Henrique de Sousa Reis. Lorena, 2004.

60f.: il.

Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química de  
Lorena. Departamento de Engenharia Química.

Orientador: Gilberto Luís Jardim Pinto da Silva

1. Recuperação de prata metálica. 2. Redução galvânica. 3.  
Cobre metálico. 4. Zinco metálico. 5. Efluentes fotográficos. I.  
Silva, Gilberto Luís Jardim Pinto da, orient. II. Título.

CDU: 628.477.6

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**RECUPERAÇÃO DA PRATA DE RESÍDUOS  
E MATERIAIS FOTOGRÁFICOS**

Prof. Dr. Gilberto Luís Jardim Pinto da Silva  
Presidente da Banca Examinadora

Lorena – SP  
2004



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que me ajudaram direta e indiretamente, especialmente para o término deste trabalho:

À Deus, em primeiro lugar, por estar sempre presente em minha vida dando-me paciência para desenvolver meu trabalho.

À meu pai, que por força maior não pode estar presente em mais esta vitória, mas que sempre me incentivou a ir em frente e jamais desistir por qualquer que fosse o obstáculo.

À minha mãe, por ser para mim fonte inspiradora de coragem e exemplo de que nunca devemos abaixar a cabeça, mas sim, sempre seguir em frente.

Aos meus irmãos, que estiveram sempre do meu lado, me apoiando nas horas difíceis.

Ao prof. Dr. Gilberto Luís Jardim Pinto da Silva que acreditou em mim, me apoiando durante todo o meu trabalho, e que graças a sua ajuda pude me desenvolver muito mais como pessoa.

À prof. Dr<sup>a</sup>. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva, por ter sido grande colaboradora no meu trabalho, me incentivando e me apoiando em todos os momentos.

Aos colegas de laboratório, pelo companheirismo e pelos bons momentos que passamos juntos.

Aos técnicos de Laboratório: Mariana, Mateus e Rosângela pelo pronto atendimento e companheirismo.

Às secretárias Fátima, Maria Helena e Evenilce pela colaboração e pelo carinho com que sempre me atenderam.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química, de um modo geral, pela ajuda e orientações prestadas.

E principalmente à minha esposa Lucimara, pois sem seu apoio e amor não teria conseguido vencer as dificuldades.

"Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo,  
qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim"

(Chico Xavier)



## Índice Geral

### **CAPÍTULO I**

1)	INTRODUÇÃO .....	1
1.1)	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA .....	1
1.2)	ELEMENTO PRATA .....	1
1.3)	USOS E CONSUMO DA PRATA .....	2
1.4)	O PRINCÍPIO DA FOTOGRAFIA .....	4
1.4.1)	FOTOGRAFIA PRETO E BRANCO .....	4
1.4.2)	OS FILMES COLORIDOS .....	5
1.5)	COMPOSIÇÃO DO FILME .....	6
	a) A Base Fotográfica .....	6
	b) A Emulsão Fotográfica .....	6
	c) A Camada Protetora.....	7
1.6)	PROCESSO FOTOGRÁFICO .....	7
1.6.1)	ETAPAS E COMPOSIÇÃO DOS BANHOS EMPREGADOS NO PROCESSO DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA .....	8
1.6.2)	COMPOSIÇÃO DO BANHO DE REVELAÇÃO .....	8
	a) Agente Revelador.....	8
	b) Agente Alcalinizante .....	9
	c) Agente Conservador .....	9
1.6.3)	COMPOSIÇÃO DO BANHO FIXADOR .....	9
	a) Solução Fixadora .....	9
	b) Ácido acético .....	9
1.6.4)	ETAPA DE LAVAGEM .....	10
1.6.5)	ETAPA DE SECAGEM.....	10
1.7)	PROCESSO DE REVELAÇÃO EM UM MINI LABORATORIO DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA.....	10
1.8)	FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA .....	11
1.8.1)	POTENCIAL PADRÃO DE ELETRODO .....	12

1.8.2)	PROCESSOS ELETROQUÍMICOS .....	13
1.8.3)	PROCESSOS GALVÂNICOS E ELETROLITICOS.....	14
1.9)	BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA RECUPERAÇÃO E REMOÇÃO DE MATERIAIS FOTOGRÁFICOS.....	15
1.10)	OBJETIVOS.....	17

## **CAPÍTULO II**

2)	PARTE EXPERIMENTAL .....	18
2.1)	MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
	a) Reagentes.....	18
	b) Soluções .....	18
	c) Instrumentação .....	19
2.2)	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA DE FILMES E DE NEGATIVOS DE RAIOS-X .....	19
2.2.1)	DETERMINAÇÃO DA PRATA POR TITULOMETRIA DE PRECIPITAÇÃO COM DETECÇÃO CONDUTIMÉTRICA .....	19
2.2.2)	DETERMINAÇÃO DE ÍONS TIOSSULFATO E HIDROGENOSSULFITO NOS EFLUENTES DE REVELAÇÃO DE FILMES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X .....	20
2.2.3)	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS RESÍDUOS DOS EFLUENTES DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA DO NEGATIVO E DE PAPEL FOTOGRÁFICO .....	21
2.2.4)	DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO, NÍQUEL, CHUMBO, COBRE .....	21
2.3)	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Ag (I) DURANTE O PROCESSO DE REDUÇÃO GALVÂNICA .....	22
2.4)	DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE TIOSSULFATO / HIDROGENOSSULFITO POR TITULAÇÃO IODOMÉTRICA DURANTE A REDUÇÃO GALVÂNICA DA PRATA.....	23

2.5)	PREPARAÇÃO DE SAIS DE PRATA A PARTIR DA DISSOLUÇÃO DA PRATA METÁLICA EM MEIO NÍTRICO .....	23
2.6)	REMOÇÃO DA PRATA DE SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE NITRATO DE PRATA POR REDUÇÃO GALVÂNICA .....	26
2.7)	REMOÇÃO DA PRATA DOS EFLUENTES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X UTILIZANDO ZINCO (FOLHAS ZINCADAS).....	26
2.8)	REMOÇÃO DA PRATA DOS EFLUENTES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X UTILIZANDO ZINCO (ÂNODOS DE PILHAS DESCARREGADAS) .....	27
2.9)	REMOÇÃO DA PRATA DOS EFLUENTES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X UTILIZANDO COBRE METÁLICO .....	28
2.10)	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS FILMES DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA.....	29

### **CAPÍTULO III**

3)	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
3.1)	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X .....	30
3.1.1)	RESULTADOS DA QUANTIFICAÇÃO DE PRATA DOS EFLUENTES DE FILME E DE RAIOS-X, UTILIZANDO TÉCNICA CONDUTIMÉTRICA .....	30
3.1.2)	RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE TIOSSULFATO/HIDROGENOSSULFITO POR TITULOMETRIA IODOMÉTRICA .....	36
3.1.3)	RESULTADOS DA QUANTIFICAÇÃO DE PRATA POR AAS CHAMA DOS EFLUENTES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X .....	37
3.2)	RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO, CHUMBO, COBRE E NÍQUEL POR AAS CHAMA .....	38
3.3)	RESULTADOS DAS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS .....	39

3.3.1)	ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DOS EFLUENTES DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA .....	39
3.3.2)	ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS NEGATIVOS DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICO E DE RAIOS-X .....	41
3.4)	ESTUDO DA EFICIÊNCIA DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO GALVÂNICA DA PRATA .....	43
3.4.1)	EM SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE $\text{AgNO}_3$ .....	43
3.4.2)	REMOÇÃO DA PRATA DOS EFLUENTES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X.....	46
3.4.2.1)	UTILIZANDO ZINCO METÁLICO (FOLHAS ZINCADAS) .. ....	47
3.4.2.2)	UTILIZANDO ZINCO METÁLICO (PILHAS SECAS DESCARREGADAS) .....	48
3.4.2.3)	UTILIZANDO COBRE METÁLICO (CANOS DE USO HIDRÁULICO).....	50
3.5)	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A REMOÇÃO DA PRATA POR REDUÇÃO GALVÂNICA .....	51
3.6)	PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS DE PRATA A PARTIR DA PRATA REMOVIDA DOS EFLUENTES OU DOS NEGATIVOS DE RAIOS-X ...	53

#### **CAPÍTULO IV**

4)	CONSIDERAÇÕES SOBRE A VIABILIDADE E POSSIBILIDADES DE RECUPERAR PRATA EM EFLUENTES FOTOGRÁFICOS .....	53
4.1)	RECUPERAÇÃO GALVÂNICA DA PRATA UTILIZANDO MATERIAL RECICLÁVEL .....	54

## **CAPÍTULO V**

5) CONCLUSÕES .....	56
---------------------	----

## **CAPÍTULO VI**

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	57
--	----

7) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58
------------------------------------	----

# ÍNDICE DAS FIGURAS

## CAPÍTULO I

<b>Figura 1.1:</b> (A) consumo mundial de Ag em 2002: (1) industrial, (2) fotográfico, (3) jóias e talheres, (4) outros; (B) Percentual de Ag usado na produção de: (1) radiografias, (2) demais setores da indústria fotográfica .....	2
<b>Figura 1.2:</b> Comparação do consumo de prata nos vários ramos de atividade: (A) Brasil, (B) EUA, dados de 2000.....	3
<b>Figura 1.3:</b> Comparação da produção e consumo mundial de prata .....	3
<b>Figura 1.4:</b> Composição do filme (A) e do papel fotográfico preto e branco (B)...	5
<b>Figura 1.5:</b> Esquema das camadas sucessivas de um filme colorido.....	6
<b>Figura 1.6:</b> Esquema das etapas de revelação de um filme fotográfico.....	8
<b>Figura 1.7:</b> Princípio de funcionamento de uma máquina revelação fotográfica.....	11

## CAPÍTULO II

<b>Figura 2.1:</b> Esquema empregado nas análises condutimétricas .....	20
<b>Figura 2.2:</b> Equipamento de TGA-50 utilizado nas análises térmicas dos Materiais fotográficos .....	21
<b>Figura 2.3:</b> Equipamento de Absorção atômica utilizado nas determinações ...	22
<b>Figura 2.4:</b> Esquema de preparação de sais de prata a partir de negativos de raios-X, por dissolução com $\text{HNO}_3$ .....	24
<b>Figura 2.5:</b> Produtos obtidos a partir dos negativos de raios-X: (A) tiocianato de prata; (B) cromato de prata, (C) iodeto de prata.....	25

<b>Figura 2.6:</b> (A) Seringa de polietileno com anéis de Zinco, durante a redução; (B) Procedimento de esgotamento da seringa; (C) Anéis de folhas zincadas utilizados nos experimentos de redução da prata das soluções .....	27
<b>Figura 2.7:</b> Esquema de uma pilha seca: A) ânodo de Zinco (utilizado nos experimentos); B) cátodo de Grafite; D) $MnO_2$ e amido.....	28

### **CAPÍTULO III**

<b>Figura 3.1:</b> Curva de titulação do efluente fotográfico com KSCN pelo método Da condutimetria.....	32
<b>Figura 3.2:</b> Curva de titulação do efluente Raios-X com KSCN pelo método Da condutimetria.....	33
<b>Figura 3.3:</b> Curva termogravimétrica do resíduo efluente fotográfico.....	38
<b>Figura 3.4:</b> Curva termogravimétrica do resíduo do efluente do papel Fotográfico .....	38
<b>Figura 3.5:</b> Curva termogravimétrica da película de raios-X com prata.....	40
<b>Figura 3.6:</b> Curva termogravimétrica da película de raios-X após a remoção da prata .....	40
<b>Figura 3.7:</b> Decaimento da quantidade de prata nas soluções utilizando Zn e Cu .....	43
<b>Figura 3.8:</b> Remoção de prata por redução com Cu metálico.....	44
<b>Figura 3.9:</b> Remoção de prata com zinco de folhas zincadas, para um tempo de reação de 30 minutos .....	46
<b>Figura 3.10:</b> Remoção de prata com zinco de pilhas secas descarregadas.....	47
<b>Figura 3.11:</b> Remoção de prata com anéis de cobre.....	48

## ÍNDICE DAS TABELAS

página

### CAPÍTULO I

<b>Tabela 1.1:</b> Alguns Potenciais padrão de Eletrodo .....	13
---	----

### CAPÍTULO II

<b>Tabela 2.1:</b> Condições experimentais utilizadas no processo de determinação dos metais .....	22
--	----

### CAPÍTULO III

<b>Tabela 3.1:</b> Resultados da titulação condutimétrica para efluente fotográfico.....	34
<b>Tabela 3.2:</b> Resultados da titulação condutimétrica para de efluente raios-X .....	35
<b>Tabela 3.3:</b> Resultados da titulação condutimétrica para solução de efluente fotográficos e revelação de raios-X .....	36
<b>Tabela 3.4:</b> Concentração de tiosulfato/hidrogenossulfito nos efluentes de filme fotográfico e de raios-X .....	36
<b>Tabela 3.5:</b> Condições experimentais e curvas de calibração utilizadas nas Determinações de prata nos efluentes de filmes fotográfico e Raios-X por AAS-Chama .....	37
<b>Tabela 3.6:</b> Tabela com os valores encontrados utilizando condutimetria e AAS-Chama, na determinação dos íons prata .....	37
<b>Tabela 3.7:</b> Condições experimentais e curvas de calibração utilizadas nas Determinações dos metais Ferro, Chumbo, Cobre e Níquel por AAS-Chama .....	38
<b>Tabela 3.8:</b> Concentrações dos metais nos efluentes de filme e de raios-X .	38
<b>Tabela 3.9:</b> Resultados obtidos pela análise termogravimetrica (TG), e	



da termogravimetria derivativa (DTG) .....	41
<b>Tabela 3.10:</b> Resultados da decomposição Térmica dos negativos de raios-X .	43
<b>Tabela 3.11:</b> Resultados da redução de prata com Zn metálico (área = 16 cm <sup>2</sup> ) .....	44
<b>Tabela 3.12:</b> Resultados da redução de prata com Cu metálico (área = 16 cm <sup>2</sup> ) .....	44
<b>Tabela 3.13:</b> Solução de AgNO <sub>3</sub> (C <sub>o</sub> = 10,79 g Ag/L) com Cu metálico .....	46
<b>Tabela 3.14:</b> Resultados da redução de Ag (I) com Zn metálico para um Tempo de 30 minutos, utilizando folhas zincadas .....	47
<b>Tabela 3.15:</b> Resultados da redução de Ag (I) com Zn metálico para um Tempo de 30 minutos, utilizando pilhas secas descarregadas (tamanho AA) .....	49
<b>Tabela 3.16:</b> Resultados das titulações para efluentes de filme e de raios-X...	50
<b>Tabela 3.17:</b> Resultados obtidos para a redução galvânica dos efluentes fotográficos com Cobre metálico .....	52
<b>Tabela 3.18:</b> Comparação entre o custo de preparação e o preço de venda (considerando um reagente P.A., cotado pela FLUKA em seu catálogo de 1996) .....	54

#### **CAPÍTULO IV**

<b>Tabela 4.1:</b> Numero de lojas fotográficas e de hospitais nas cidades localizadas no fundo do Vale do Paraíba .....	56
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS

TG	.....	Termogravimetria
DTG	.....	Termogravimetria Derivativa
AAS	.....	Espectroscopia de Absorção Atômica
rev	.....	revelador
fix	.....	fixador
transp	.....	transporte
$E^{\circ}$	.....	potencial padrão
$\Delta E^{\circ}$	.....	variação do potencial
% p/v	.....	porcentagem peso/volume
cond	.....	condutância
mS	.....	mili Siemens
ppm	.....	parte por milhão
X	.....	Cloreto, Brometo e Iodeto
P.A.	.....	para análise
aq.	.....	aquoso

# RECUPERAÇÃO DA PRATA DE RESÍDUOS E MATERIAIS FOTOGRAFÍCOS

Autor: FÁBIO HENRIQUE DE SOUSA REIS

Mestrado em Engenharia Química

Faculdade de Engenharia Química de Lorena

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Luís Jardim Pinto da Silva

Rod. Itajubá/Lorena, Km 74,5 Bairro Campinho CEP: 12600-000 – Lorena/SP

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Gilberto Luís J. Pinto da Silva (Presidente)

Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

Prof. Dr. Alain Marie Robin

## RESUMO

Muitas vezes, o reaproveitamento de materiais que seriam descartados como lixo ou entulho pode gerar ganhos significativos e, conseqüentemente, produtos e subprodutos com alto valor agregado. Dentre os problemas ambientais, podemos citar o descarte inadequado de metais pesados ao meio ambiente. O descarte desses resíduos já provocou sérios problemas, tanto ecológicos quanto à saúde humana. A prata é um metal precioso, largamente utilizado na indústria fotográfica de uma maneira geral, e a manipulação de seus resíduos deve ser feita de modo adequado para atender a legislação ambiental vigente, podendo, além disso recuperar um material de elevado valor. Neste trabalho, foi feita a caracterização dos efluentes de revelação de filmes coloridos e de raios-X obtidos em laboratórios da região. A quantificação dos íons prata presentes, bem como o percentual de tiosulfato/hidrogenossulfito, foram realizados respectivamente por titulometria de precipitação dos sais de prata e análise iodométrica. Foram realizados também estudos da decomposição térmica dos resíduos sólidos dos efluentes, obtidos após a evaporação, por análise termogravimétrica. Os efluentes de revelação foto-gráficos apresentaram uma concentração de prata de 8,7 e 24,2 g Ag.L<sup>-1</sup> respectivamente para filmes coloridos e raios-X. Os teores de tiosulfato + hidrogenossulfito encontrados foram de 51,02 e 55,66 g.L<sup>-1</sup> respectivamente para filmes coloridos e raios-X. A redução galvânica dos íons Ag (I) existentes nos efluentes de revelação, foi estudada empregando Cobre e Zinco metálico de folha zincada, Zinco metálico de ânodos de pilhas usadas. Os resultados de porcen-tagem de Ag (I) removida para o efluente de filme colorido foi de 99,66, 53,56 e 34,02 % respectivamente empregando Cu, Zn metálico de folhas zincadas e Zn metálico de pilhas. Já para os efluentes de raios-X, onde a concentração inicial de Ag é de 24,2 g.L<sup>-1</sup>, a remoção foi de 66,1, 70,59 e 84,09% respectivamente quando empregado Cu, Zn metálico de folhas zincadas e Zn metálico de pilhas. Conclui-se, que a remoção da prata utilizando metais como Cobre e Zinco metálicos, envolve uma metodologia simples e barata de recuperar o metal, sendo viável, do ponto de vista econômico.

## ABSTRACT

Sometimes the recovery of materials with would like to consider insuitables may to improve significative economic gains and , consequently result in products or by peroducts with higher agree value. Between the envoronment problems we may describe the inadequate discharge of some heavy metals to the environment. This discharged residuls in past have been produced serious problems to ecology and human heart. The silver is as precious metal, largely employed by photographic industries in a general manner, and their residulas manippulation may be made in a suitable manner in ord to atend the envoronmental laws , and in order to recover a material of higher economical value. This work describe the characterization of the revelation of colored films and \X-ray negatives, obtained in the photographic laboratories of our region. The quantification of the silver content present, and the of the thiosulfate+hydrogen sulfide were rea lized repectively by precipitation and redox titrations procedures using argentimetry and iodometry. Studies of thermal decomposition of the solid residuos of evaporated effluents were realized too using the thermogravimetric analysis. The photographic revelation effluents presents a silver (I) concentration removed between 8.7 and 24.2 g.L<sup>-1</sup>, respectively for colored films and X-ray. The percentual of thiosulfate+hydrogensulfide obtained were of 51.0 and 55.7 g.L<sup>-1</sup> , repectively for colored films and X-ray. The galvanic reduction of Ag(I) ions contained in both revelation effluents was studied employing Cu and metallic Zn of zincated sheet , metallic Zn of used batteries anodes.

The Ag(I) percentual results removed from the colored film was respectively of 99.7 , 53.6 and 34.0 % respectively using metallic copper, metallic zinc of zicated sheets and metallic zinc of batteries. For the Ag(I) X-ray effluents, where the initial Ag concentration is 24.2 g.L<sup>-1</sup> , the remotion was of 66.1 , 70.6 and 84.2 % respectively when Cu and metallic Zn of zincated sheets and metallic Zn batteries were used. May be concluded that the silver remotion using metals like copper and zinc , involve a simple and low cost methodology for recovery of this metal, making the process suitable of the economic view.

## **CAPÍTULO I**

### **1 ) INTRODUÇÃO**

#### **1.1 ) JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA**

O presente trabalho seguiu o princípio de recuperar e reutilizar materiais, que até o presente momento tem sido descartados no meio ambiente, para uma finalidade mais nobre. A prata foi recuperada das soluções fotográficas utilizando sucata de materiais, como o zinco metálico do anôdo de pilhas secas descarregadas e resíduo de cobre metálico não mais utilizado. Assim, além de estar recuperando a prata outros dois materiais estão sendo aplicados evitando seu descarte, que na maioria das vezes é realizado inadequadamente. Isto faz com que o processo de recuperação da prata das soluções fotográficas, possa tornar-se mais econômico do ponto de vista ambiental.

#### **1.2 ) ELEMENTO PRATA**

A prata é um metal de transição pertencente ao grupo IB da tabela periódica, é nobre, branco, brilhante, de dureza intermediária entre o cobre e o ouro, sendo que depois do ouro, é o mais dúctil dos metais. É o melhor metal condutor de calor e eletricidade, e ainda possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (J.D.LEE, 1996).

Quase todos os minerais de prata são encontrados junto com o enxofre. Estes minerais geralmente tem um brilho metálico e são semicondutores. Os maiores grupos minerais da prata são os óxidos, silicatos, fosfatos e carbonatos.

A prata nativa ocorre na forma de pepitas, e em algumas vezes em grandes blocos podendo ser encontrada em com ouro, que conter também cobre e outros metais.

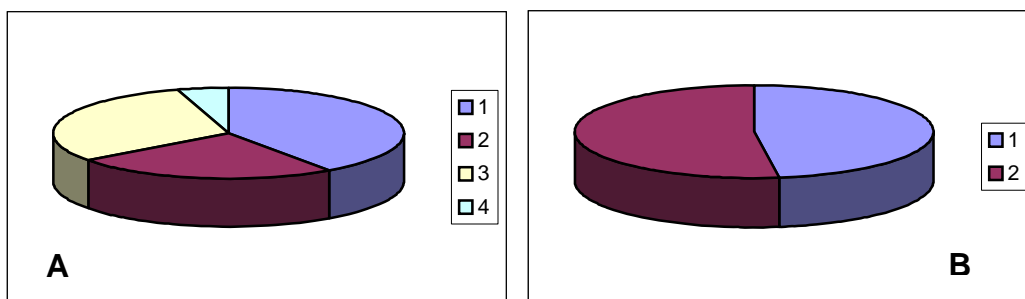
A argentita ( $Ag_2S$ ), é muito comum nos compostos de prata, fundidos com minérios sulfídricos ou com outros metais especialmente a galena  $PbS$ . A pirargirita, blenda de antimônio e prata  $Ag_3SbS_3$  é um importante mineral, que

ocorre na América Central. Podemos citar alguns exemplos de compostos de prata, como a Argentopirita ( $\text{AgFe}_3\text{S}_5$ ); a Argiropirita ( $\text{Ag}_2\text{Fe}_7\text{S}_{11}$ ); a Bromirita ( $\text{AgBr}$ ); a Embolita ( $\text{Ag}(\text{Br}, \text{Cl})$ ); a Iodita ( $\text{AgI}$ ), dentre outros (ULLMANN'S, 1993).

### 1.3) USOS E CONSUMO DA PRATA

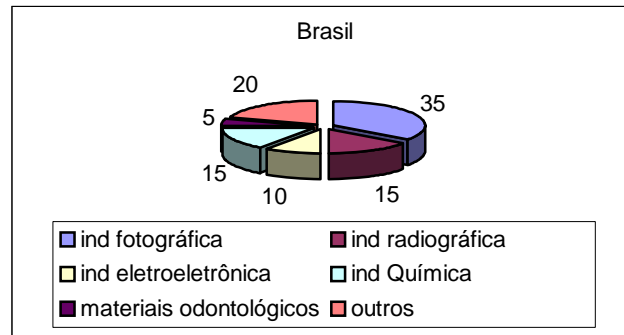
A prata é utilizada em várias aplicações como por exemplo na fotografia, em contatos elétricos, produtos eletrônicos, baterias, soldas, catalisadores, amálgamas dentárias, e em anti-sépticos (ULLMANN'S, 1993).

O consumo de prata está concentrado em três ramos principais; usos industriais e decorativos, fotografia e jóias e talheres. Juntas, estas três categorias, representam mais que 95 por cento de consumo de anual de prata. Em 2002, 10687 ton. foram usadas para aplicações industriais, enquanto que mais de 6406 ton. foram utilizadas pelo setor fotográfico; já o mercado de jóias e talheres consumiu 8093 ton. de prata respectivamente. A produção de radiografias consumiu 3062 ton. de prata em 2002 (WORLDWIDE ASSOCIATION OF SILVER MINERS, REFINERS, FABRICATORS & MANUFACTURES, 2003).

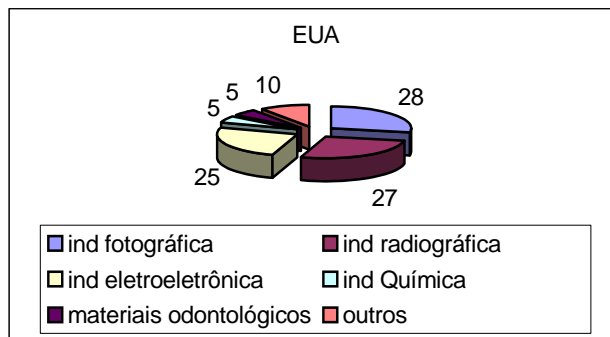


**Figura 1.1: (A)** Consumo mundial de Ag em 2002: (1) industrial, (2) fotográfico, (3) jóias e talheres e (4) outros. **(B)** Percentual de Ag usado na produção de: (1) radiografias e (2) demais setores da indústria fotográfica.

As Figuras 1.2 A e B, mostram que o setor de fotografia no Brasil tem um peso maior do que no mercado Americano, entretanto, somados os setores



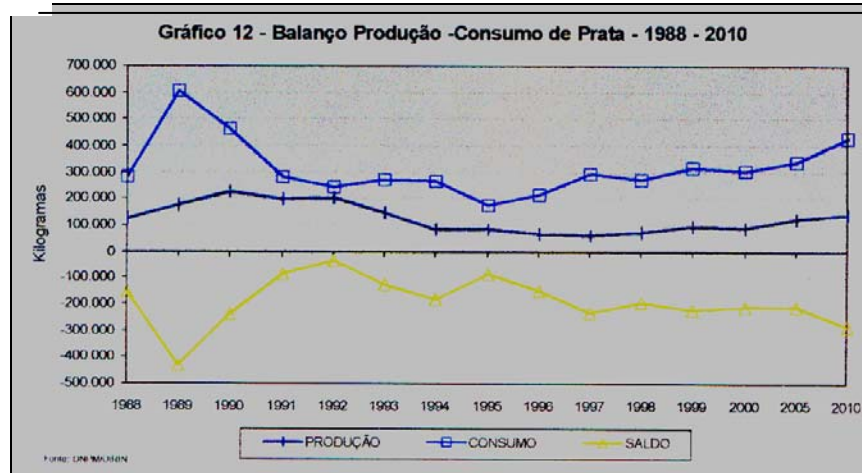
fotográfico e radiográfico representam respectivamente 50 e 55 %, valores significativos para ambos os países.



A

**Figura 1.2:** Comparação do consumo de prata nos vários ramos de atividade: A) Brasil; B) EUA, dados de 2000. (FITERMAN, 2001)

A figura 1.3 mostra que existe um saldo negativo a nível mundial entre a quantidade de prata produzida e aquela que é consumida no mundo. Isso mostra claramente que é importante recuperar e reutilizar esse metal precioso.



**Figura 1.3:** Comparação da produção e consumo mundial de prata.  
(FITERMAN, 2001)

#### **1.4 ) O PRINCÍPIO DA FOTOGRAFIA**

Quando Joseph Nicephore Niepce criou a primeira imagem fotográfica em 1813, ele não sabia que as imagens se formavam graças aos haletos de prata que estavam presentes no filme. O processo fotográfico está baseado no princípio da redução que a prata presente nos cristais de haletos de prata suspensos no filme sofrem quando expostos a luz, reduzindo a prata metálica.

A exposição, de pequenas quantidades de luz à película fotográfica, provoca uma alteração em sua estrutura cristalina originando uma imagem latente. Após processos químicos de revelação e fixação, obtém-se um negativo fotográfico, formando uma imagem visível com a geometria invertida. As áreas do filme que não foram expostas à luz, ficam brancas após o processo de revelação (que consiste na remoção dos íons Ag (I) na forma de um complexo com íons tiosulfato). As áreas restantes ficam com diferentes tonalidades de cinza, de acordo com a quantidade de exposição (MARTINS F.; 2003).

A Segunda fase do processo consiste na iluminação e na projeção do negativo no papel fotográfico, através de uma lente de ampliação. Após esta projeção os cristais da camada gelatinosa do papel fotográfico alteram-se estruturalmente formando outra imagem latente, da mesma forma que ocorre nos filmes fotográficos. Depois de outro processo de revelação e fixação similar, resultando na imagem do positivo. Esta imagem tem a geometria e a cor da cena original que foi fotografada.

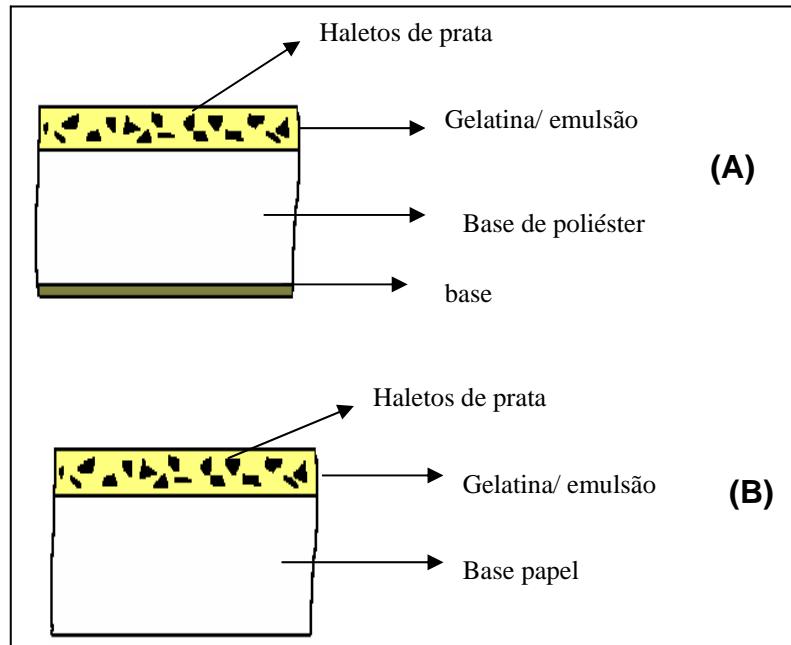
Em 1895, Conrad Roentgen descobriu a radiografia, que possuía o mesmo princípio da fotografia, revolucionando o diagnóstico médico, neste caso o próprio negativo é empregado nos diagnósticos (MARTINS F.; 2003).

##### **1.4.1 ) FOTOGRAFIA PRETO E BRANCO**

Uma película fotográfica preto e branco é composta por uma camada gelatinosa, de pequenos cristais de haletos de prata sensíveis à luz, que está



sobre uma base ou suporte, que geralmente é feita de poliéster. O papel fotográfico tem a mesma composição do filme embora o seu suporte seja de papel, conforme mostra a Figura 1.4:



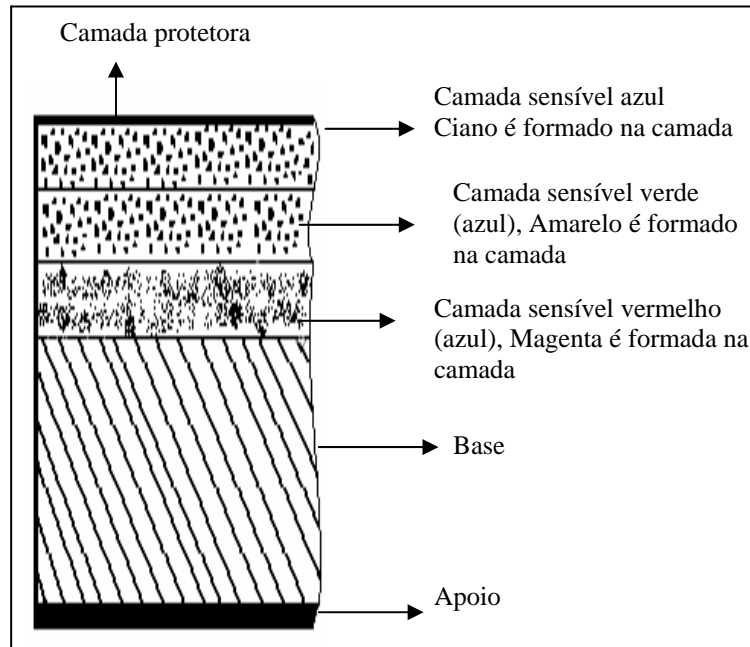
**Figura 1.4** Composição do filme (A) e do papel fotográfico preto e branco (B).  
(MARTINS F.; 2003).

### 1.4.2 ) OS FILMES COLORIDOS

A primeira fotografia colorida foi produzida em 1891, mas os princípios básicos da foto em cores, como a conhecemos hoje, devem-se a James C. Maxwell, que fotografou fitas coloridas através de filtros vermelho, verde e azul (MARTINS F.; 2003).

Os filmes coloridos são sensíveis às várias radiações da região do espectro visível. O filme é constituído por três emulsões (cores primárias), todas elas sensíveis ao azul e a mais uma das cores primárias. A camada superior é sensível ao azul, a intermediária à radiação verde e a inferior é sensível à radiação vermelha. Como as camadas intermediária e inferior também são sensíveis ao azul é necessária a existência de um filtro amarelo, absorvente da

cor azul, de modo que apenas a luz verde e vermelha atinjam essas camadas inferiores conforme mostrado na Figura 1.5.



**Figura 1.5:** Esquema das camadas sucessivas de um filme colorido. (MARTINS F.; 2003).

## 1.5 ) COMPOSIÇÃO DO FILME

### a) A Base Fotográfica

A base é a parte mais grossa do filme fotográfico. Entretanto, hoje ela pode ser feita de uma ampla variedade de materiais que variam do papel ao alumínio. Películas de uso fotográfico são de plástico (poliéster) ou base de papel. O poliéster é uma base particularmente apropriada para a película porque é estável à variação de temperatura; e quando esta é elevada não ocorrem modificações em seu tamanho (MARTINS F.; 2003).

## **b) A Emulsão Fotográfica**

É a parte da película onde é gravada a imagem, ou seja, a cena fotografada. A emulsão é composta de materiais sensíveis à luz, sendo também conhecidas como gelatina.

As emulsões de filmes preto e branco consistem de cristais de prata suspensos em uma camada de gelatina (MARTINS F.; 2003).

Nos dois processos (preto e branco e colorido) a luz produz a redução da prata formando o que chamam de imagem latente. Esta imagem latente quando o filme é processado por substâncias químicas no chamado fomentador (produz a lixiviação da imagem). Também durante o processamento os cristais de sal de prata são dissolvidos por um banho de fixador, o resultado é uma imagem negativa

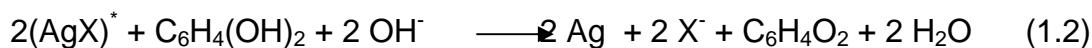
## **c) A Camada Protetora**

É uma película que protege a emulsão do contato com as mãos. Sempre há uma substância oleosa em nossa pele que, se transferir à emulsão, iria efetivamente arruinar o filme. Também protege a emulsão de arranhões secundários e abrasões (MARTINS F.; 2003).

## **1.6) PROCESSO FOTOGRÁFICO**

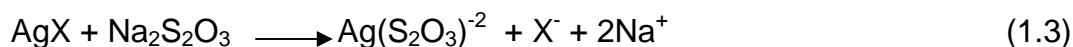
Os sais de prata estão suspensos e inertes em uma gelatina. Após à exposição à luz, ocorre a formação de partículas de prata metálica a partir dos haletos sensibilizados pela radiação luminosa (reação 1.1), formando uma “imagem latente”. Essa imagem latente dá origem a imagem real quando realizado o processo de revelação.

Quando o filme sensibilizado é submetido a ação química reveladora (agente redutor, hidroquinona), esta reage com os cristais de prata que foram sensibilizados pela ação da luz, reduzindo e transformando-os em minúsculos grãos de prata metálica, e intensificando a imagem latente (reação 1.2).



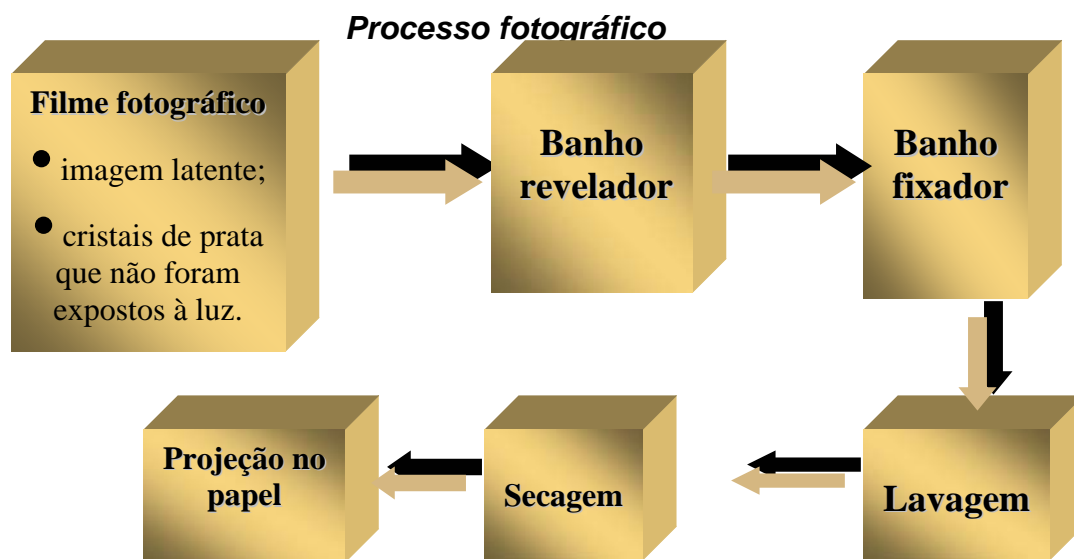
Contudo, os sais de prata não foto-ativados ainda permanecem na emulsão, necessitando ser removidos, caso contrário serão novamente sensibilizados pela luz, comprometendo a permanência da imagem. Este processo é denominado fixação. O fixador é geralmente composto de tiosulfato de sódio ou de amônio (PINTO, J. LEMOS, 2003).

O banho fixador dissolve os sais não reduzidos pelo revelador, tornando o filme transparente. A solução fixadora forma um composto solúvel com os cristais de haletos de prata não revelados, segundo a reação seguinte:



### 1.6.1 ) ETAPAS E COMPOSIÇÃO DOS BANHOS EMPREGADOS NO PROCESSO DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA

O diagrama indicado na Figura 1.6, resume as etapas do processo de revelação de um filme fotográfico. Após a obtenção das imagens ampliadas nos papéis fotográficos, também fotossensíveis, ocorre um processo semelhante ao de revelação.



**Figura 1.6:** Esquema das etapas de revelação de um filme fotográfico.

## 1.6.2 ) COMPOSIÇÃO DO BANHO DE REVELAÇÃO

### a) Agente Revelador

Sua função é de reduzir quimicamente a prata presente no sal de prata exposto a radiação, formando imagem latente. O mais utilizado nas fórmulas tradicionais é a hidroquinona, conforme descrito na reação 1.2.

### b) Agente Alcalinizante

É necessário a presença de uma agente alcalinizante durante o processo de revelação, cuja função é de expandir a emulsão (gelatina), para acelerar o processo de oxido redução. Cada base selecionada, conforme seu grau de alcalinidade produz maior ou menor grau de atividade da solução reveladora. O alcali normalmente utilizado é o carbonato de sódio (PINTO, J. LEMOS, 2003).

### c) Agente Conservador

O agente conservador utilizado é o bissulfito de sódio, que tem a função de reagir com o oxigênio do ar e da água da solução reveladora, evitando que ocorra decomposição do agente revelador (hidroquinona), que comprometeria a eficiência do processo de revelação.

### **1.6.3 ) COMPOSIÇÃO DO BANHO FIXADOR**

#### **a) Solução Fixadora**

O principal agente fixador utilizado é o tiosulfato de sódio que tem a função de dissolver os haletos de prata não reduzidos pela solução reveladora, existente na emulsão com gelatina (reação 1.3). A medida que ocorre essa dissolução, o negativo torna-se transparente e perde sua turvação leitosa. O papel, por sua vez, vai perdendo sua tonalidade amarelada, ficando cada vez mais branco. (PINTO, J. LEMOS, 2003).

#### **b) Ácido acético**

A presença do ácido acético na solução fixadora, é necessária para neutralizar traços de alcali que tenha permanecido na emulsão do filme após a sua passagem pelo banho revelador, já mencionado anteriormente no item 1.6.2.

### **1.6.4 ) ETAPA DE LAVAGEM**

Uma lavagem eficiente, mergulhando o filme em água, eliminará os resíduos dos produtos químicos existentes banhos empregados nas etapas de revelação e fixação, evitando a possível oxidação e deterioração do negativo fotográfico. A água tem de ser pura, tanto de sedimentos como de substâncias em suspensão, tais como sais de cálcio, magnésio, cloreto, cobre ou ferro (que dão dureza à água) (PINTO, J. LEMOS, 2003).

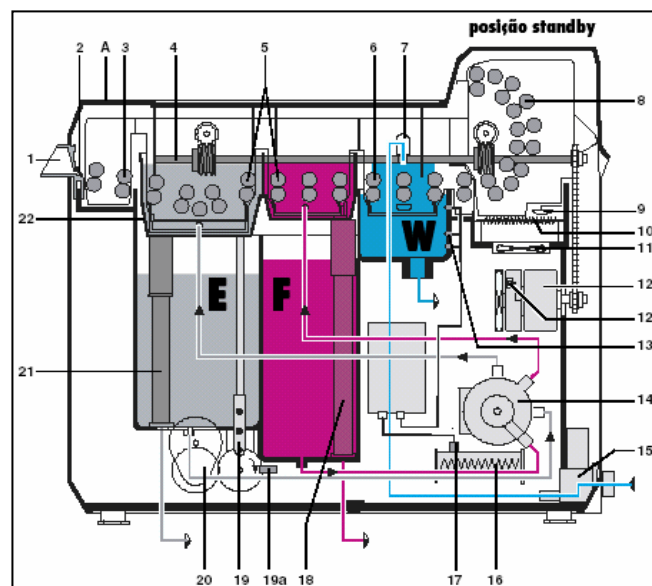
### **1.6.5 ) ETAPA DE SECAGEM**

A etapa secagem é necessária pois existe um excesso de umidade devido as etapas anteriores no processo de revelação, que pode ser eliminada por um processo de evaporação controlado.

Para evitar defeitos na emulsão, tal como a fusão da gelatina, deformações no suporte, alterações das dimensões do filme, é conveniente que a evaporação do excesso de umidade, seja efetuada numa temperatura variando entre 25 e 40°C e condições de umidade relativa de 40 a 50% (PINTO, J. LEMOS, 2003).

## 1.7 ) PROCESSO DE REVELAÇÃO EM UM MINI LABORATORIO DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA

O processo de revelação fotográfica é realizado, atualmente, de maneira praticamente automatizada, em mini laboratórios de revelação, que são na verdade pequenas máquinas utilizadas para agilizar e otimizar o processo de revelação das películas fotográficas. A Figura 1.7, mostra o princípio de funcionamento de uma máquina de revelação de películas fotográficas.

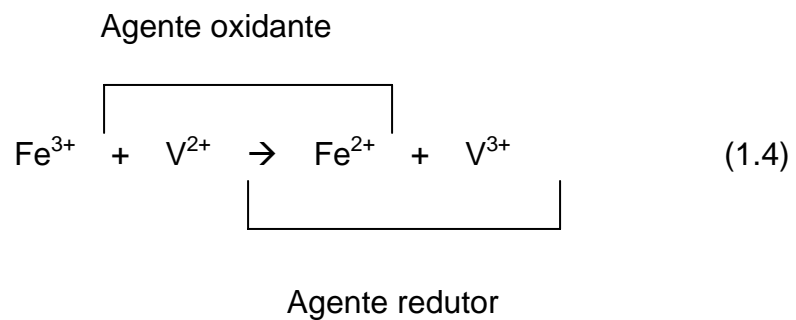


**Figura 1.7:** Princípio de funcionamento de uma máquina revelação fotográfica.

**Legenda:** 1-Entrada da película; 2- Tampa de arranque; 3- Pacote de rolos Entrada da película; 4- Eixo de acionamento; 5- Pacote de rolos rev / fix (E/F); 6- Pacote de rolos Água; 7- Admissão de água; 8- Pacote de rolos Secador; 9- Interruptor de Seg. “Secador”; 10- Aquecimento do secador; 11- Ventilador; 12- Motor de acionamento; 12a- Sensor de rotações; 13- Sensores do nível da “Água”; 14- Bomba de circulação (para E e F); 15- Válvula da água; 16- Aquecedor contínuo; 17- Sensor PTC; 18- Tubo de transp. F bujão de descarga; 19- Barra de elevação; 19a- Barreira luminosa Tina de elevação; 20- Motor de elevação; 21- Tubo de transp E com bujão de descarga; 22- Tina elevatória; E- Banho de revelação; F- Banho de fixação; W - Banho de água; A - Tecla de rede no ecrã; (DÜRR DENTAL, 2003).

## 1.8 ) FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA

Uma reação de oxido-redução, envolve a transferência de elétrons de uma espécie que sofre oxidação para uma outra que é reduzida. (HARRIS, D.C., 1999). De uma maneira geral, todo processo de oxido-redução pode ser representado por uma cela ou célula eletroquímica envolvendo a transferência de elétrons entre as espécies oxidada e reduzida, conforme exemplificado na reação (1.4).





### 1.8.1 ) POTENCIAL PADRÃO DE ELETRODO

A tendência das substâncias em se reduzirem ou oxidarem varia bastante e é medida pelo valor do Potencial Padrão de Eletrodo,  $E^\circ$  (BACCAN, N., 1979).

O Potencial Padrão de Eletrodo mede a maior ou menor tendência das espécies químicas sofrerem redução ou oxidação.

Os potenciais padrão de eletrodos das diversas semi-reações podem ser calculados medindo experimentalmente os valores das espécies envolvidas em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Estas medidas, são realizadas a temperatura de 298 °K e concentração dos solutos de 1 M.

Por convenção, o valor de potencial associado ao eletrodo de hidrogênio é de 0,00 volts. Os valores foram tabelados escrevendo-se as semi-reações no sentido de redução. Dessa forma algumas espécies tem valores positivos, enquanto outras, negativos. O que indica uma maior ou menor facilidade de redução. A Tabela 1.1, mostra alguns potenciais padrão de eletrodo para alguns metais estudados nesse trabalho.

**Tabela 1.1:** Alguns Potenciais padrão de Eletrodo.

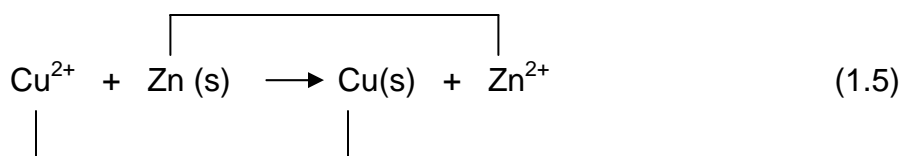
Semi reação	$E^\circ$ (V)
$\text{Ag}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Ag}$	0,799
$\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Cu}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Cu}$	0,521
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu}$	0,337
$\text{Cu}^{2+} + e^- \leftrightarrow \text{Cu}^+$	0,153
$2 \text{H}^+ + 2 e^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0,000
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,763

### 1.8.2 ) PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

Os processos de oxido-redução podem ser representados por células eletroquímicas, que envolvem semi reações de oxidação e ou redução. Estes processos podem ser chamados de galvânicos ou eletrolíticos.

Seja, por exemplo, a reação de redução dos íons cobre, ( $\text{Cu}^{+2}$ ) por Zinco metálico dada pela equação química seguinte:

Oxidação



Redução

A reação descrita pode ser obtida a partir da combinação de duas semi-reações envolvendo as espécies  $\text{Zn}/\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Cu}/\text{Cu}^{+2}$ .



$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ} \text{ redução} - E^{\circ} \text{ oxidação} = 0,337\text{V} - (-0,763 \text{ V}) = 1,100 \text{ V} \quad (1.6)$$

portanto, a reação será espontânea pois  $\Delta E^{\circ}$  será positivo.

Se considerássemos a reação inversa, teríamos o zinco sendo reduzido e o cobre sofrendo oxidação, portanto,  $\Delta E^{\circ}$  seria nesse caso dado por :

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ} \text{ redução} - E^{\circ} \text{ oxidação} = -0,763 \text{ V} - (0,337\text{V}) = -1,100 \text{ V} \quad (1.7)$$

portanto, a reação não será espontânea pois  $\Delta E^{\circ}$  será negativo.

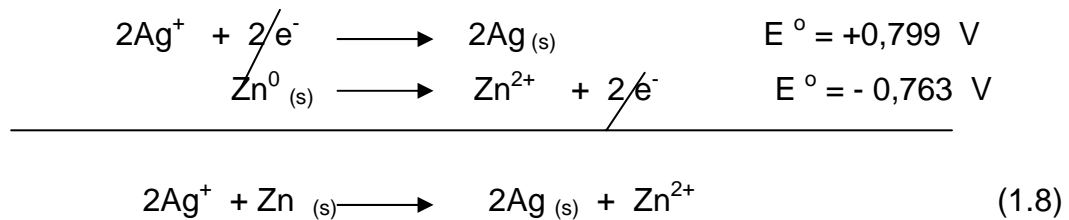
### 1.8.3 ) PROCESSOS GALVÂNICOS E ELETROLÍTICOS

O funcionamento espontâneo de uma célula eletroquímica, corresponde à transformação da energia obtida numa reação química em movimento de elétrons, isto é, em energia elétrica. Este tipo de célula é chamada de célula galvânica (BRETT, A.M.O., 1996).

Fornecendo energia elétrica de uma fonte de voltagem externa, aplicando um potencial, fornecemos elétrons de energia correspondente, permitindo que a direção das reações de eletrodo seja alterada, assim podemos converter energia elétrica em energia química, temos então, uma célula eletrolítica, que é usada em eletrólise de salmoura, na extração e purificação de metais, etc.

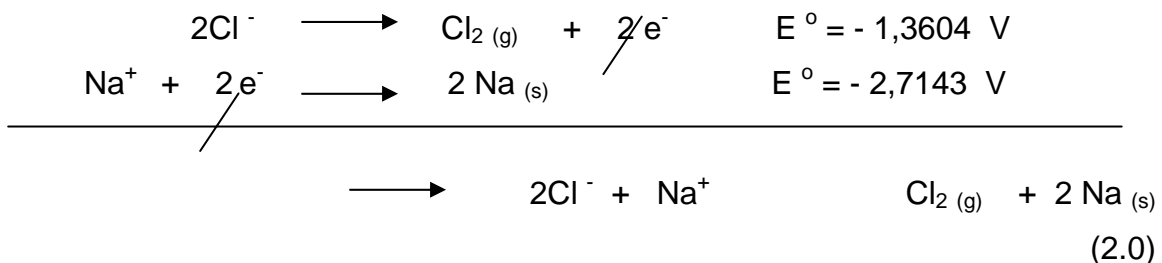
No ânodo de uma célula galvânica, como a oxidação é espontânea, há um excesso de elétrons no eletrodo. Por outro lado, numa célula eletrolítica onde a reação não ocorre espontaneamente, sendo estimulada por uma fonte externa, há uma deficiência de elétrons, portanto uma carga positiva (BRETT, A.M.O., 1996).

Como exemplo de um processo galvânico, podemos citar a reação da prata com o zinco:



$$\Delta E^\circ = E^\circ \text{ redução} - E^\circ \text{ oxidação} \quad \Delta E^\circ = 1,562 \text{ V} \quad (1.9)$$

Um exemplo de processo eletrolítico é a eletrólise de uma salmoura. Neste caso, podemos obter Cl<sub>2</sub> (g) e sódio metálico.



$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{red}} - E^\circ_{\text{oxi}} \rightarrow \Delta E^\circ = -1,3539 \text{ V} \quad (2.1)$$

## **1.9 ) BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA RECUPERAÇÃO E REMOÇÃO DE PRATA DE MATERIAIS FOTOGRÁFICOS**

A etapa de redução da prata pode ser feita por processos químicos ou biológicos, e a separação da mesma pode ser por processos mecânicos. A seguir, são descritos alguns trabalhos da literatura sobre a recuperação da prata em películas de raios-X e efluentes fotográficos.

SYED e colaboradores (2002), estudaram a remoção da prata juntamente com os componentes presentes no substrato dos filmes poliméricos usados em negativos fotográficos. Utilizaram uma solução de ácido oxálico (1% p/v), aquecida a aproximadamente 97 °C, onde os filmes cortados eram agitados por um tempo de 30 minutos. A solução contendo o precipitado foi filtrada, e este aquecido até o ponto de fusão da prata, sendo esta separada do restante do rejeito.

Outros agentes químicos, que podem ser utilizados são: cloreto férrico em meio ácido, com ligeiro aquecimento MESSERSCHMIDT, H.; (1988), solução de hidróxido de sódio aquosa PARMAN e colaboradores (1988), ou etanólica HOCHBERGER. J.;(1989). Esses processos são, em geral, patenteados e envolvem etapas de purificação como, a redução da prata e sua purificação por fusão alcalina ou redução eletroquímica.

MORENO GARCIA (1986), estudou a remoção da prata de películas radiográficas, empregando soluções de cianeto de sódio na presença de um agente oxidante forte como o peróxido de hidrogênio, levando a formação de complexos de Ag (I) com o cianeto. O processo era realizado à temperatura ambiente, e sugerido para remoção da prata, em escala industrial. A reação é bastante lenta e, como envolve uso de cianeto, deve ser trabalhada com muito cuidado. A prata foi posteriormente purificada por redução eletrolítica das soluções de complexo cianeto-prata. A solução de cianeto remanescente pode ser reutilizada no processo. Por razões de segurança, é necessário trabalhar em meio alcalino, e eliminar cuidadosamente traços dos íons CN<sup>-</sup> livres das soluções residuais antes de seu descarte ao meio ambiente.

HOCHBERG (1989), estudou a recuperação da prata de filmes fotográficos utilizando uma solução de soda caustica em elevadas temperaturas. Uma solução de hidróxido de sódio a 7%, e temperatura de tratamento entre 60-93 °C, foi utilizada. Os filmes fotográficos foram aquecidos em um banho de hidróxido de sódio com agitação constante, após serem cortados em pequenos pedaços variando de 2 a 30 milímetros. Um período de tratamento de 15-45 minutos foi utilizado. O tempo utilizado é suficiente para reduzir os haletos de prata presentes na emulsão fotográfica a prata metálica, sendo filtrada e removida posteriormente.

BUSER (1986), também estudou a recuperação da prata, cortados os filmes em pequenos pedaços, que foram posteriormente aquecidos, numa solução alcalina, sob agitação constante. A temperatura utilizada foi de aproximadamente 90 °C, deixando os íons Ag (I) em solução, para posterior recuperação. Nesse caso, observa-se também que o polímero pode ser reciclado.

NURI NAKIBOGLU (2003), estudou a remoção da prata de filmes de raios-X, após a lavagem dos filmes de raios-X com água destilada e limpeza com um algodão impregnado com etanol. As peças, cortadas num tamanho de 4 x 4 cm<sup>2</sup> foram depois secadas por 30 minutos a 40°C. Após, os filmes foram pesados e colocados num béquer contendo 80 mL de solução de hidróxido de sódio a uma temperatura de 70 a 80 °C até a completa remoção da gelatina contendo prata. A solução resultante contendo a prata metálica coloidal, foi facilmente decantada e o resíduo após lavado com água, pesado. A pureza da prata recuperada foi determinada, quantificando a prata pelo método potenciométrico, utilizando um eletrodo padrão de NaCl.

HOCEVAR (2002), em seus estudos do impacto ambiental gerado por efluentes fotográficos, gráficos e radiológicos, verificou que existem várias substâncias que se encontram nas soluções de revelação, que podem ser prejudiciais ao meio ambiente. Estudou-se também a recuperação da prata por troca metálica, no qual um metal de potencial de oxidação maior do que a prata possibilita que esta seja reduzida a sua forma metálica. Ele sugere que para a

melhor remoção da prata, seja utilizado um processo de eletrólise, que é eficaz na remoção de pequenas quantidades de prata existentes nos efluentes.

A KODAK (1998) também tem metodologias para recuperação da prata em suas fábricas, e desenvolveu cartuchos descartáveis contendo em seu interior ferro metálico. Quando a solução fotográfica passa de uma maneira controlada para permitir que o complexo de prata na solução possa reagir com o ferro. A prata é, então, reduzida a prata metálica, que precipita no interior do cartucho, sendo retida, enquanto o ferro que é oxidado formando íons  $Fe^{+3}$  que passam para a solução. A maior parte das soluções contendo prata pode ser tratada por estes cartuchos. Porém, as soluções branqueadoras preto e branco, os fixadores que contém ferrocianeto, solução de EDTA e ferro amoniacal, e fixadores com pH elevados são exceções.

#### **1.10 ) OBJETIVOS**

O trabalho tem como objetivo principal, o estudo das condições de separação e recuperação da prata metálica contida em efluentes de revelação de filmes e radiografias por redução galvânica, A remoção da prata de materiais radiográficos (negativos preto e branco), empregando-se algumas soluções alternativas para oxidação e solubilização da prata e sua utilização para o preparo de sais do metal purificado, com maior valor agregado.

"Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo,  
qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim"

(Chico Xavier)

## ÍNDICE GERAL

### CAPÍTULO I

1)	INTRODUÇÃO .....	1
1.1)	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA .....	1
1.2)	ELEMENTO PRATA .....	1
1.3)	USOS E CONSUMO DA PRATA .....	2
1.4)	O PRINCÍPIO DA FOTOGRAFIA .....	4
1.4.1)	FOTOGRAFIA PRETO E BRANCO .....	4
1.4.2)	OS FILMES COLORIDOS .....	5
1.5)	COMPOSIÇÃO DO FILME .....	6
	a) A Base Fotográfica .....	6
	b) A Emulsão Fotográfica .....	6
	c) A Camada Protetora.....	7
1.6)	PROCESSO FOTOGRÁFICO .....	7
1.6.1)	ETAPAS E COMPOSIÇÃO DOS BANHOS EMPREGADOS NO PROCESSO DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA .....	8
1.6.2)	COMPOSIÇÃO DO BANHO DE REVELAÇÃO .....	8
	a) Agente Revelador.....	8
	b) Agente Alcalinizante .....	9
	c) Agente Conservador .....	
	9	
1.6.3)	COMPOSIÇÃO DO BANHO FIXADOR .....	9
	a) Solução Fixadora .....	9
	b) Ácido acético .....	9
1.6.4)	ETAPA DE LAVAGEM .....	10
1.6.5)	ETAPA DE SECAGEM.....	10
1.7)	PROCESSO DE REVELAÇÃO EM UM MINI LABORATORIO DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA.....	10
1..8)	FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA .....	11
1.8.1)	POTENCIAL PADRÃO DE ELETRODO .....	12



1.8.2)	PROCESSOS ELETROQUÍMICOS .....	13
1.8.3)	PROCESSOS GALVÂNICOS E ELETROLITICOS.....	14
1.9)	BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA RECUPERAÇÃO E REMOÇÃO DE MATERIAIS FOTOGRÁFICOS.....	15
1.10)	OBJETIVOS.....	17

## **CAPÍTULO II**

2)	PARTE EXPERIMENTAL .....	18
2.1)	MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
	a) Reagentes.....	18
	b) Soluções .....	18
	c) Instrumentação .....	19
2.2)	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA DE FILMES E DE NEGATIVOS DE RAIOS-X .....	19
2.2.1)	DETERMINAÇÃO DA PRATA POR TITULOMETRIA DE PRECIPITAÇÃO COM DETECÇÃO CONDUTIMÉTRICA .....	19
2.2.2)	DETERMINAÇÃO DE ÍONS TIOSSULFATO E HIDROGENOSSULFITO NOS EFLUENTES DE REVELAÇÃO DE FILMES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X .....	20
2.2.3)	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS RESÍDUOS DOS EFLUENTES DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA DO NEGATIVO E DE PAPEL FOTOGRÁFICO .....	21
2.2.4)	DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO, NÍQUEL, CHUMBO, COBRE .....	21
2.3)	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Ag (I) DURANTE O PROCESSO DE REDUÇÃO GALVÂNICA .....	22
2.4)	DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE TIOSSULFATO / HIDROGENOSSULFITO POR TITULAÇÃO IODOMÉTRICA DURANTE A REDUÇÃO GALVÂNICA DA PRATA.....	23

2.5)	PREPARAÇÃO DE SAIS DE PRATA A PARTIR DA DISSOLUÇÃO DA PRATA METÁLICA EM MEIO NÍTRICO .....	23
2.6)	REMOÇÃO DA PRATA DE SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE NITRATO DE PRATA POR REDUÇÃO GALVÂNICA .....	26
2.7)	REMOÇÃO DA PRATA DOS EFLUENTES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X UTILIZANDO ZINCO (FOLHAS ZINCADAS).....	26
2.8)	REMOÇÃO DA PRATA DOS EFLUENTES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X UTILIZANDO ZINCO (ÂNODOS DE PILHAS DESCARREGADAS) .....	27
2.9)	REMOÇÃO DA PRATA DOS EFLUENTES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X UTILIZANDO COBRE METÁLICO .....	28
2.10)	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS FILMES DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA.....	29

### **CAPÍTULO III**

3)	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
3.1)	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X .....	30
3.1.1)	RESULTADOS DA QUANTIFICAÇÃO DE PRATA DOS EFLUENTES DE FILME E DE RAIOS-X, UTILIZANDO TÉCNICA CONDUTIMÉTRICA .....	30
3.1.2)	RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE TIOSSULFATO/HIDROGENOSSULFITO POR TITULOMETRIA IODOMÉTRICA .....	36
3.1.3)	RESULTADOS DA QUANTIFICAÇÃO DE PRATA POR AAS CHAMA DOS EFLUENTES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X .....	37
3.2)	RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO, CHUMBO, COBRE E NÍQUEL POR AAS CHAMA .....	38
3.3)	RESULTADOS DAS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS .....	39

3.3.1)	ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DOS EFLUENTES DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA .....	39
3.3.2)	ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS NEGATIVOS DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICO E DE RAIOS-X .....	41
3.4)	ESTUDO DA EFICIÊNCIA DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO GALVÂNICA DA PRATA .....	43
3.4.1)	EM SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE $\text{AgNO}_3$ .....	43
3.4.2)	REMOÇÃO DA PRATA DOS EFLUENTES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X.....	46
3.4.2.1)	UTILIZANDO ZINCO METÁLICO (FOLHAS ZINCADAS) .. ....	47
3.4.2.2)	UTILIZANDO ZINCO METÁLICO (PILHAS SECAS DESCARREGADAS) .....	48
3.4.2.3)	UTILIZANDO COBRE METÁLICO (CANOS DE USO HIDRÁULICO).....	50
3.5)	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A REMOÇÃO DA PRATA POR REDUÇÃO GALVÂNICA .....	51
3.6)	PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS DE PRATA A PARTIR DA PRATA REMOVIDA DOS EFLUENTES OU DOS NEGATIVOS DE RAIOS-X ...	53

#### **CAPÍTULO IV**

4)	CONSIDERAÇÕES SOBRE A VIABILIDADE E POSSIBILIDADES DE RECUPERAR PRATA EM EFLUENTES FOTOGRÁFICOS .....	53
4.1)	RECUPERAÇÃO GALVÂNICA DA PRATA UTILIZANDO MATERIAL RECICLÁVEL .....	54

**CAPÍTULO V**

5) CONCLUSÕES ..... 56

**CAPÍTULO VI**

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ..... 57

7) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 58

## ÍNDICE DAS FIGURAS

### CAPÍTULO I

<b>Figura 1.1:</b> (A) consumo mundial de Ag em 2002: (1) industrial, (2) fotográfico, (3) jóias e talheres, (4) outros; (B) Percentual de Ag usado na produção de: (1) radiografias, (2) demais setores da indústria fotográfica .....	2
<b>Figura 1.2:</b> Comparação do consumo de prata nos vários ramos de atividade: (A) Brasil, (B) EUA, dados de 2000.....	3
<b>Figura 1.3:</b> Comparação da produção e consumo mundial de prata .....	3
<b>Figura 1.4:</b> Composição do filme (A) e do papel fotográfico preto e branco (B)...	5
<b>Figura 1.5:</b> Esquema das camadas sucessivas de um filme colorido.....	6
<b>Figura 1.6:</b> Esquema das etapas de revelação de um filme fotográfico.....	8
<b>Figura 1.7:</b> Princípio de funcionamento de uma máquina revelação fotográfica.....	11

### CAPÍTULO II

<b>Figura 2.1:</b> Esquema empregado nas análises condutimétricas .....	20
<b>Figura 2.2:</b> Equipamento de TGA-50 utilizado nas análises térmicas dos Materiais fotográficos .....	21
<b>Figura 2.3:</b> Equipamento de Absorção atômica utilizado nas determinações ...	22
<b>Figura 2.4:</b> Esquema de preparação de sais de prata a partir de negativos de raios-X, por dissolução com $\text{HNO}_3$ .....	24
<b>Figura 2.5:</b> Produtos obtidos a partir dos negativos de raios-X: (A) tiocianato de prata; (B) cromato de prata, (C) iodeto de prata.....	25

<b>Figura 2.6:</b> (A) Seringa de polietileno com anéis de Zinco, durante a redução; (B) Procedimento de esgotamento da seringa; (C) Anéis de folhas zincadas utilizados nos experimentos de redução da prata das soluções .....	27
<b>Figura 2.7:</b> Esquema de uma pilha seca: A) ânodo de Zinco (utilizado nos experimentos); B) cátodo de Grafite; D) $MnO_2$ e amido.....	28

### **CAPÍTULO III**

<b>Figura 3.1:</b> Curva de titulação do efluente fotográfico com KSCN pelo método Da condutimetria.....	32
<b>Figura 3.2:</b> Curva de titulação do efluente Raios-X com KSCN pelo método Da condutimetria.....	33
<b>Figura 3.3:</b> Curva termogravimétrica do resíduo efluente fotográfico.....	38
<b>Figura 3.4:</b> Curva termogravimétrica do resíduo do efluente do papel Fotográfico .....	38
<b>Figura 3.5:</b> Curva termogravimétrica da película de raios-X com prata.....	40
<b>Figura 3.6:</b> Curva termogravimétrica da película de raios-X após a remoção da prata .....	40
<b>Figura 3.7:</b> Decaimento da quantidade de prata nas soluções utilizando Zn e Cu .....	43
<b>Figura 3.8:</b> Remoção de prata por redução com Cu metálico.....	44
<b>Figura 3.9:</b> Remoção de prata com zinco de folhas zincadas, para um tempo de reação de 30 minutos .....	46
<b>Figura 3.10:</b> Remoção de prata com zinco de pilhas secas descarregadas.....	47
<b>Figura 3.11:</b> Remoção de prata com anéis de cobre.....	48

**CAPÍTULO I**

<b>Tabela 1.1:</b> Alguns Potenciais padrão de Eletrodo .....	13
---	----

**CAPÍTULO II**

<b>Tabela 2.1:</b> Condições experimentais utilizadas no processo de determinação dos metais .....	22
--	----

**CAPÍTULO III**

<b>Tabela 3.1:</b> Resultados da titulação condutimétrica para efluente fotográfico.....	34
<b>Tabela 3.2:</b> Resultados da titulação condutimétrica para de efluente raios-X .....	35
<b>Tabela 3.3:</b> Resultados da titulação condutimétrica para solução de efluente fotográficos e revelação de raios-X .....	36
<b>Tabela 3.4:</b> Concentração de tiosulfato/hidrogenossulfito nos efluentes de filme fotográfico e de raios-X .....	36
<b>Tabela 3.5:</b> Condições experimentais e curvas de calibração utilizadas nas Determinações de prata nos efluentes de filmes fotográfico e Raios-X por AAS-Chama .....	37
<b>Tabela 3.6:</b> Tabela com os valores encontrados utilizando condutimetria e AAS-Chama, na determinação dos íons prata .....	37
<b>Tabela 3.7:</b> Condições experimentais e curvas de calibração utilizadas nas	

Determinações dos metais Ferro, Chumbo, Cobre e Níquel por AAS- Chama .....	38
<b>Tabela 3.8:</b> Concentrações dos metais nos efluentes de filme e de raios-X .	38
<b>Tabela 3.9:</b> Resultados obtidos pela análise termogravimetrica (TG), e da termogravimetria derivativa (DTG) .....	41
<b>Tabela 3.10:</b> Resultados da decomposição Térmica dos negativos de raios-X .	43
<b>Tabela 3.11:</b> Resultados da redução de prata com Zn metálico (área = 16 cm <sup>2</sup> ) .....	44
<b>Tabela 3.12:</b> Resultados da redução de prata com Cu metálico (área = 16 cm <sup>2</sup> ) .....	44
<b>Tabela 3.13:</b> Solução de AgNO <sub>3</sub> (C <sub>o</sub> = 10,79 g Ag/L) com Cu metálico .....	46
<b>Tabela 3.14:</b> Resultados da redução de Ag (I) com Zn metálico para um Tempo de 30 minutos, utilizando folhas zincadas .....	47
<b>Tabela 3.15:</b> Resultados da redução de Ag (I) com Zn metálico para um Tempo de 30 minutos, utilizando pilhas secas descarregadas (tamanho AA) .....	49
<b>Tabela 3.16:</b> Resultados das titulações para efluentes de filme e de raios-X...	50
<b>Tabela 3.17:</b> Resultados obtidos para a redução galvânica dos efluentes fotográficos com Cobre metálico .....	52
<b>Tabela 3.18:</b> Comparação entre o custo de preparação e o preço de venda (considerando um reagente P.A., cotado pela FLUKA em seu catálogo de 1996) .....	54

#### **CAPÍTULO IV**

<b>Tabela 4.1:</b> Numero de lojas fotográficas e de hospitais nas cidades localizadas no fundo do Vale do Paraíba .....	56
--	----



## LISTA DE ABREVIATURAS

TG	.....	Termogravimetria
DTG	.....	Termogravimetria Derivativa
AAS	.....	Espectroscopia de Absorção Atômica
rev	.....	revelador
fix	.....	fixador
transp	.....	transporte
E°	.....	potencial padrão
E°	.....	variação do potencial
% p/v	.....	porcentagem peso/volume
cond	.....	condutância
mS	.....	mili Siemens
ppm	.....	parte por milhão
X	.....	Cloreto, Brometo e Iodeto
P.A.	.....	para análise
aq.	.....	aquoso

## RECUPERAÇÃO DA PRATA DE RESÍDUOS E MATERIAIS FOTOGRAFICOS

Autor: FÁBIO HENRIQUE DE SOUSA REIS

Mestrado em Engenharia Química

Faculdade de Engenharia Química de Lorena

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Luís Jardim Pinto da Silva

Rod. Itajubá/Lorena, Km 74,5 Bairro Campinho CEP: 12600-000 – Lorena/SP

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Gilberto Luís J. Pinto da Silva (Presidente)

Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

Prof. Dr. Alain Marie Robin

### RESUMO

Muitas vezes, o reaproveitamento de materiais que seriam descartados como lixo ou entulho pode gerar ganhos significativos e, conseqüentemente, produtos e subprodutos com alto valor agregado. Dentre os problemas ambientais, podemos citar o descarte inadequado de metais pesados ao meio ambiente. O descarte desses resíduos já provocou sérios problemas, tanto ecológicos quanto à saúde humana. A prata é um metal precioso, largamente utilizado na industria fotográfica de uma maneira geral, e a manipulação de seus resíduos deve ser feita de modo adequado para atender a legislação ambiental vigente, podendo, além disso recuperar um material de elevado valor. Neste trabalho, foi feita a caracterização dos efluentes de revelação de filmes coloridos e de raios-X obtidos em laboratórios da região. A quantificação dos íons prata presentes, bem como o percentual de tiosulfato/hidrogenossulfito, foram realizados respectivamente por titulometria de precipitação dos sais de prata e análise iodométrica. Foram realizados também estudos da decomposição térmica dos resíduos sólidos dos efluentes, obtidos após a evaporação, por análise termogravimétrica. Os efluentes de revelação foto-gráficos apresentaram uma concentração de prata de 8,7 e 24,2 g Ag.L<sup>-1</sup> respectivamente para filmes coloridos e raios-X. Os teores de tiosulfato + hidrogenossulfito encontrados foram de 51,02 e 55,66 g.L<sup>-1</sup> respectivamente para filmes coloridos e raios-X. A redução galvânica dos íons Ag (I) existentes nos efluentes de revelação, foi estudada empregando Cobre e Zinco metálico de folha zincada, Zinco metálico de ânodos de pilhas usadas. Os resultados de porcentagem de Ag (I) removida para o efluente de filme colorido foi de 99,66, 53,56 e 34,02 % respectivamente empregando Cu, Zn metálico de folhas zincadas e Zn metálico de pilhas. Já para os efluentes de raios-X, onde a concentração inicial de Ag é de 24,2 g.L<sup>-1</sup>, a remoção foi de 66,1, 70,59 e 84,09% respectivamente quando empregado Cu, Zn metálico de folhas zincadas e Zn metálico de pilhas. Conclui-se, que a remoção da prata utilizando metais como Cobre e Zinco metálicos, envolve uma metodologia simples e barata de recuperar o metal, sendo viável, do ponto de vista econômico.

## ABSTRACT

Sometimes the recovery of materials with would like to consider insuitables may to improve significative economic gains and , consequently result in products or by peroducts with higher agree value. Between the envoronment problems we may describe the inadequate discharge of some heavy metals to the environment. This discharged residuls in past have been produced serious problems to ecology and human heart. The silver is as precious metal, largely employed by photographic industries in a general manner, and their residulas manippulation may be made in a suitable manner in ord to atend the envoronmental laws , and in order to recover a material of higher economical value. This work describe the characterization of the revelation of colored films and \X-ray negatives, obtained in the photographic laboratories of our region. The quantification of the silver content present, and the of the thiosulfate+hydrogen sulfide were rea lized repectively by precipitation and redox titrations procedures using argentimetry and iodometry. Studies of thermal decomposition of the solid residuos of evaporated effluents were realized too using the thermogravimetric analysis. The photographic revelation effluents presents a silver (I) concentration removed between 8.7 and 24.2 g.L<sup>-1</sup>, respectively for colored films and X-ray. The percentual of thiosulfate+hydrogensulfide obtained were of 51.0 and 55.7 g.L<sup>-1</sup> , repectively for colored films and X-ray. The galvanic reduction of Ag(I) ions contained in both revelation effluents was studied employing Cu and metallic Zn of zincated sheet , metallic Zn of used batteries anodes.

The Ag(I) percentual results removed from the colored film was respectively of 99.7 , 53.6 and 34.0 % respectively using metallic copper, metallic zinc of zicated sheets and metallic zinc of batteries. For the Ag(I) X-ray effluents, where the initial Ag concentration is 24.2 g.L<sup>-1</sup> , the remotion was of 66.1 , 70.6 and 84.2 % respectively when Cu and metallic Zn of zincated sheets and metallic Zn batteries were used. May be concluded that the silver remotion using metals like copper and zinc , involve a simple and low cost methodology for recovery of this metal, making the process suitable of the economic view.

## Capítulo II

### 2.0 ) PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1 ) MATERIAIS E MÉTODOS

##### a ) Reagentes

- Ácido Nítrico 65 % P.A. (NUCLEAR);
- Hidróxido de Amônio P.A. (NUCLEAR);
- Tiocianato de Potássio P.A. (NUCLEAR);
- Nitrato de Prata P.A. (ALLKIMIA);
- Dicromato de Potássio P.A. (SYNTH);
- Tiosulfato de Sódio P.A. (REAGEN);
- Iodo P.A. (REAGEN).

##### b ) Soluções

- Soluções de Tiocianato de Potássio 0,1000, 0,0100 e 0,0500 mol.L<sup>-1</sup>;
- Soluções de Nitrato de prata 0,1000, 0,0100 e 0,0500 mol.L<sup>-1</sup>;
- Solução Tiosulfato de Sódio 0,1000 mol.L<sup>-1</sup>;
- Solução de Dicromato de Potássio 0,0170 mol.L<sup>-1</sup>;
- Solução goma de amido 1%. Dissolveu-se 1 g de amido solúvel em 100 mL de água deionizada;
- Solução de Iodo 0,0500 mol.L<sup>-1</sup>. Dissolveram-se 36 gramas de KI em 100 mL de água deionizada, acrescentando 12,75 g de I<sub>2</sub> completando-se com água deionizada até 1 litro;

- Solução de Sulfato Férrico Amoniacal 10%. Dissolveram-se 10g Sulfato Férrico Amoniacal em 50 mL de Ácido Nítrico 1:1 v/v, completando com água deionizada até 100 mL;

### **c ) Instrumentação**

- As determinações condutimétricas foram realizadas com o auxílio de um condutivímetro digital, marca MICRONAL, modelo B-330;
- cela de condutância construída no laboratório de Novos Materiais DEQUI/FAENQUIL, com nióbio metálico de placas fixas (dimensões 0,8 x 0,8 x 0,1 cm), com espaçamento de 1,3 cm, cuja constante é de  $0,5432 \text{ cm}^{-1}$ ;
- Balança Termogravimétrica, marca SHIMADZU, modelo TGA-50;
- Equipamento Absorção atômica, marca VARIAN, modelo AA-1475;
- Balança Analítica, marca CHYO BALANCE CORPORATION, modelo JK-200 com precisão de 0,0001g;

## **2.2 ) CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA DE FILMES E DE NEGATIVOS DE RAIOS-X**

A caracterização química dos efluentes de revelação, misturas complexas das soluções de revelação, fixação e lavagem é uma tarefa analítica relativamente complexa. Dessa forma, a caracterização térmica dos resíduos obtidos após a evaporação de volumes conhecidos destas soluções de efluentes envolveu não só a decomposição térmica, mas a análise química dos macro constituintes como a prata, os íons tiosulfato e hidrogenossulfito, além de alguns íons metálicos como Ferro, Chumbo, Níquel e Cobre. A prata foi determinada por titulometria de precipitação (argentimetria), os íons tiosulfato e hidrogenossulfito por titulação redox (iodometria), e os elementos metálicos por espectrofotometria de absorção atômica com chama.

## 2.2.1 ) DETERMINAÇÃO DA PRATA POR TITULOMETRIA DE PRECIPITAÇÃO COM DETECÇÃO CONDUTIMÉTRICA

A análise condutimétrica dos íons Ag (I), foi realizada monitorando a condutância resultante devida à reação de precipitação da prata como tiocianato de prata (reação 2.1).

As determinações foram realizadas em triplicata empregando-se alíquotas de 4,00 a 5,00 mL de amostra do efluente de revelação fotográfica, completando até 40,00 mL com água deionizada. Os experimentos foram realizados numa cela com paredes duplas e controle da temperatura num banho termostatizado (25,0 °C), titulando com solução de KSCN 0,1000 mol.L<sup>-1</sup> previamente padronizada, com auxílio de um condutivímetro digital MICRONAL, modelo B-330 (Figura 2.1). Para os efluentes de revelação de raios-X, foram utilizadas alíquotas menores, de 1,00 mL a 3,00 mL, seguindo o procedimento já descrito.

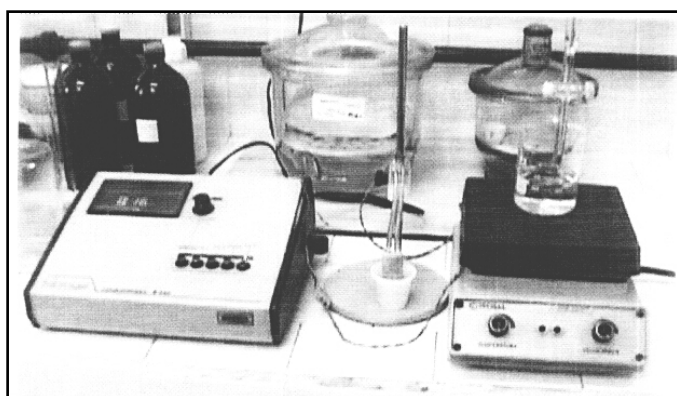
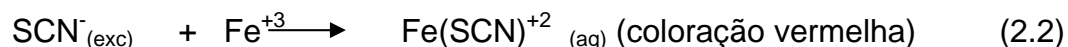


Figura 2.1: Esquema empregado nas análises condutimétricas.

## **2.2.2 ) DETERMINAÇÃO DE ÍONS TIOSSULFATO E HIDROGENOSSULFITO NOS EFLUENTES DE REVELAÇÃO DE FILMES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X**

A concentração inicial de tiosulfato/hidrogenossulfito foi determinado através de titulação iodométrica. Para isto, foram utilizadas alíquotas de 10 mL do efluente de filme/raios-X, sendo colocados em um erlenmeyer de 250 mL adicionando água deionizada até o volume de 100,0 mL, utilizando 3 a 4 gotas de goma de amido 1% como indicador. A solução foi então titulada com solução de iodo previamente padronizada, até a viragem (descoloramento da solução azulada, resultante do complexo amido-iodo).

## **2.2.3 ) CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS RESÍDUOS DOS EFLUENTES DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA DO NEGATIVO E DE PAPEL FOTOGRÁFICO**

Para o estudo do comportamento térmico da composição dos efluentes de revelação fotográfica, foram evaporados 20,0 mL de amostra das soluções até a secura. Foram utilizadas massas destes resíduos sólidos variando entre 5 e 20 mg e estudada a sua decomposição térmica num equipamento TGA-50 da SHYMAZU (Figura 2.2). Empregou-se uma razão de aquecimento de 10°C/min, em fluxo de nitrogênio gasoso, variou-se a temperatura entre 25 e 1000 °C, mediu-se a perda de massa devida a decomposição térmica, no intervalo estudado.



**Figura 2.2:** Equipamento de TGA-50 utilizado nas análises termogravimétricas dos materiais fotográficos.

#### 2.2.4 ) DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO, NÍQUEL, CHUMBO, COBRE

Na determinação da composição de traços metálicos nos resíduos de efluentes de revelação dos filmes fotográficos e de raios-X, foram quantificados os elementos metálicos citados por AAS-CHAMA, marca Varian, modelo AA-1475 (Figura 2.3). Em cada caso, utilizou-se uma curva de calibração preparada a partir de soluções padrão de concentração 1000 ppm, utilizando-se as variáveis experimentais descritas na Tabela 2.1.



**Figura 2.3:** Equipamento de Absorção atômica utilizado nas determinações analíticas.

**Tabela 2.1:** Condições experimentais utilizadas no processo de determinação das concentrações dos metais.

Elemento	Faixa Linear (ppm)	$\lambda$ de onda (nm)	Fenda (nm)
Ferro	0,0 a 10,0	250,7	0,2
Chumbo	0,0 a 8,0	219,0	1,0
Cobre	0,0 a 8,0	326,6	0,5
Níquel	0,0 a 8,0	233,7	0,2

#### 2.3 ) DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Ag (I) DURANTE O PROCESSO DE REDUÇÃO GALVÂNICA



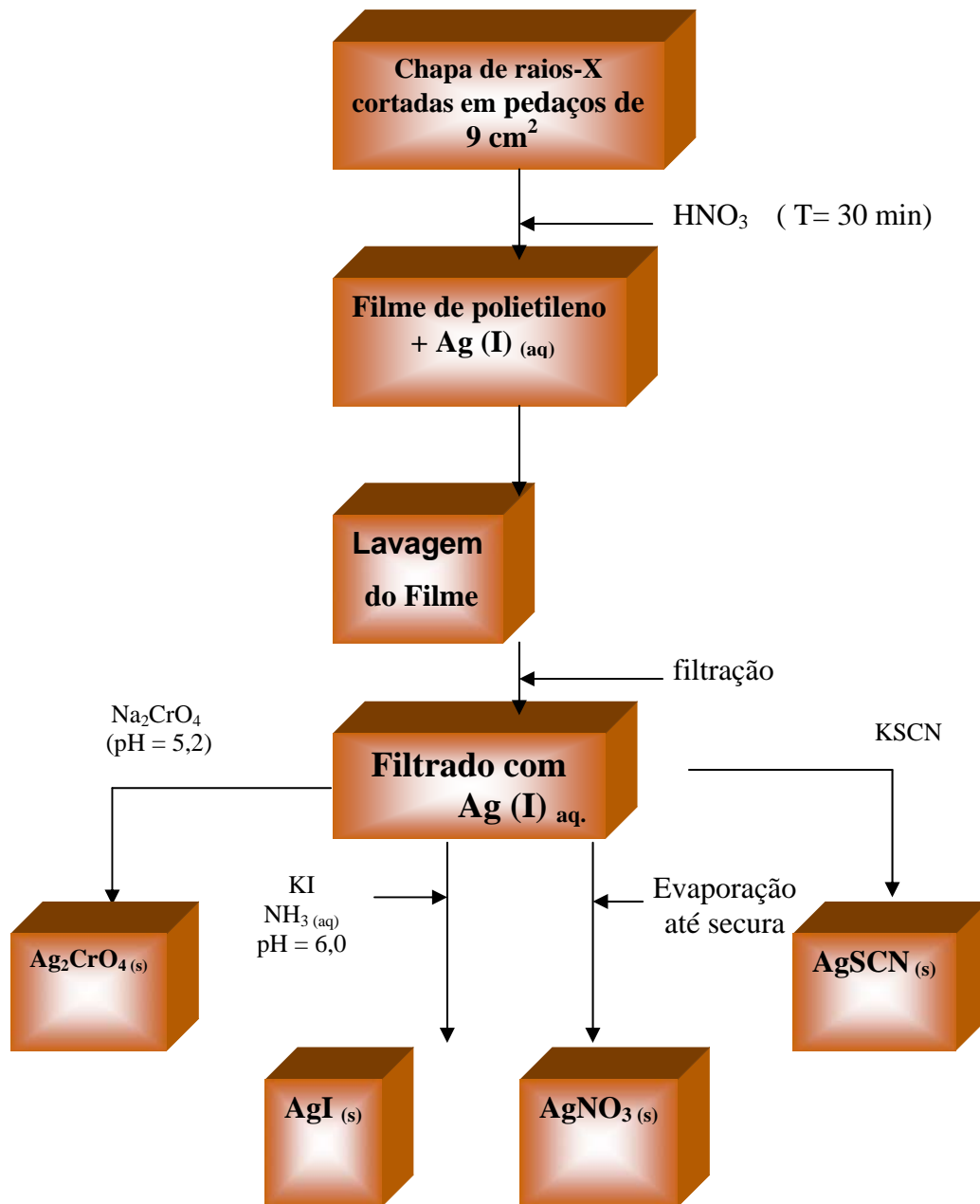
A determinação da concentração de Ag (I), inicial e durante as reações de redução galvânica estudadas foi realizada por titulometria de precipitação com detecção condutimétrica, conforme já descrito no item 2.2.1. Neste caso, as amostras foram tituladas em triplicata, variando o tamanho das alíquotas de acordo com a concentração de prata esperada.

#### **2.4 ) DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE TIOSSULFATO/HIDROGENOSSULFITO POR TITULAÇÃO IODOMÉTRICA DURANTE A REDUÇÃO GALVÂNICA DA PRATA**

A concentração de íons tiosulfato e hidrogenossulfito foi monitorada durante o processo de redução galvânica da prata de maneira similar à descrita no item 2.2.4, através de titulação iodométrica, para investigar a possível decomposição destas espécies durante as reações de redução galvânica da prata por ação de cobre ou zinco metálicos.

#### **2.5 ) PREPARAÇÃO DE SAIS DE PRATA A PARTIR DA DISSOLUÇÃO DA PRATA METÁLICA EM MEIO NÍTRICO**

Os negativos de raios-X, possuem uma quantidade de prata metálica significativa, quando comparados aos negativos de filmes fotográficos coloridos usualmente empregados. Essa prata que não foi retirada nos banhos de revelação, permanece, na camada de gelatina do negativo. Para removê-la foram estudados dois procedimentos de oxidação da prata: dissolução com ácido nítrico concentrado e solução comercial de hipoclorito de sódio (água sanitária). A Figura 2.4, mostra o resumo do processo utilizado.



**Figura 2.4:** Esquema de preparação de sais de prata a partir de negativos de raios-X, por dissolução em  $\text{HNO}_3$ .

Utilizou-se um negativo de raios-X já revelado, com área superficial de  $1170 \text{ cm}^2$ , pesando  $30,7895 \text{ g}$ , que foi cortado em pedaços de  $9 \text{ cm}^2$  e colocada em

um béquer de 250 mL, adicionando cerca de 10 mL de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ), deixando por 30 minutos, para que toda a camada contendo prata metálica fosse removida.

Após o negativo foi lavado e retirado da solução sendo então, seco e pesado novamente. A massa pesada após a secagem foi de 29,1568g, portanto, foi removida do filme cerca de 1,6327g.

A solução foi levada ao aquecimento, para que o volume de material fosse reduzido. Após esta etapa a solução foi resfriada, adicionando-se cerca de 50 mL de  $\text{KSCN}$   $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$ , e observou-se a formação do precipitado de tiocianato de prata. O sal de prata foi separado por filtração, obtendo-se 0,8048 g de material seco.

Na obtenção do cromato de prata, seguiu-se o mesmo procedimento, porém adicionou-se solução de Cromato de sódio  $0,0170 \text{ mol.L}^{-1}$ , ajustando o pH em torno de 5,2 com solução de  $\text{NH}_3$  (aq).

Para a obtenção do iodeto de prata, realizou-se o mesmo procedimento para obtenção do Tiocianato de prata, porém antes da adição do Iodeto de Potássio, adicionou-se a solução cerca de 4 mL de  $\text{NH}_3$  (aq). Após o ajuste do pH, adicionou-se iodeto de potássio, verificando a formação do iodeto de prata.

Na obtenção do nitrato de prata a solução foi levada ao aquecimento até sua total evaporação. A purificação do material pode ser feita através de sua recristalização, num solvente apropriado. A Figura 2.5, mostra uma pequena quantidade de cada um dos produtos obtidos a partir da prata removida dos negativos de raios-X.



**Figura 2.5:** Produtos obtidos a partir dos negativos de raios-X: A) tiocianato de prata; B) cromato de prata; C) iodeto de prata;

## **2.6 ) REMOÇÃO DA PRATA DE SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE NITRATO DE PRATA POR REDUÇÃO GALVÂNICA**

Para o estudo da remoção de prata dos efluentes fotográficos, foram realizados primeiramente, testes com solução de Nitrato de Prata 0,1000 e 0,0100 mol.L<sup>-1</sup> (10,700 e 1,070 g Ag. L<sup>-1</sup>). Estes experimentos tiveram por objetivo verificar a eficiência da redução e recuperação da prata, utilizando os metais Cu e Zn como agente redutores. A partir daí, otimizando o processo de remoção, foi modificada a área metálica de contato com as soluções contendo Ag (I), para melhorar a eficiência do processo.

Foram colocados em béqueres de vidro 20,00 mL da solução de nitrato de prata juntamente com 20,00 mL de água deionizada; em seguida, mergulhou uma placa do metal estudado (Zn ou Cu), com área conhecida (16 cm<sup>2</sup>) e variou-se o tempo de reação entre 0 min a 60 min.

A determinação dos íons Ag (I), na solução durante a reação de redução galvânica, foi realizada tomando-se alíquotas da solução remanescente e titulando-se com solução padronizada de KSCN 0,1000 e 0,0100 mol.L<sup>-1</sup>, com

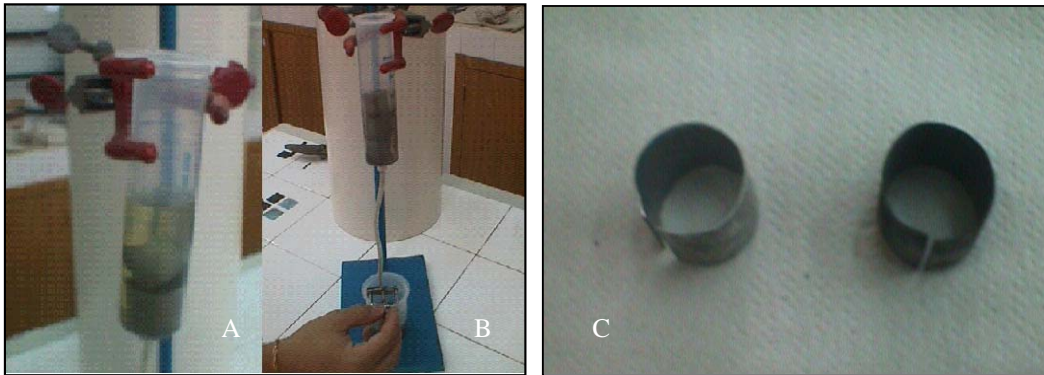
titulometria de precipitação, utilizando uma solução de íons  $\text{Fe}^{+3}$  como indicador do excesso de  $\text{SCN}^-$ .

A quantificação da prata baseia-se na sua precipitação como tiocianato (reação 2.1, página 20), cujo ponto de equivalência é determinado pela mudança de coloração devido a formação de um complexo ferro/tiocianato de coloração vermelha (reação 2.2, página 20).

## **2.7 ) REMOÇÃO DA PRATA DOS EFLUENTES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X UTILIZANDO ZINCO (FOLHAS ZINCADAS)**

Para a realização dos experimentos, foram utilizadas soluções de revelação de filmes fotográficos e de raios-X, de laboratórios de revelação da cidade de Guaratinguetá-SP.

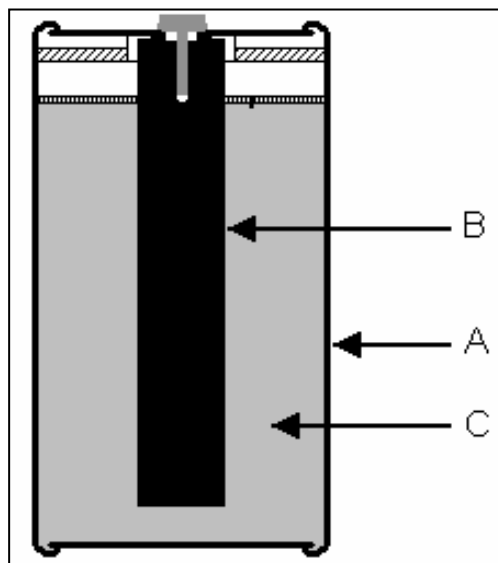
Os íons prata contidos nos efluentes fotográficos e de raios-X, foram removidos utilizando folhas zincadas de sucatas de construção, que são recobertas por uma camada Zn metálico. Para isto, utilizou-se 40,0 mL dos efluentes, colocando em uma seringa de polietileno de 60,0 mL (Figura 2.6). As folhas zincadas, foram cortadas e dobradas como anéis, com área superficial de  $27 \text{ cm}^2$ , o tempo de reação foi de 30 minutos, e a área foi elevada para 54 e  $81 \text{ cm}^2$ , adicionando-se respectivamente 2 ou 3 anéis, visando maior eficiência no processo de redução da Ag (I). Após a reação de redução os anéis foram retirados da solução e lavados com água deionizada. A solução foi filtrada e transferida para um balão volumétrico de 100,0 mL. Foram tomadas alíquotas de 25,0 mL e tituladas com  $\text{KSCN } 0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$ , (fator = 0,99334). O procedimento foi realizado para os efluentes fotográfico e de raios-X, e os íons prata quantificados, monitorando a condutância de acordo com procedimento já descrito no item 2.2.1.



**Figura 2.6:** A) Seringa de polietileno com anéis de zinco, durante a redução; B) Procedimento de esgotamento da seringa; C) Anéis de folhas zincadas utilizados nos experimentos de redução da prata das soluções.

## **2.8 ) REMOÇÃO DA PRATA DOS EFLUENTES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X UTILIZANDO ZINCO (ÂNODO DE PILHAS DESCARREGADAS)**

Os experimentos foram realizados numa seringa de polietileno descartável de 60 mL. Foram colocados 40,00 mL da solução de filme, contendo íons Ag (I) e deixados reagir com ânodos de zinco de pilhas descarregadas (Figura 2.7), por cerca de 30 minutos. Após, o efluente foi filtrado e transportado para um balão volumétrico de 100,0 mL. Foram utilizadas alíquotas de 25,00 mL e tituladas com KSCN 0,0500 mol.L<sup>-1</sup>, (fator = 1,03998, utilizando análise condutimétrica para



determinar a concentração de prata remanescente nos efluentes. Os experimentos foram realizados em triplicata para cada efluente e calculado o valor médio das determinações. Os experimentos foram realizados da mesma forma para o efluente de raios-X (segundo descrito no ítem 2.7).

**Figura 2.7:** Esquema de uma pilha seca: A) ânodo de Zinco (utilizado nos experimentos); B) cátodo de grafite; C) MnO<sub>2</sub> e amido.

## 2.9 ) REMOÇÃO DA PRATA DOS EFLUENTES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X UTILIZANDO COBRE METÁLICO

Os íons prata contidos nos efluentes fotográficos e de raios-X, foram removidos utilizando-se cobre metálico (sucata de tubos hidráulicos de construção). Para isto, utilizou-se 40,00 mL de cada efluente, colocando-os em um béquer de 100 mL. O cobre metálico foi cortado em anéis com área superficial

unitária de 27 cm<sup>2</sup>. O tempo de reação foi de 30 minutos, e a área reacional foi elevada para 54 e 81 cm<sup>2</sup>, empregando 2 ou 3 anéis, visando aumentar a velocidade do processo de remoção da prata. Após a reação os anéis foram retirados da solução e lavados com água deionizada. A solução foi filtrada e transferida para um balão volumétrico de 100,0 mL. Foram tomadas alíquotas de 25,00 mL e titulados com KSCN 0,0500 mol.L<sup>-1</sup>, (fator = 0,99334), respectivamente para os efluentes fotográficos e de raios-X.

## **2.10 ) CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS FILMES DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA**

O estudo da decomposição térmica dos filmes poliméricos de negativos de raios-X, foi realizado de maneira similar ao estudo com os resíduos de efluentes, empregando as mesmas condições experimentais do item 2.2.3 da página 21.

Os filmes, foram cortados em pequenos retângulos, e submetidos a análise termogravimétrica.



## Capítulo III

### 3 ) RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são descritos todos os resultados experimentais bem como é feita a discussão dos resultados obtidos. Por razões de facilidade e entendimento os resultados foram divididos em seções. Levando em conta o encadeamento lógico dos resultados e considerando os objetivos descritos no capítulo I da dissertação.

Dessa forma, inicialmente foi realizada a caracterização química das soluções de efluentes de revelação de filmes fotográficos coloridos e de raios-X. Por tratar-se de misturas relativamente complexas, sua caracterização envolveu o emprego de diversas metodologias e instrumentação analítica para a quantificação de seus principais componentes.

A viabilidade de remoção da prata por redução galvânica, de maneira espontânea e utilizando processos de baixo custo foi estudada inicialmente em soluções sintéticas de  $\text{AgNO}_3$  0,1000 e 0,01000 mol.L<sup>-1</sup> (1,070 e 10,700 g de Ag.L<sup>-1</sup>) de concentrações similares aquelas encontradas nos efluentes de revelação fotográfica. Foram utilizados os metais cobre e zinco como agentes redutores dos íons Ag(I) existentes nas soluções de revelação e os resultados obtidos são listados no ítem 3.5.

A remoção da prata empregando estes dois metais como agentes de redução nas soluções de revelação reais são descritas a partir do ítem 3.6.

#### 3.1 ) CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X

##### 3.1.1) RESULTADOS DA QUANTIFICAÇÃO DE PRATA DOS EFLUENTES DE FILMES E DE RAIOS-X, UTILIZANDO A TÉCNICA CONDUTIMÉTRICA.

A quantificação da prata foi realizada por titulometria de precipitação com detecção condutimétrica, que dispensa o uso de indicador de ponto final da titulação e facilita a quantificação de menores quantidades de íons Ag (I).

As análises realizadas nos efluentes resultantes da revelação de filmes fotográficos e de raios-X, mostram concentrações médias de  $8,78 \pm 0,68$  e  $23,42 \pm 0,47 \text{ g.L}^{-1}$ , respectivamente. Os valores encontrados mostram um elevado percentual de íons prata nestes efluentes, o que torna sua recuperação do ponto de vista econômico muito interessante.

As Tabelas 3.1 e 3.2, mostram os resultados das titulações condutimétricas típicas para os efluentes fotográficos e de raios-X, respectivamente. As amostras foram tituladas com solução de KSCN, medindo-se o valor da condutância lida no condutivímetro. A partir da tabela foi construído o gráfico com os valores do volume de KSCN versus a condutância corrigida. Através desses resultados foram calculados os volumes de equivalência, que foram obtidos pela intersecção dos segmentos de retas, como indicado nas Figuras 3.1 e 3.2 seguintes. Foi utilizada a correção da diluição para minimizar o efeito da diluição, multiplicando-se os valores de condutância medidos em cada ponto pelo fator de diluição dado pela expressão 3.1 seguinte:

$$f = \frac{(v_0 + v_{ad})}{v_0} \quad (3.1)$$

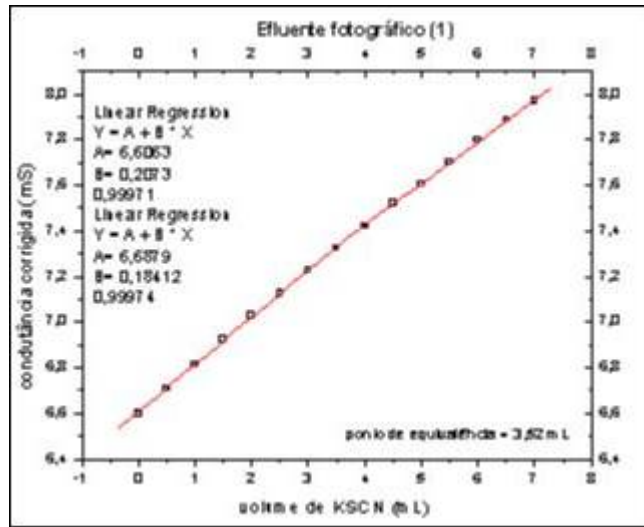
onde:

$v_0$  ..... volume inicial;

$v_{ad}$  ..... volume adicionado de KSCN.

**Tabela 3.1:** Resultados da titulação condutimétrica para efluente fotográfico.

<b>Volume de KSCN (mL)</b>	<b>Fator de diluição (<i>f</i>)</b>	<b>Condutância (mS)</b>	<b>Condutância Corrigida (mS)</b>
0,00	1,0000	6,6000	6,6000
0,50	1,0147	6,6100	6,7072
1,00	1,0294	6,6200	6,8147
1,50	1,0441	6,6300	6,9225
2,00	1,0588	6,6400	7,0306
2,50	1,0735	6,6400	7,1282
3,00	1,0882	6,6400	7,2259
3,50	1,1029	6,6400	7,3235
4,00	1,1176	6,6400	7,4212
4,50	1,1324	6,6400	7,5188
5,00	1,1471	6,6300	7,6050
5,50	1,1618	6,6300	7,7025
6,00	1,1765	6,6300	7,8000
6,50	1,1912	6,6200	7,8856
7,00	1,2059	6,6100	7,9709

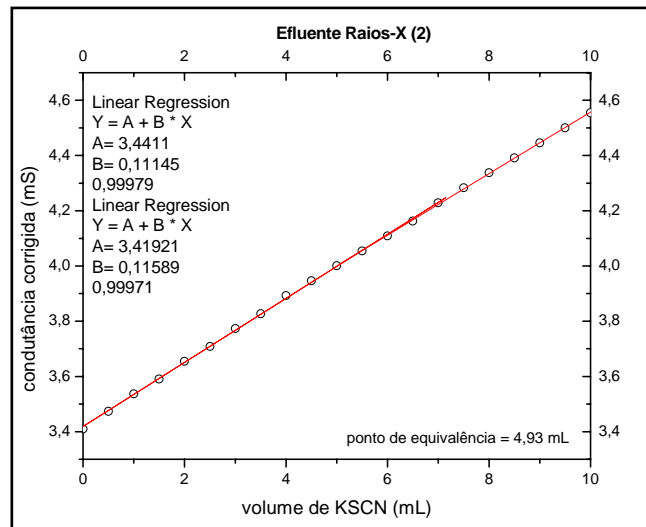


**Figura 3.1:** Curva de titulação do efluente fotográfico com KSCN pelo método da condutimetria.

**Tabela 3.2:** Resultados da titulação condutimétrica para efluente de raios-X.

Volume de KSCN (mL)	Fator de diluição (f)	Condutância (mS)	Condutância Corrigida (mS)
0,00	1,0000	3,4100	3,4100
0,50	1,0156	3,4200	3,4734
1,00	1,0313	3,4300	3,5372
1,50	1,0469	3,4300	3,5908
2,00	1,0625	3,4400	3,6550
2,50	1,0781	3,4400	3,7088
3,00	1,0938	3,4500	3,7734
3,50	1,1094	3,4500	3,8273
4,00	1,1250	3,4600	3,8925
4,50	1,1406	3,4600	3,9466
5,00	1,1563	3,4600	4,0006
5,50	1,1719	3,4600	4,0547
6,00	1,1875	3,4600	4,1088
6,50	1,2031	3,4600	4,1628

7,00	1,2188	3,4700	4,2291
7,50	1,2344	3,4700	4,2833
8,00	1,2500	3,4700	4,3375
8,50	1,2656	3,4700	4,3917
9,00	1,2813	3,4700	4,4459
9,50	1,2969	3,4700	4,5002
10,00	1,3125	3,4700	4,5544



**Figura 3.2:** Curva de titulação do efluente Raios-X com KSCN pelo método da condutimetria.

A Tabela 3.3, mostra os resultados das titulações condutimétricas. Para cada amostra de efluente, as titulações foram feitas em triplicata e o valor médio calculado a partir de cada resultado obtido. Desta forma as demais Tabelas e Figuras obtidas na quantificação são listadas no Anexo 1.

**Tabela 3.3:** Resultados da titulação condutimétrica para solução de efluente fotográficos e efluente de raios-X.

Efluente	Concentração de prata (g.L <sup>-1</sup> )			
	1	2	3	Média
Filme	9,04	8,81	8,50	8,78 ± 0,68
Raios-X	23,52	23,53	23,20	23,42 ± 0,47

### 3.1.2 ) RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE TIOSSULFATO/HIDROGENOSSULFITO POR TITULOMETRIA IODOMÉTRICA

A Tabela 3.4 seguinte, mostra a concentração de tiosulfato/hidrogenossulfito nos efluentes de filme fotográfico e de raios-X. Observa-se pelos resultados que a concentração de tiosulfato/hidrogenossulfito é praticamente equivalente nos efluentes de filme fotográfico e de raios-X.

**Tabela 3.4:** Concentração de tiosulfato/hidrogenossulfito nos efluentes de filme fotográfico e de raios-X.

Efluente	Concentração de S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup> + HSO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> (g.L <sup>-1</sup> )		
	1	2	Média
Filme	51,02	51,02	51,02
Raios-X	55,66	55,66	55,66

### 3.1.3 ) RESULTADOS DA QUANTIFICAÇÃO DE PRATA POR AAS CHAMA DOS EFLUENTES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X

As análises da quantificação de prata por espectrofotometria de absorção atômica com chama são mostrados na Tabela 3.5 e 3.6 seguintes. Na Tabela 3.5 é mostrada a reta de regressão linear para soluções padrão de prata, a partir da

qual foram determinadas as concentrações de prata nas amostras de efluentes (Tabela 3.6).

**Tabela 3.5:** Curva de calibração utilizada nas determinações de prata nos efluentes de filmes fotográfico e de raios-X por AAS-Chama.

Elemento	Curva de calibração (mg.L <sup>-1</sup> )	Reta de regressão
Prata	1,81;2,71;3,61;4,51	Abs = 0,01599 + 0,17052 .C (0,9978)

Como podemos observar na Tabela 3.6 seguinte, os resultados obtidos na determinação do teor de prata contida nos efluentes de filmes e de raios-X, por titulometria de precipitação e espectrofotometria de AAS-Chama são bastante concordantes.

**Tabela 3.6:** Tabela com os valores encontrados utilizando condutimetria e AAS-Chama, na determinação dos íons prata.

Efluente	Concentração de prata (g.L <sup>-1</sup> )	
	Condutimetria <sup>a</sup>	AAS-Chama <sup>b</sup>
Filme	8,78	8,70
Raios-X	23,42	24,21

Obs: a = média de 9 resultados experimentais

b = média de 2 determinações experimentais.

### 3.2 ) RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO, CHUMBO, COBRE E NÍQUEL POR AAS CHAMA

As determinações quantitativas dos elementos Ferro, Chumbo, Cobre e Níquel nas soluções de efluentes de revelação de filme fotográfico e de raios-X, foram realizadas por AAS-Chama, utilizando-se curvas de calibração preparadas com padrões de 1000 mg.L<sup>-1</sup> de cada elemento. A Tabela 3.7, mostra as soluções padrão utilizadas em cada caso, bem como a equação de absorvância versus concentração obtida da média de 6 leituras.

**Tabela 3.7:** Curvas de calibração utilizadas nas determinações dos metais Ferro, Chumbo, Cobre e Níquel por AAS-Chama.

<b>Elemento</b>	<b>Curvas de calibração (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Equação da reta de regressão</b>	
Ferro	0,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0	$abs = 0,0027 + 0,01869.C$	(0,9990)
Chumbo	0,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0	$abs = 0,0134 + 0,1096.C$	(0,9992)
Cobre	0,0; 2,0; 4,0; 8,0	$abs = 0,0138 + 0,05792.C$	(0,9973)
Níquel	0,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0	$abs = 0,000274 + 0,03102.C$	(0,9999)

**Tabela 3.8:** Concentrações dos metais nos efluentes de filme e de raios-X.

<b>Elemento (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Efluente filme fotográfico</b>	<b>Efluente raios-X</b>
<b>Ferro</b>	365,8	3,280
<b>Cobre</b>	0,210	1,200
<b>Níquel</b>	0,820	1,100
<b>Chumbo</b>	2,410	3,110

Obs: média de 6 resultados experimentais.

Nota-se, através dos resultados que os teores dos metais determinados nos efluentes de filme e de raios-X, não são significativos, exceto o elevado teor de Ferro encontrado no efluente de revelação de filmes coloridos. Nesse caso, esse



resultado é esperado, pois a mistura dos efluentes de revelação fotográficas contém íons Ferro (III), que são adicionados em sua composição. Os demais elementos encontrados como contaminantes, a nível de ppm nas amostras das soluções de efluentes, provavelmente devem vir como contaminantes dos produtos químicos utilizados na composição dos efluentes.

### 3.3 ) RESULTADOS DAS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

#### 3.3.1 ) ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DOS EFLUENTES DE REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA

O estudo da decomposição térmica dos resíduos obtidos a partir da evaporação de um volume conhecido dos efluentes de revelação de filme fotográfico e de papel fotográfico foram realizados estudando-se a perda de massa quando estes resíduos foram aquecidos num intervalo de 25 a 1000 °C. As análises Termogravimétricas foram realizadas num equipamento TGA-50 da marca SHIMADZU, sob atmosfera de N<sub>2</sub> gasoso, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Os resultados da análise térmica de cada resíduo de efluente, foram obtidos a partir dos termogramas das Figuras 3.3, 3.4, e os intervalos de perda de massa observados foram calculados e mostrados na Tabela 3.9.

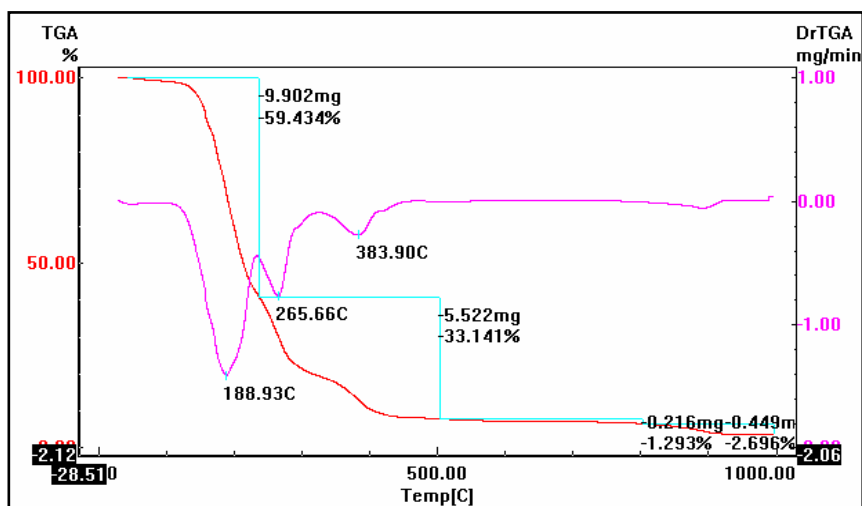
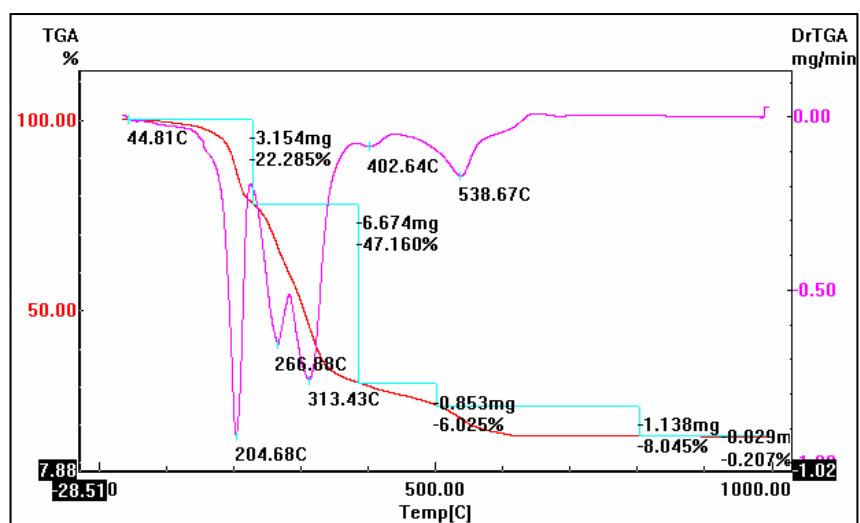


Figura 3.3: Curva termogravimétrica do resíduo efluente fotográfico.

Observando a Figura 3.3, podemos distinguir 3 etapas de decomposição da mistura residual do efluente fotográfico. A curva DTG mostra claramente estas 3 etapas de decomposição. No caso da decomposição térmica do resíduo de revelação de papel fotográfico (Figura 3.4), obtém-se cinco etapas de decomposição, evidenciadas pela curva DTG (rosa). Observando os valores de perda de massa, com os quais se construiu a Tabela 3.9 seguinte. Embora os perfis de decomposição térmica dos dois efluentes sejam parecidos, no caso do efluente de revelação de papel obteve-se uma maior massa residual, que evidencia uma maior complexidade que pode estar associado a diferenças na composição destes materiais.



**Figura 3.4:** Curva termogravimétrica do resíduo efluente de papel fotográfico.

**Tabela 3.9:** Resultados obtidos pela análise termogravimétrica (TG), e da termogravimetria derivativa (DTG).

<b>Efluente de revelação</b>	<b>Intervalo de Temperatura (°C)</b>	<b>Massa Inicial (mg)</b>	<b>Massa perdida (mg) (%)</b>	<b>Perda acumulada (mg)</b>	<b>Resíduo (mg) (%)</b>
<b>Filme fotográfico</b>	T <sub>amb</sub> -250				
	250-500		59,434		
	500-800	9,902		9,902	6,758
	800-1000	5,522	33,141	15,424	1,136
		0,216		15,640	1,020
		0,449	1,293	16,089	0,571
			2,696		
		16,66			3,436
<b>Papel fotográfico</b>	T <sub>amb</sub> -220				10,99
	220-390	3,154	22,285	3,154	6
	390-500	6,674	47,160	9,828	4,322
	500-800	0,853	6,025	10,681	3,469
	800-1000	1,138	8,045	11,819	2,331
		0,029	0,207	11,848	2,302
		14,15			16,278

### 3.3.2 ) ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS NEGATIVOS DE REVELAÇÃO FOTOGRAFICO E DE RAIOS-X

O estudo da decomposição térmica dos negativos fotográficos de filmes de raios-X, por serem estes negativos preto e branco e de maior área superficial, foram realizados estudando-se a perda de massa, num intervalo de 25 a 1000 °C.

As análises Termogravimétricas foram realizadas num equipamento TGA-50 da marca SHIMADZU, sob atmosfera de N<sub>2</sub> gasoso, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

As análises térmicas foram realizadas com os filmes impregnados com prata e novamente após a sua remoção. As Figuras 3.5 e 3.6, mostram os perfis de decomposição Térmica respectivamente para cada caso, isto é, para os filmes contendo prata e depois da sua remoção.

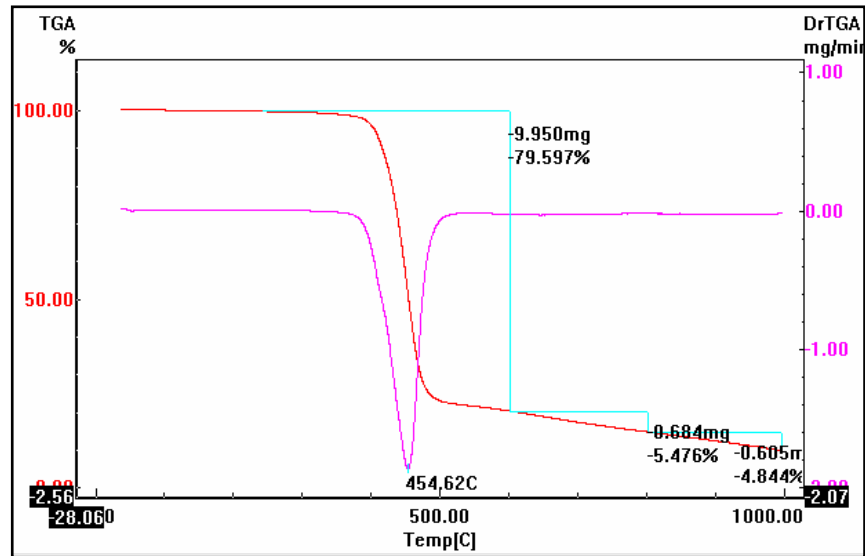


Figura 3.5: Curva termogravimétrica da película de raios-X com prata.

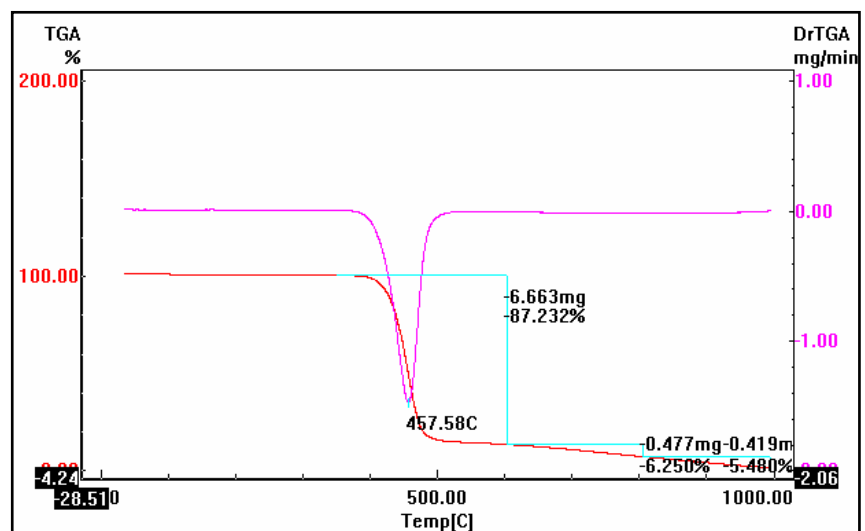


Figura 3.6 : Curva termogravimétrica da película de raios-X após a remoção da prata.

A partir dos resultados de perda de massa das Figuras 3.5 e 3.6, foi construída a Tabela 3.10 que indica os intervalos de decomposição e as quantidades de massa perdidas para cada caso.

Tabela 3.10: **Resultados da decomposição Térmica dos negativos de raios-X.**

<b>Amostra</b>	<b>Intervalo de Temperatura (°C)</b>	<b>Massa Inicial (mg)</b>	<b>Massa perdida</b>		<b>Perda acumulada (mg)</b>	<b>Resíduo</b>	
			(mg)	(%)		(mg)	(%)
<b>Raios-X sem Ag</b>	T <sub>amb</sub> -600					0,97	
	600-800	6,663	87,232		6,663	5	
	800-1000	0,477	6,250		7,140	0,49	
		0,419	5,480		7,559	8	
		7,638	12,500			0,07	1,034
						9	
<b>Raios-X com Ag</b>	T <sub>amb</sub> -600					2,55	
	600-800	9,950	79,579		9,950	0	
	800-1000	0,684	5,476		10,634	1,86	
		0,605	4,844		11,239	6	
		12,50				1,26	
						1	
		12,50					10,083
		0					

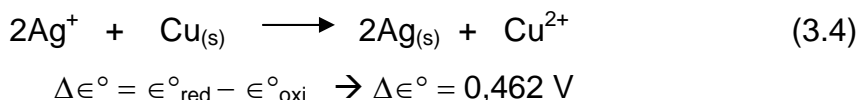
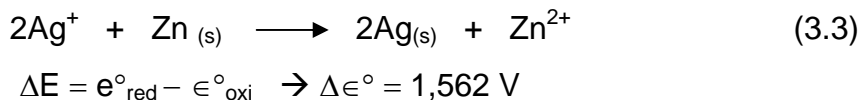
Observando os resultados da Tabela acima, verifica-se que o filme polimérico sofre decomposição numa temperatura média variando de 457,58 a 454,62. Fica claro também, que no segundo caso sobra um resíduo de prata metálica que é observado no fundo do cadinho de platina. A diferença de % massa residual entre as duas análises é de cerca de 9,0 % representada pela massa de prata existente na camada de gelatina dos negativos de raios-X.

### 3.4 ) ESTUDO DA EFICIÊNCIA DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO GALVÂNICA DA PRATA

#### 3.4.1 ) EM SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE $\text{AgNO}_3$

A redução galvânica dos íons prata, isto é, sua redução espontânea pela ação de metais com capacidade de reduzi-la foi estudada empregando-se Zinco ou Cobre metálicos.

Esse processo baseia-se nas reações de oxi-redução descritas abaixo.



As Tabelas 3.11 e 3.12, mostram o comportamento da remoção dos íons prata de soluções sintéticas de  $\text{AgNO}_3$  (10,79 e 1,079 g Ag/L), utilizando-se respectivamente Zinco (folhas zincadas) e Cobre (tubo de uso hidráulico) metálicos.

Nas reações, em ambos os casos, utilizou-se um volume conhecido de cada solução de  $\text{AgNO}_3$  (20,0 mL), e uma área metálica de  $16 \text{ cm}^2$  adicionando-se 20,0 mL de água deionizada. O tempo reacional foi fixado em 30 e 60 minutos e a quantidade de íons Ag (I) remanescente quantificada por titulometria de precipitação com KSCN, conforme descrito no item 2.6.

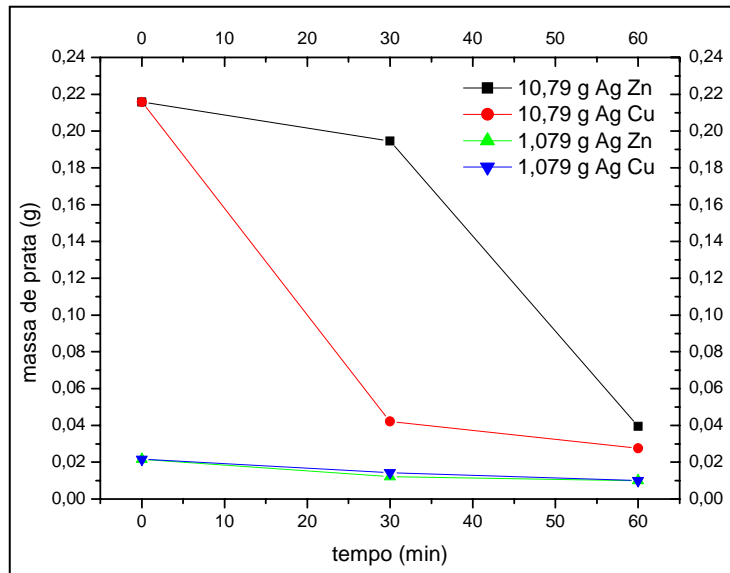
**Tabela 3.11:** Resultados da redução de Prata com Zn metálico (área = 16 cm<sup>2</sup>).

<b>AgNO<sub>3</sub> (g Ag.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>10,79</b>		<b>1,079</b>	
<b>Tempo (min)</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>30</b>	<b>60</b>
<b>Ag(l) inicial (g)</b>	0,2158	0,2158	0,0216	0,0216
<b>Ag(l) final</b>	0,1946	0,0396	0,0121	0,0100
<b>Ag restante (%)</b>	90,12	18,35	56,02	46,30
<b>Ag removida</b>	9,88	81,65	43,98	53,70

**Tabela 3.12:** Resultados da remoção de prata com Cu metálico. (área = 16 cm<sup>2</sup>).

<b>AgNO<sub>3</sub> ( Ag g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>10,79</b>		<b>1,079</b>	
<b>Tempo (min)</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>30</b>	<b>60</b>
<b>Ag(l) inicial (g)</b>	0,2158	0,2158	0,0216	0,0216
<b>Ag(l) final</b>	0,0422	0,0275	0,0143	0,0100
<b>Ag restante (%)</b>	19,56	12,74	66,20	46,30
<b>Ag removida</b>	80,44	87,26	33,80	53,70

Observando os resultados das Tabelas 3.13 e 3.14, verifica-se que a velocidade de remoção dos íons prata foi diferente dependendo do metal utilizado. A partir dos resultados destas Tabelas foi construída a Figura 3.7, que mostra de maneira comparativa o comportamento da redução dos íons prata para cada metal.



**Figura 3.7:** Decaimento da quantidade de íons prata nas soluções estudadas, utilizando Zn e Cu metálicos como agentes redutores.

A Figura 3.7, mostra o decaimento da quantidade de íons prata nas soluções em função do tempo de reação. Quando o cobre é o metal redutor, a velocidade de redução da prata é maior, para uma solução mais concentrada em íons prata. Isto pode ser explicado devido ao fato de que o zinco utilizado (folhas zincadas) possui uma camada passiva protetora, o que pode ter impedido que a reação na superfície metálica fosse mais rápida.

A Tabela 3.14, mostra entretanto, que para uma área de  $16 \text{ cm}^2$  de Cu metálico, apenas 88 % da prata foi removida após 60 minutos de reação. Dessa forma aumentou-se a área de contato do metal redutor com a solução ( $10,79 \text{ g Ag.L}^{-1}$ ) para tentar melhorar a eficiência da remoção dos íons prata da soluções sintéticas.

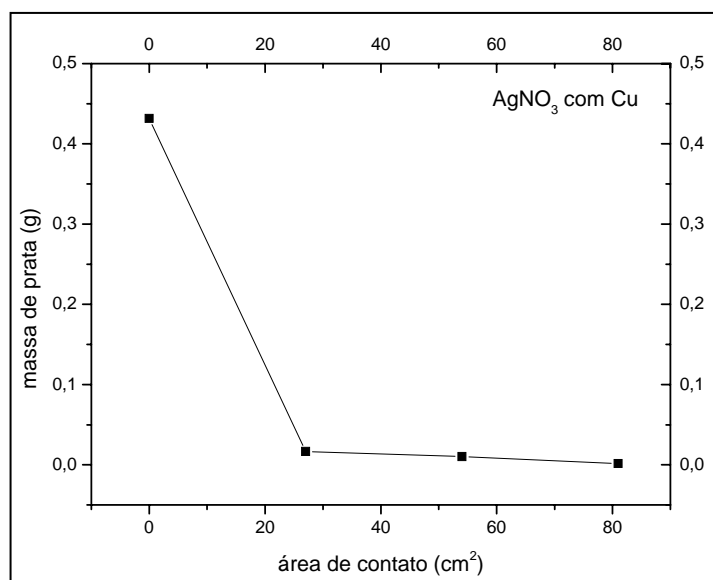
Os experimentos foram repetidos, utilizando cobre para reduzir a prata metálica na solução, elevando a área de contato de  $27$  a  $81 \text{ cm}^2$ , empregando um tempo de reação de 30 min. Os resultados da Tabela 3.13 e da Figura 3.7, mostram um aumento progressivo do percentual removido com elevação da área de contato.



**Tabela 3.13:** Solução de  $\text{AgNO}_3$  ( $10,79 \text{ g Ag.L}^{-1}$ ) com Cu metálico.

Área ( $\text{cm}^2$ )	27	54	81
Ag(I) inicial (g)	0,4316	0,4316	0,4316
Ag(I) final	0,0168	0,0102	0,00155
Ag restante (%)	3,90	2,36	0,36
Ag removida	96,10	97,64	99,64

A Figura 3.8, mostra que a quantidade de prata residual diminui significativamente com o aumento da área reacional.



**Figura 3.8:** Remoção de íons prata por redução com Cu metálico.

### 3.4.2 ) REMOÇÃO DA PRATA DOS EFLUENTES FOTOGRÁFICOS E DE RAIOS-X

A utilização de zinco como metal redutor, visando a remoção da prata e posterior descarte do efluente no meio ambiente é mais vantajosa porque o íon  $\text{Zn}$  (II) resultante na solução tem um efeito limitante um pouco maior do que o Cobre do ponto de vista da legislação CONAMA 20. Já no caso do Cobre metálico, a

formação de íons Cu (II) no efluente final precisa ser controlada para atendimento da legislação (Anexo D), evitando problemas ambientais.

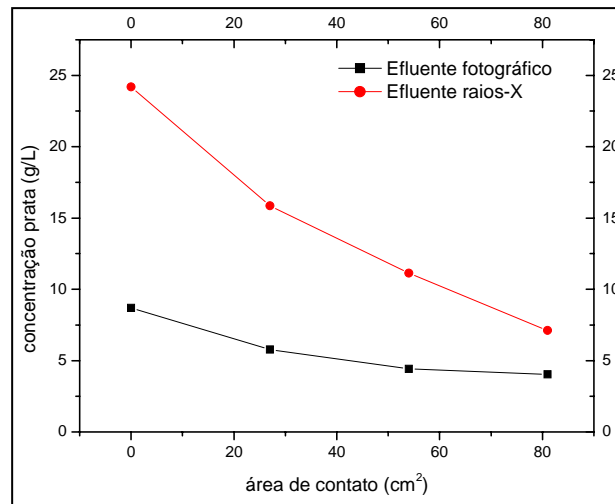
### 3.4. 2.1 ) UTILIZANDO ZINCO METÁLICO (FOLHAS ZINCADAS)

Estudou-se, a redução da prata empregando Zinco metálico, de maneira similar ao estudo realizado com as soluções sintéticas. Considerando que as concentrações de íons prata nos efluentes de revelação de filme fotográfico e de raios-X foram respectivamente de 8,7 e 24,2 g Ag.L<sup>-1</sup> (obtidas por AAS-chama). O Zinco foi o metal escolhido, levando em conta os resultados obtidos quando se estudou a reação de redução com as soluções sintéticas de AgNO<sub>3</sub> (item 3.4.1).

A Tabela 3.14, mostra os resultados obtidos com os efluentes de revelação, e Zinco metálico (folhas zincadas), variando a área de contato de 27 a 81 cm<sup>2</sup> e empregando um tempo de reação 30 minutos. Foi utilizada uma alíquota de 40,0 mL empregando o mesmo procedimento experimental descrito no item anterior. A prata foi quantificada por titulação condutimétrica (ver Anexo B) após o tempo reacional.

**Tabela 3.14:** Resultados da redução de Ag(I) com Zn metálico para um tempo de 30 min, utilizando folha de zincadas.

Área (cm <sup>2</sup> )	Efluente Filme Fotográfico			Efluente de Raios-X		
	27	54	81	27	54	81
<b>Ag(I) inicial (g.L<sup>-1</sup>)</b>	8,7	8,7	8,7	24,2	24,2	24,2
<b>Ag(I) final (g.L<sup>-1</sup>)</b>	5,78	4,42	4,04	15,85	11,14	7,12
<b>% Restante</b>	66,67	50,80	46,44	65,46	46,02	29,41
<b>% Retirada</b>	33,33	49,20	53,56	34,54	53,98	70,59



**Figura 3.9:** Remoção da prata com zinco de folhas zincadas, para um tempo de reação de 30 minutos.

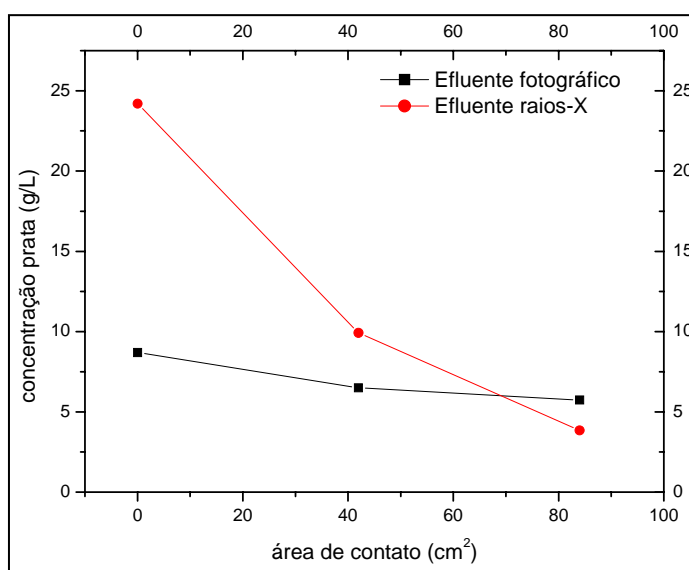
A Figura 3.9, resume os resultados obtidos na Tabela 3.14 para os efluentes de revelação fotográfico e de filmes de raios-X. Nota-se que a diminuição percentual da concentração dos íons prata nos efluentes de raios-X foi maior do que nos efluentes de filmes fotográficos.

### 3.4.2.2 ) UTILIZANDO ZINCO METÁLICO (PILHAS SECAS DESCARREGADAS)

O estudo realizado no item 3.4.2.1 foi repetido empregando-se Zinco metálico (ânodo de pilhas secas descarregadas), procedendo de maneira análoga ao realizado para o Zinco (folhas zincadas). A área total em contato com a solução nesse caso foi variada de 42 a 84 cm<sup>2</sup>, e utilizado um volume de 40,0 mL de cada efluente de revelação. Os resultados obtidos (pelas análises condutimétricas no Anexo C) são indicados na Tabela 3.15, e Figura 3.10.

**Tabela 3.15:** Resultados da redução de Ag(I) com Zn metálico para um tempo de 30 min, utilizando pilhas secas descarregadas, tamanho AA.

	Efluente Filme		Efluente de Raios-X	
	42	84	42	84
<b>Área (cm<sup>2</sup>)</b>	42	84	42	84
<b>Ag(I) inicial (g.L<sup>-1</sup>)</b>	8,7	8,7	24,20	24,20
<b>Ag(I) final</b>	6,50	5,74	9,92	3,85
<b>Ag Restante(%)</b>	74,71	65,98	41,00	15,91
<b>Ag Retirada</b>	25,29	34,02	59,00	84,09



**Figura 3.10:** Remoção da prata com zinco de pilhas secas descarregadas.

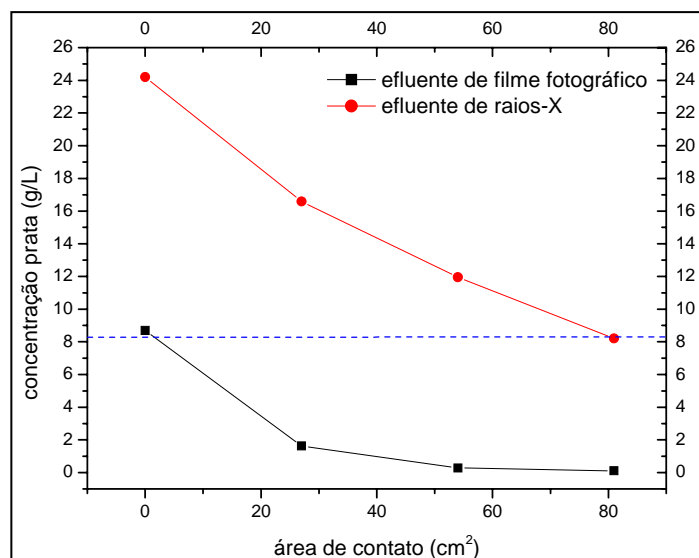
A Figura 3.10, mostra os resultados obtidos na Tabela 3.15, para os efluentes de filmes fotográficos e de raios-X. Neste caso, também observa-se uma diminuição mais sensível dos íons prata para o efluente de raios-X.

### 3.4.2.3 ) UTILIZANDO COBRE METÁLICO (CANOS DE USO HIDRÁULICO)

A reação galvânica de redução da prata foi novamente estudada para os 2 efluentes de revelação fotográfico e de raios-X, empregando Cobre metálico, utilizando 40,0 mL de cada efluente, variando-se a área de contato do metal redutor. A Tabela 3.16 e a Figura 3.11, mostram os resultados da reação de redução galvânica dos efluentes de filme e de raios-X, com Cobre metálico. As análises foram realizadas em duplicatas, e tirada a média dos valores.

**Tabela 3.16:** Resultados das titulações para efluentes de filme e de raios-X.

Área (cm <sup>2</sup> )	Efluente Filme fotográfico			Efluente de Raios-X		
	27	54	81	27	54	81
Ag(I) inicial (g.L <sup>-1</sup> )	8,7	8,7	8,7	24,2	24,2	24,2
Ag(I) final	1,632	0,285	0,117	16,58	11,95	8,216
Ag restante (%)	18,76	3,28	1,34	68,5	49,4	33,9
Ag removida	81,24	96,72	98,66	31,5	50,6	66,1



**Figura 3.11:** Remoção da prata com anéis de Cobre.

O efluente de raios-X, após a etapa de remoção dos íons prata apresentou 66,1 % de redução, o que ainda significa uma concentração de  $8,216 \text{ g Ag.L}^{-1}$ . Quando o efluente de filme fotográfico (contendo  $8,7 \text{ g Ag. L}^{-1}$ ), foi submetido ao mesmo procedimento, a concentração final de íons prata foi reduzida para apenas  $0,117 \text{ g Ag. L}^{-1}$ . Observando-se essa Figura, pode-se esperar que se o efluente de raios-X fosse submetida a uma segunda etapa de redução nas mesmas condições descritas, poderíamos obter a redução dos íons prata da mesma ordem do que foi obtido para o efluente de filme fotográfico.

### 3.5 ) CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A REMOÇÃO DA PRATA POR REDUÇÃO GALVÂNICA

Os resultados obtidos para a redução da prata dos efluentes fotográficos e de raios-X, embora estes efluentes sejam misturas relativamente complexas, mostraram pouca variação no que diz respeito a eficiência das reações de redução galvânica. A análise quantitativa dos íons  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{HSO}_3^-$ , que poderiam sofrer reações de oxi-redução paralelas, foi realizada após o processo de remoção

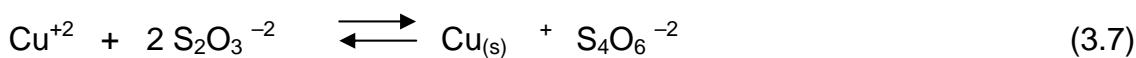
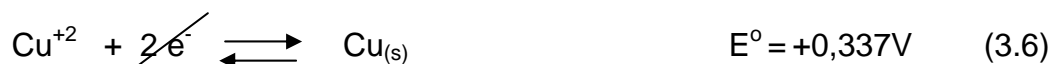
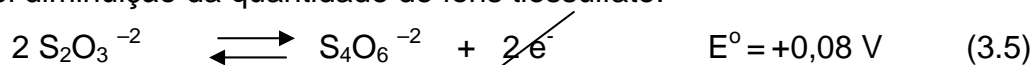
da prata. Os resultados experimentais são indicados na Tabela 3.17 que resumem os valores obtidos para a reação com o Cobre em cada um dos efluentes.

Tabela 3.17: **Resultados obtidos para a redução galvânica dos efluentes fotográficos com Cobre metálico.**

Área (cm <sup>2</sup> )	Efluentes					
	Filme fotográfico			Raios-X		
	27	54	81	27	54	81
<b>Ag (g.L<sup>-1</sup>)</b>						
<b>Inicial</b>	8,700	8,700	8,700	24,20	24,20	24,20
<b>Final</b>	1,632	0,285	0,117	16,58	11,95	8,216
<b>Removida (%)</b>	81,24	96,72	98,66	31,5	50,6	66,1
<b>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup> + HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> (g.L<sup>-1</sup>)</b>						
<b>Inicial</b>	51,02	51,02	51,02	55,66	55,66	55,66
<b>Final</b>	21,11	20,41	20,41	21,87	23,11	23,55
<b>Redução (%)</b>	58,6	60,0	60,0	60,7	58,5	57,7

Observando-se a Tabela acima, fica evidente a existência de reações paralelas de oxi-redução com o Cobre metálico e também com a própria prata metálica resultante da reação galvânica, que vão levar a uma redução significativa dos íons S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup> + HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> presentes nos efluentes de revelação fotográfica e de raios-X.

As reações secundárias dos íons tiosulfato pela ação do cobre metálico e do zinco metálico são processos espontâneos que serão responsáveis pela sensível diminuição da quantidade de íons tiosulfato.



$$\Delta E^{\circ} = (0,337\text{V} - (+0,08\text{V})) = 0,329\text{V}$$

### **3.6 ) PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS DE PRATA DE A PARTIR DA PRATA REMOVIDA DOS EFLUENTE OU DOS NEGATIVOS DE RAIOS-X**

A remoção da prata metálica existente nos filmes poliméricos de negativos fotográficos pode ser feita de maneira rápida pela utilização de solução de ácido nítrico ou por soluções de Hipoclorito de sódio (água sanitária) (KUYA, MIUIACO K., 1993). De maneira análoga, a prata metálica removida dos efluentes fotográficos poderia ser também tratada e transformada em produtos químicos derivados da prata de maior valor agregado.

Utilizando-se amostras de negativos de raios-X, obteve-se soluções contendo íons prata, que foram utilizados para o preparo de alguns sais de prata. O procedimento experimental utilizado para a remoção da prata contida nos negativos de raios-X empregou uma dissolução da prata com  $\text{HNO}_3$  concentrado, e em seguida a conversão do nitrato de prata obtido, de acordo com o fluxograma da Figura 2.4 pág. 24.

A Tabela 3.18, foi construída utilizando-se o custo de cotação da prata metálica, de 700 reais por Kg. O custo de preparação dos sais considerou que a conversão fosse estequiométrica (conversão de 100%). Nesse caso a massa de cada sal obtido foi multiplicada pelo custo da prata e considerado o custo dos reagentes necessários para preparação dos sais. Observa-se que, o custo de venda de cada reagente é no mínimo 8 vezes o valor agregado total. Isto significa, que produzir reagentes dessa forma é uma maneira de agregar valor aos produtos finais.



**Tabela 3.18:** Comparação entre o custo de preparação e o preço de venda (considerando um reagente P.A., cotado pela FLUKA em seu catálogo de 1996).

<b>Sal</b>	<b>Massa de sal obtida (g)</b>	<b>Valor Agregado do sal + reagentes (R\$)</b>	<b>Valor total (R\$)</b>	<b>Valor Reag. P.A. (FLUKA) (R\$/Kg)</b>
AgSCN	1538	1077 + 9,2	1086,2	28560
AgI	1537	1076 + 31,4	1107,4	10820
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	2176	1523 + 6,2	1529,2	12360
AgNO <sub>3</sub>	1574	1102 + 0,9	1102,9	8560

Obs.: Valor (R\$ 700/kg) de Ag.

## Capítulo IV

### 4) CONSIDERAÇÕES SOBRE A VIABILIDADE E POSSIBILIDADES DE RECUPERAR PRATA EM EFLUENTES FOTOGRÁFICOS

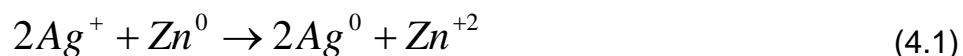
Tabela 4.1: Número de lojas fotográficas e de hospitais nas cidades localizadas no fundo do Vale do Paraíba.

Cidade	População	Nº de lojas de revelação	Nº de hospitais
Guaratinguetá	107884/ 751	3	2
Lorena	80382/ 414	4	2
Cruzeiro	74986 /305	1	1
Aparecida	35414 /121	3	1
Cachoeira Paulista	28435/288	1	1
Roseira	9304/ 130	--	--
Potim	14793/45	--	--
<b>TOTAL</b>	<b>351198</b>	<b>12</b>	<b>7</b>

#### 4.1- RECUPERAÇÃO GALVÂNICA DA PRATA UTILIZANDO MATERIAL RECICLÁVEL

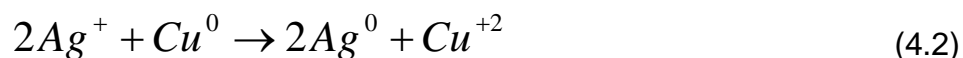
Na recuperação da prata por redução galvânica dos efluentes fotográficos, podemos utilizar carcaças de pilhas descarregadas cujo ânodo é feito de zinco metálico. É também possível, empregar sucatas de fios e canos de cobre metálico como metal redutor da prata.

As reações 4.1 e 4.2, mostram as reações envolvidas na redução galvânica dos íons  $Ag^+$  com o Zn e Cu metálicos, para recuperar 1 Kg de prata contida nestas soluções.



215,8 g    65,4

1000,0 g    x                    x = 303 g de zinco por kg de prata produzida



215,8 g    63,6 g

1000,0 g    y                    y = 295 g de Cu por kg de prata produzida

Como cada pilha média, contém aproximadamente 9,0 gramas de Zn metálico, seriam necessárias 34 pilhas médias para reduzir 1 Kg de Ag contida nas soluções de revelação. Para reduzir toda a prata gerada nas cidades localizadas no fundo do Vale do Paraíba acima mencionadas, seriam consumidas 21202 pilhas/mês (254429 pilhas/ano) ou 0,127 pilhas/ano por habitante. Esse valor é insignificante comparado ao consumo per capita de 5 pilhas ano por habitante. Dessa forma, apenas no Vale do Paraíba, teríamos uma disponibilidade de 16000000 pilhas descartadas anualmente (AFONSO, J. C., et al, 2003).

## **Capítulo V**

### **5 ) CONCLUSÕES**

A partir dos resultados das reações de redução galvânica da prata por cobre ou zinco metálicos, pode-se observar que os dois metais são capazes de reduzir a prata de maneira rápida e eficiente.

A reação galvânica, utilizando soluções sintéticas de  $\text{AgNO}_3$  (de concentrações de 10,7 e 1,07  $\text{g.L}^{-1}$ ), da ordem de concentração daquelas presentes nos efluentes de revelação fotográfica, observou-se que a remoção foi maior num mesmo intervalo de tempo.

Nas soluções de efluentes fotográficos, misturas muito mais complexas, onde os íons  $\text{Ag (I)}$  são complexados com íons tiosulfato, o comportamento de redução foi similar ao daquele observado com as soluções sintéticas. Novamente, o Cobre removeu uma porcentagem maior de prata do efluente.

A otimização do percentual de redução depende da quantidade inicial de prata nos efluentes utilizados e da área do metal utilizado para a redução destes íons.

## **Capítulo VI**

### **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Os resultados obtidos neste trabalho cumpriram o objetivo proposto que era de investigar a viabilidade de aproveitamento da prata contida nos efluentes fotográficos.

Esse metal precioso cuja cotação no mercado internacional oscila ao redor de U\$ 7.00 a onça ou R\$698,77 por Kg.

As soluções de efluentes de revelação fotográfica e de raios-X contém respectivamente 8,7 e 24,2 g.L<sup>-1</sup>, o que representaria um valor agregado de R\$ 5,84 e R\$ 16,91 por litro.

A agregação de valores poderia ser ainda maior se a prata fosse convertida em produtos químicos de grau analítico.

A Tabela 3.20 da página 55 demonstra que o preço de comercialização dos sais de prata descritos tem um preço por Kg do composto mais elevado do que aquele referente a prata contida e seu custo de preparação, também descrita na mesma Tabela.

Esse fator multiplicativo é de no mínimo 8 vezes o custo de preparação em escala de laboratório, o que é um ganho considerável.

Dessa forma a sugestão para trabalhos futuros seria otimizar os processamentos de preparação dos sais descritos na Figura 2.4 do item bem como, fazer a análise da composição e pureza dos sais de prata preparados pela rota descrita.

Outra proposta interessante seria a organização de um programa de coleta de pilhas secas, alcalinas, baterias de Níquel/Cádmio e de Lítio no município de Lorena, visando não só conscientizar a comunidade para a necessidade de dar um destino a esse tipo de “lixo” que é descartado de maneira aleatória e discriminada.

## 7 ) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, J. C.; BARANDAS, A. P. M G.; SILVA, G. A. P.; FONSECA, S. G.;  
"Processamento da Pasta Eletrolítica de Pilhas Usadas", Química Nova, Vol.  
26, No. 4, 573-577, 2003.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C. DE; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S.;  
"Química Analítica Quantitativa Elementar", 2<sup>a</sup> edição, Editora Edgard  
Blücher LTDA, pág. 78, 1979.

BRETT, ANA MARIA OLIVEIRA; BRETT, CHRISTOPHER, M. A.;  
"Eletroquímica (Princípios, Métodos E Aplicações)" Livraria Almedina,  
Coimbra, pág. 14-26, 1996.

BUSER, KENNETH R.; RETTING, THOMAS A.,"Recovery of Silver from  
Photographic Films by High Shear Conditions" United States Patent,  
n° 4,612,057, 1986.

CONAMA - Conselho Nacional Do Meio Ambiente - res. N° 20 de 10 de junho de  
1986, p. 11356 - (1986);

DÜRR DENTAL, MANUAL DE INSTRUÇÕES; "Instruções de Montagem e de  
Utilização Aparelho de Revelação de Películas Radio- Gráficas Dürr  
Xr 24 Pro", 2003.

MARTINS, FERNANDO.; "Sistemas Fotográficos" : pode ser encontrado no  
seguinte endereço eletrônico: <http://w3.ualg.pt/~fmmartin/Livros.htm> , acessado  
em: 09/ 03/2003.

FITERMAN , IZANÉIA RODRIGUES; **“Prata”** : pode ser encontrado no seguinte endereço eletrônico:

[www.dnrm.gov.br/dnrm\\_legis/Balanco01/pdf/prata.pdf](http://www.dnrm.gov.br/dnrm_legis/Balanco01/pdf/prata.pdf), acessado em: 5/11/2004.

HARRIS, DANIEL C.; **"Análise Química Quantitativa"**, Rio de Janeiro, LTC, Editora, 5ª edição, pág. 286, 1999.

HOCHBERG, JEROME, **"Recovery of Silver From Photographic Film with High Shear and Caustic"**, United States Patent, nº 4,799,954, 1989.

HOCEVAR, C. M., RODRIGUEZ, M. T. R.; **"Avaliação do Impacto Ambiental Gerado por Efluentes Fotográficos, Gráficos e Radiológicos em Porto Alegre"** Engenharia sanitária e Ambiental, vol. 7, nº 3, jul/set 2002 e nº 4, Out/dez 2002, 139-143.

LEE, J.D.; **“ Química Inorgânica não tão Consisa”**, editora Edgard Blucher Ltda, 5ª edição, São Paulo, pág. 415-420, 1996.

KODAK ENVIRONMENTAL SERVICES; J 210; **“Sources of Silver in Photographic Processing Facilities”** : pode ser encontrado no seguinte endereço eletrônico: [www.kodak.com](http://www.kodak.com), acessado em: 12/03/2003.

KUYA, MIUACO K., **"Recuperação de Prata de Radiografias: Uma Experiência Usando recursos Caseiros"** Química Nova, Vol. 16, No. 5, 474-476, 1993.

MESSERSCHMIDT, H., **"Method for Recovering Silver from Waste Photographic Film and Paper"** US Patent, nº 4.759.914 ( 1988).

MORENO GARCIA, R., **"The Recovery of Silver from Photographic Film: A Study of the Leaching Reaction with Cyanide Solution for Industrial Use"**, Hidrometallurgy, 16, 395-400, (1986).

NAKIBOGLU, NURI; TOSCALI, DUYGU; NISLI, GUREL; "A Novel Recovery Method from Waste Photographic Films with NaOH Stripping", Turk Journal of Chemistry, 27 (2003), 127-133.

PARMAC, S.; CASTOV, I.; TRESTIOREANU, F.; BELEUA, V.; POLGAR, I.; STEANCIU, M. AND TURTURICA, L.; Romanian Patent, RO n° 95470, (1988).

PINTO, J. LEMOS; "Processamento de Emulsões" pode ser encontrado no seguinte endereço eletrônico:

<http://camaraescura.no.sapo.pt/tecnicas/emulsao/capas/emulsao.htm>

acessado em: 20/03/2003.

QUAGLIANO, J.V.; VALLARINO, L.M.; "Química" Editora Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, 3ª edição, 1973.

SAYED, S.; SURESHA, S.L.M.; SHARMA, L.M. and SYED, A. A.; "Clean Technology for the Recovery of Silver from Processed Radiographic Films" Hydrometallurgy, 63, 277-280, 2002.

WORLDWIDE ASSOCIATION OF SILVER MINERS, REFINERS, MANUFACTURERS, FABRICATORS. " Usos e Consumo de Prata" : pode ser encontrado no seguinte endereço eletrônico:

<http://www.silverinstitute.org/uses.html>; acessado: 12/03/2003.

ULLMANN'S; " Encyclopedia of Industrial Chemistry" New York, Editora VCH; vol. A24, pág. 107-164, 1993.



# **ANEXOS**

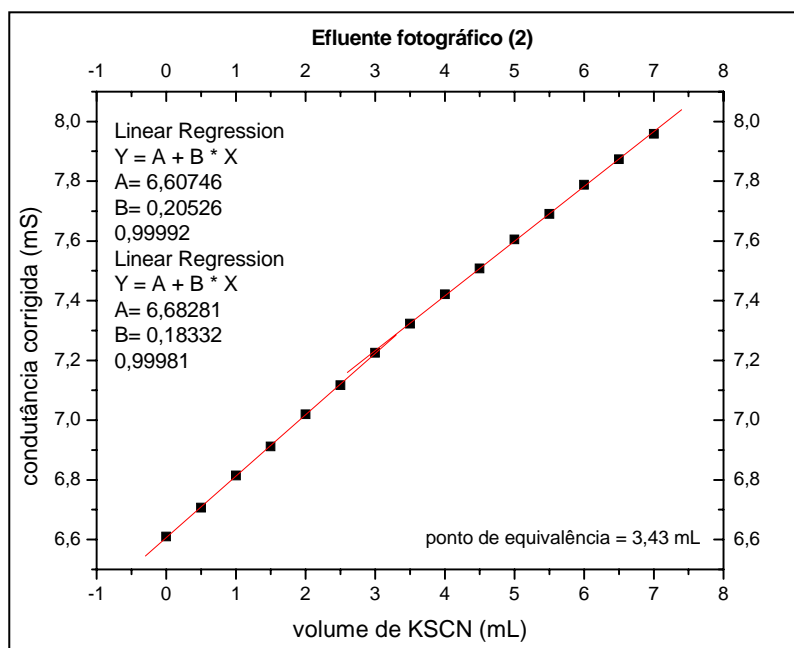
## **ANEXO A: Resultados das titulações condutimétricas na caracterização dos efluentes de filme e de raios-X.**

As Tabelas do anexo A seguinte referem-se as titulação condutimétricas realizadas para a quantificação dos ions prata dos efluentes de revelação de filmes fotográficos e de raios-X.

A partir de cada Tabela foi construído um gráfico para determinação da concentração de prata nas soluções tituladas.

**Tabela A.1:** Resultados da titulação condutimétrica para o efluente fotográfico (Triplicata 2).

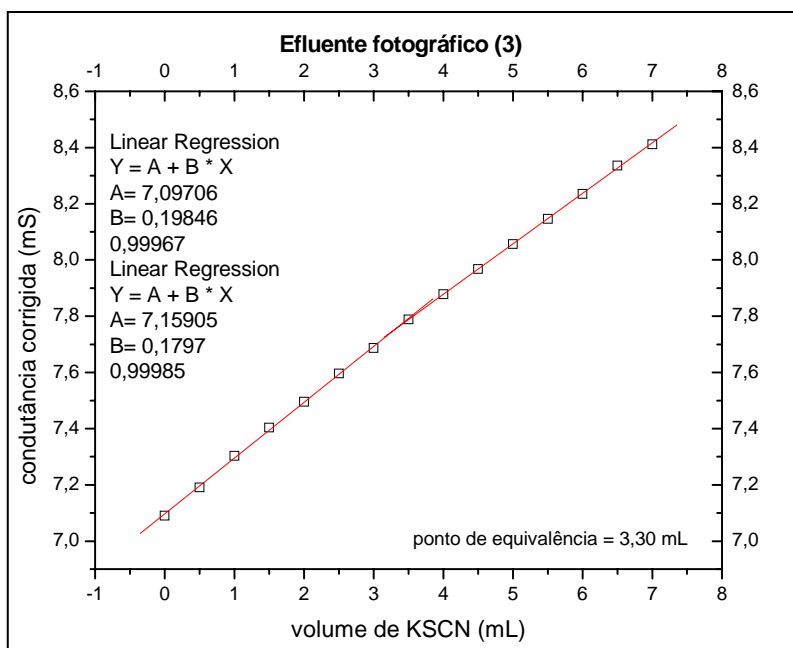
<b>Volume de KSCN (mL)</b>	<b>Fator de diluição <i>f</i></b>	<b>Condutância (mS)</b>	<b>Condutância corrigida (mS)</b>
0,00	1,00	6,61	6,61
0,50	1,01	6,61	6,71
1,00	1,03	6,62	6,81
1,50	1,04	6,62	6,91
2,00	1,06	6,63	7,02
2,50	1,07	6,63	7,12
3,00	1,09	6,64	7,23
3,50	1,10	6,64	7,32
4,00	1,12	6,64	7,42
4,50	1,13	6,63	7,51
5,00	1,15	6,63	7,61
5,50	1,16	6,62	7,69
6,00	1,18	6,62	7,79
6,50	1,19	6,61	7,87
7,00	1,21	6,60	7,96



**Figura A.1:** Curva de titulação do efluente fotográfico com KSCN pelo método da condutimetria.

**Tabela A.2:** Resultados da titulação condutimétrica para efluente fotográfico (Triplicata 3).

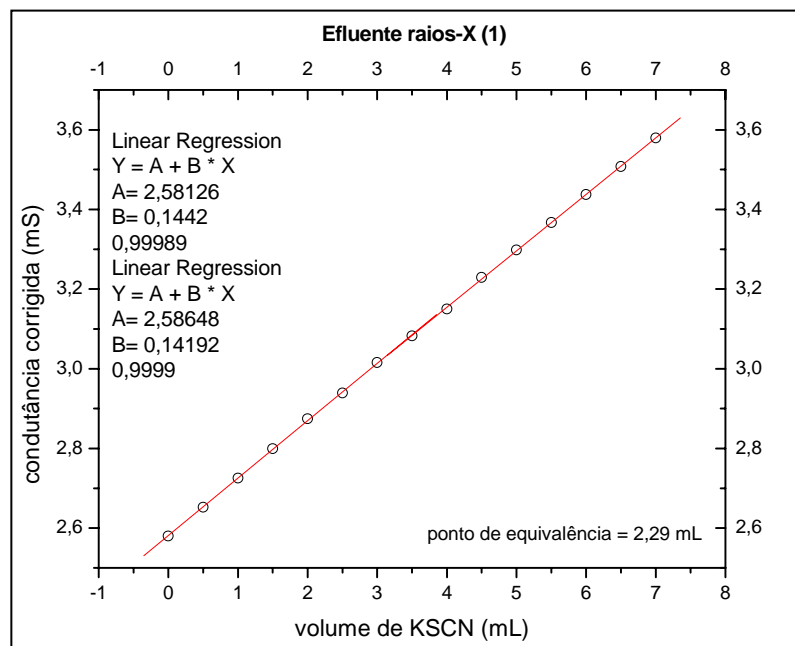
Volume de KSCN (mL)	Fator de diluição $f$	Condutância (mS)	Condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	7,09	7,09
0,50	1,01	7,09	7,19
1,00	1,03	7,10	7,30
1,50	1,04	7,10	7,40
2,00	1,06	7,09	7,50
2,50	1,07	7,09	7,60
3,00	1,09	7,08	7,69
3,50	1,10	7,08	7,79
4,00	1,11	7,07	7,88
4,50	1,13	7,06	7,97
5,00	1,14	7,05	8,06
5,50	1,16	7,04	8,15
6,00	1,17	7,03	8,24
6,50	1,19	7,03	8,34
7,00	1,20	7,01	8,41



**Figura A.2:** Curva de titulação do efluente fotográfico com KSCN pelo método da condutimetria.

**Tabela A.3:** Resultados da titulação condutimétrica para efluente de raios-X (Triplicata 2).

Volume de KSCN (mL)	Fator de diluição $f$	Condutância (mS)	Condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	2,58	2,58
0,50	1,02	2,61	2,65
1,00	1,03	2,64	2,73
1,50	1,05	2,67	2,80
2,00	1,06	2,70	2,87
2,50	1,08	2,72	2,94
3,00	1,10	2,75	3,02
3,50	1,11	2,77	3,08
4,00	1,13	2,79	3,15
4,50	1,15	2,82	3,23
5,00	1,16	2,84	3,30
5,50	1,18	2,86	3,37
6,00	1,19	2,88	3,44
6,50	1,21	2,90	3,51
7,00	1,23	2,92	3,58

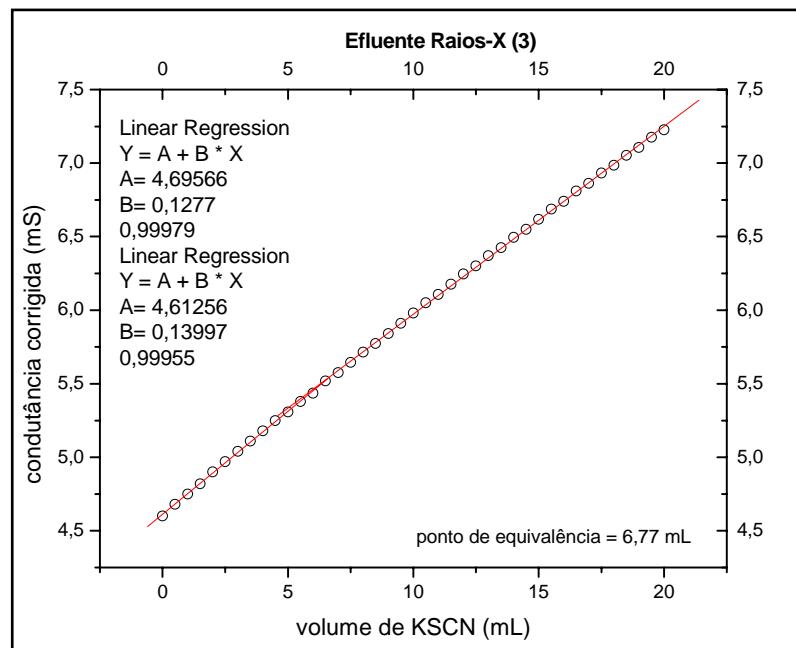


**Figura A.3:** Curva de titulação do efluente de Raios-X com KSCN por condutimetria.

**Tabela A.4:** Resultados da titulação condutimétrica do efluente de raios-X (Triplicata 3).

Volume de KSCN (mL)	Fator de diluição $f$	Condutância (mS)	Condutância corrigida (mS)
0,00	1,0000	4,6000	4,6000
0,50	1,0152	4,6100	4,6798
1,00	1,0303	4,6100	4,7497
1,50	1,0455	4,6100	4,8195
2,00	1,0606	4,6200	4,9000
2,50	1,0758	4,6200	4,9700
3,00	1,0909	4,6200	5,0400
3,50	1,1061	4,6200	5,1100
4,00	1,1212	4,6200	5,1800
4,50	1,1364	4,6200	5,2500
5,00	1,1515	4,6100	5,3085
5,50	1,1667	4,6100	5,3783
6,00	1,1818	4,6000	5,4364
6,50	1,1970	4,6100	5,5180
7,00	1,2121	4,6000	5,5758
7,50	1,2273	4,6000	5,6455
8,00	1,2424	4,6000	5,7152
8,50	1,2576	4,5900	5,7723

9,00	1,2727	4,5900	5,8418
9,50	1,2879	4,5900	5,9114
10,00	1,3030	4,5900	5,9809
10,50	1,3182	4,5900	6,0505
11,00	1,3333	4,5800	6,1067
11,50	1,3485	4,5800	6,1761
12,00	1,3636	4,5800	6,2455
12,50	1,3788	4,5700	6,3011
13,00	1,3939	4,5700	6,3703
13,50	1,4091	4,5600	6,4255
14,00	1,4242	4,5600	6,4945
14,50	1,4394	4,5500	6,5492
15,00	1,4545	4,5500	6,6182
15,50	1,4697	4,5500	6,6871
16,00	1,4848	4,5400	6,7412
16,50	1,5000	4,5400	6,8100
17,00	1,5152	4,5300	6,8636
17,50	1,5303	4,5300	6,9323
18,00	1,5455	4,5200	6,9855
18,50	1,5606	4,5200	7,0539
19,00	1,5758	4,5100	7,1067
19,50	1,5909	4,5100	7,1750
20,00	1,6061	4,5000	7,2273



**Figura A.4:** Curva de titulação do efluente de Raios-X com KSCN pelo método da condutimetria.

## **ANEXO B: Resultados da titulação condutimétrica dos efluentes fotográficos e de raios-X após a reação com zinco metálico (folhas zincadas).**

As Tabelas do anexo B seguinte, referem-se as titulações condutimétricas realizadas para a quantificação dos íons prata dos efluentes de revelação de filmes fotográficos e de raios-X, após a remoção da prata como o zinco metálico (folhas zincadas). A partir de cada Tabela foi construído um gráfico para determinação da concentração de prata nas soluções tituladas.

**Tabela B.1:** Resultados da titulação do efluente fotográfico com 1 anel de zinco (Duplicata 1).

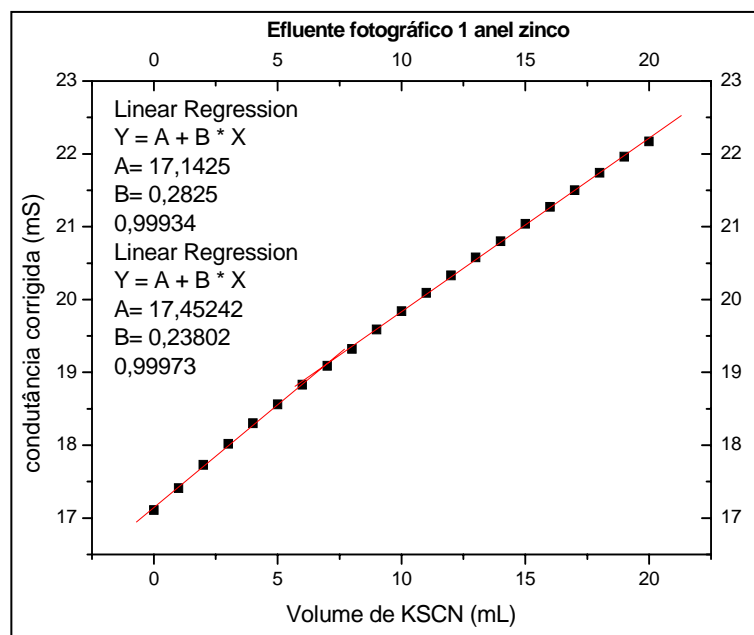
<b>Volume KSCN (mL)</b>	<b>fator diluição <i>f</i></b>	<b>Condutância (mS)</b>	<b>Condutância corrigida (mS)</b>
0,00	1,00	15,93	15,93
1,00	1,03	15,84	16,24
2,00	1,05	15,74	16,53
3,00	1,08	15,63	16,80
4,00	1,10	15,54	17,09
5,00	1,13	15,40	17,33
6,00	1,15	15,30	17,60
7,00	1,18	15,20	17,86
8,00	1,20	15,09	18,11
9,00	1,23	14,99	18,36
10,00	1,25	14,88	18,60
11,00	1,28	14,76	18,82
12,00	1,30	14,66	19,06
13,00	1,33	14,56	19,29
14,00	1,35	14,45	19,51
15,00	1,38	14,35	19,73
16,00	1,40	14,24	19,94
17,00	1,43	14,14	20,15
18,00	1,45	14,05	20,37
19,00	1,48	13,96	20,59
20,00	1,50	13,88	20,82

**Figura B.1:** Gráfico titulação condutimétrica efluente fotográfico 1 anel.

Volume de viragem = 6,50 mL.

**Tabela B.2:** Resultados da titulação do efluente fotográfico com 2 anéis de zinco (Duplicata 2).

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	Condutância (mS)	Condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	17,11	17,11
1,00	1,03	16,99	17,41
2,00	1,05	16,89	17,73
3,00	1,08	16,76	18,02
4,00	1,10	16,64	18,30
5,00	1,13	16,50	18,56
6,00	1,15	16,37	18,83
7,00	1,18	16,25	19,09
8,00	1,20	16,10	19,32
9,00	1,23	15,99	19,59
10,00	1,25	15,87	19,84
11,00	1,28	15,76	20,09
12,00	1,30	15,64	20,33
13,00	1,33	15,53	20,58
14,00	1,35	15,41	20,80
15,00	1,38	15,30	21,04
16,00	1,40	15,19	21,27
17,00	1,43	15,09	21,50
18,00	1,45	14,99	21,74
19,00	1,48	14,89	21,96
20,00	1,50	14,78	22,17



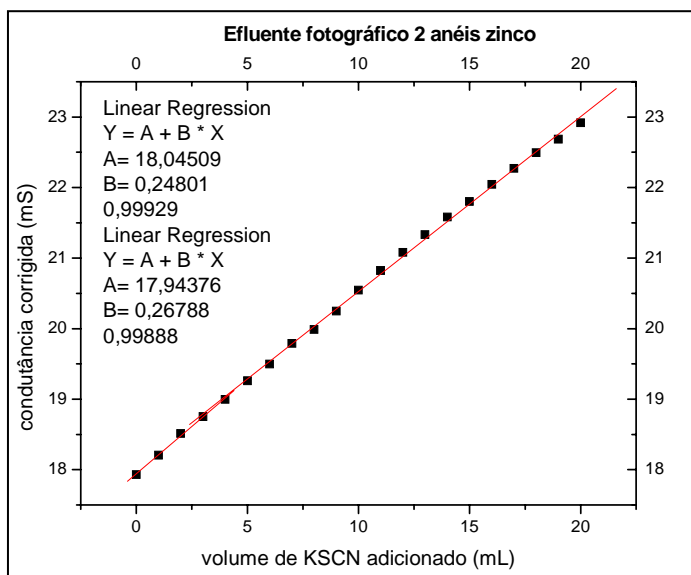
**Figura B.2:** Gráfico titulação condutimétrica efluente fotográfico 1 anel.

Volume de viragem = 6,97 mL.

**Tabela B.3:** Resultados da titulação do efluente fotográfico com 2 anéis de zinco (Duplicata 1).



Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	Condutância (mS)	condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	17,93	17,93
1,00	1,02	17,85	18,21
2,00	1,04	17,80	18,51
3,00	1,06	17,69	18,75
4,00	1,08	17,59	19,00
5,00	1,10	17,51	19,26
6,00	1,12	17,41	19,50
7,00	1,14	17,36	19,79
8,00	1,16	17,23	19,99
9,00	1,18	17,16	20,25
10,00	1,20	17,12	20,54
11,00	1,22	17,07	20,83
12,00	1,24	17,00	21,08
13,00	1,26	16,93	21,33
14,00	1,28	16,86	21,58
15,00	1,30	16,77	21,80
16,00	1,32	16,70	22,04
17,00	1,34	16,62	22,27
18,00	1,36	16,54	22,49
19,00	1,38	16,44	22,69
20,00	1,40	16,37	22,92

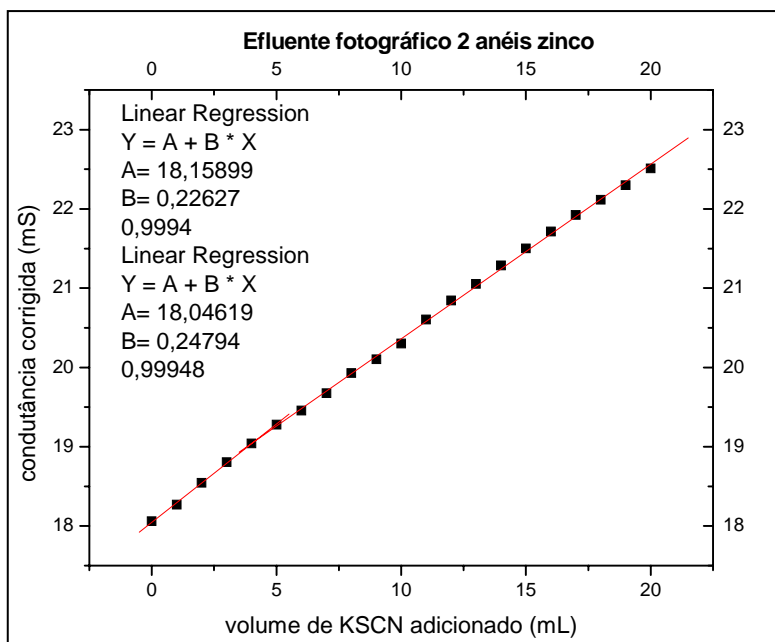


**Figura B.3:** Gráfico titulação condutimétrica efluente fotográfico 2 anéis zinco.

Volume de viragem = 5,10 mL.

**Tabela B.4:** Resultados da titulação do efluente fotográfico com 2 anéis de zinco (Duplicata 2).

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	Condutância (mS)	condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	18,12	18,12
1,00	1,02	17,91	18,27
2,00	1,04	17,83	18,54
3,00	1,06	17,74	18,80
4,00	1,08	17,63	19,04
5,00	1,10	17,59	19,35
6,00	1,12	17,37	19,45
7,00	1,14	17,26	19,68
8,00	1,16	17,18	19,93
9,00	1,18	17,01	20,07
10,00	1,20	16,90	20,28
11,00	1,22	16,89	20,61
12,00	1,24	16,81	20,84
13,00	1,26	16,71	21,05
14,00	1,28	16,63	21,29
15,00	1,30	16,54	21,50
16,00	1,32	16,45	21,71
17,00	1,34	16,36	21,92
18,00	1,36	16,26	22,11
19,00	1,38	16,16	22,30
20,00	1,40	16,08	22,51

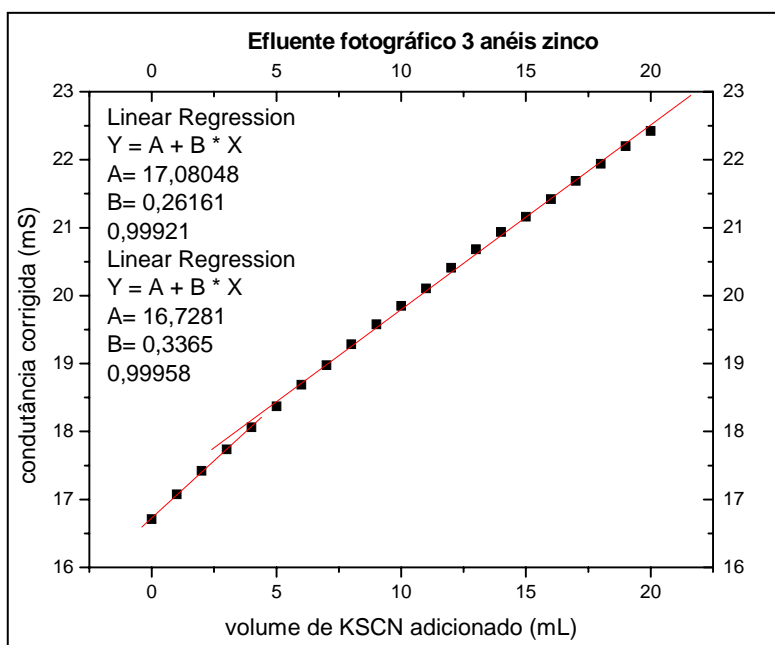


**Figura B.4:** Gráfico titulação condutimétrica efluente fotográfico 2 anéis zinco.

Volume de viragem = 5,20 mL.

**Tabela B.5:** Resultados da titulação do efluente fotográfico com 3 anéis de zinco.

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	condutância (mS)	condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	16,71	16,71
1,00	1,03	16,66	17,08
2,00	1,05	16,59	17,42
3,00	1,08	16,50	17,74
4,00	1,10	16,42	18,06
5,00	1,13	16,33	18,37
6,00	1,15	16,25	18,69
7,00	1,18	16,15	18,98
8,00	1,20	16,07	19,28
9,00	1,23	15,98	19,58
10,00	1,25	15,88	19,85
11,00	1,28	15,77	20,11
12,00	1,30	15,70	20,41
13,00	1,33	15,61	20,68
14,00	1,35	15,51	20,94
15,00	1,38	15,39	21,16
16,00	1,40	15,30	21,42
17,00	1,43	15,22	21,69
18,00	1,45	15,13	21,94
19,00	1,48	15,05	22,20
20,00	1,50	14,95	22,43

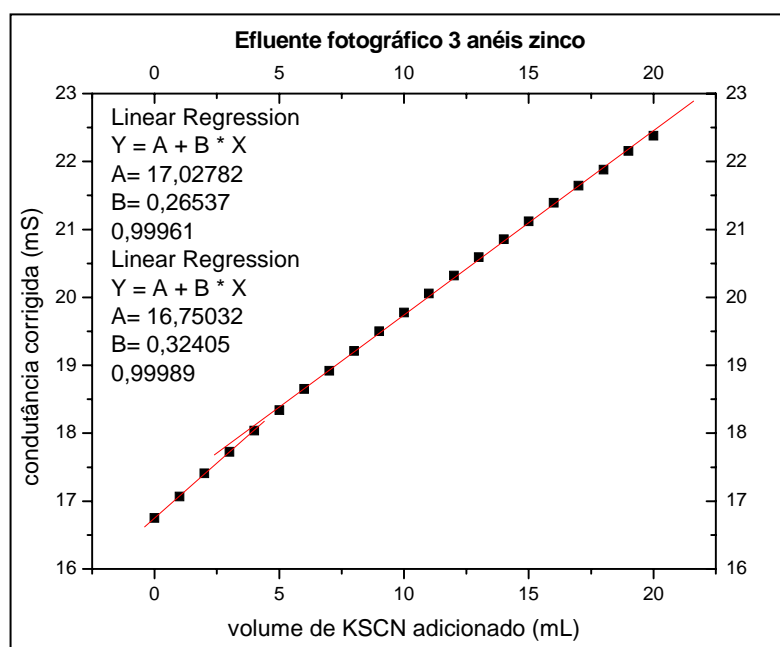


**Figura B.5:** Gráfico titulação condutimétrica efluente fotográfico 3 anéis zinco.

Volume de viragem = 4,70 mL.

**Tabela B.6:** Resultados da titulação do efluente fotográfico com 3 anéis de zinco  
(Duplicata 2).

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	Condutância (mS)	condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	16,75	16,75
1,00	1,03	16,65	17,07
2,00	1,05	16,58	17,41
3,00	1,08	16,49	17,73
4,00	1,10	16,40	18,04
5,00	1,13	16,30	18,34
6,00	1,15	16,22	18,65
7,00	1,18	16,10	18,92
8,00	1,20	16,01	19,21
9,00	1,23	15,92	19,50
10,00	1,25	15,82	19,78
11,00	1,28	15,73	20,06
12,00	1,30	15,63	20,32
13,00	1,33	15,54	20,59
14,00	1,35	15,45	20,86
15,00	1,38	15,36	21,12
16,00	1,40	15,28	21,39
17,00	1,43	15,19	21,65
18,00	1,45	15,09	21,88
19,00	1,48	15,02	22,15
20,00	1,50	14,92	22,38

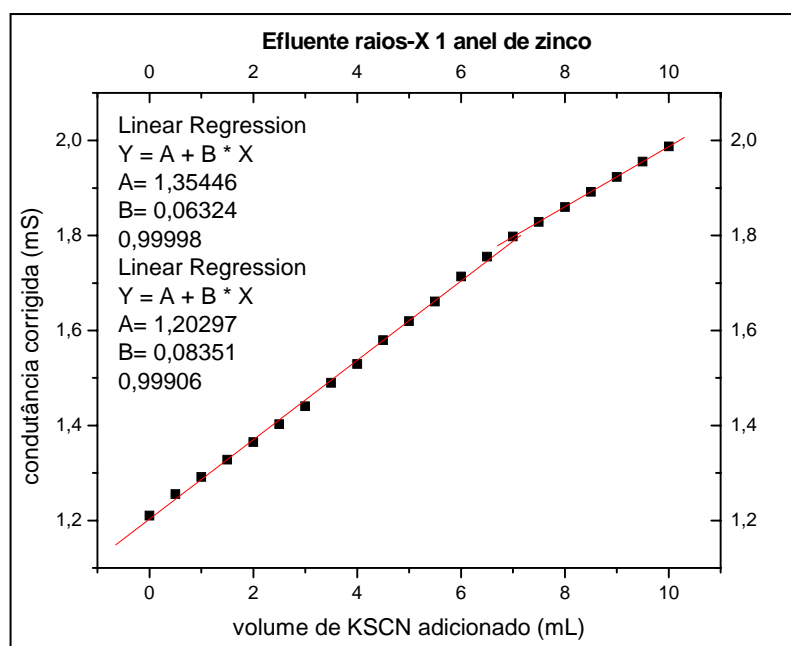


**Figura B.6:** Gráfico titulação condutimétrica efluente fotográfico 3 anéis zinco.

Volume de viragem = 4,73 mL.

**Tabela B.7:** Resultados da titulação do efluente de raios-X com 1 anel de zinco (Duplicata 1).

Volume KSCN (mL)	fator diluição $f$	Condutância (mS)	condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	1,21	1,21
0,50	1,01	1,24	1,26
1,00	1,03	1,26	1,29
1,50	1,04	1,28	1,33
2,00	1,05	1,30	1,37
2,50	1,06	1,32	1,40
3,00	1,08	1,34	1,44
3,50	1,09	1,37	1,49
4,00	1,10	1,39	1,53
4,50	1,11	1,42	1,58
5,00	1,13	1,44	1,62
5,50	1,14	1,46	1,66
6,00	1,15	1,49	1,71
6,50	1,16	1,51	1,76
7,00	1,18	1,53	1,80
7,50	1,19	1,54	1,83
8,00	1,20	1,55	1,86
8,50	1,21	1,56	1,89
9,00	1,23	1,57	1,92
9,50	1,24	1,58	1,96
10,00	1,25	1,59	1,99

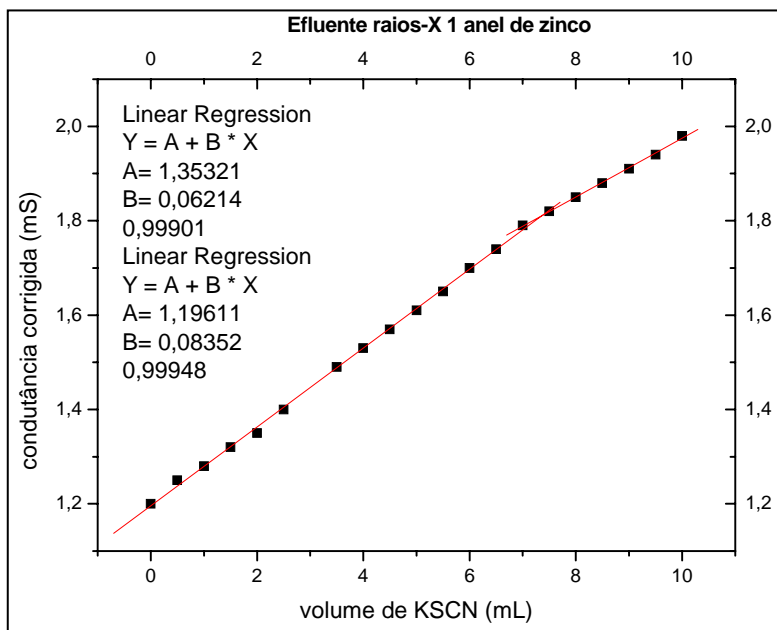


**Figura B.7:** Gráfico titulação condutimétrica efluente de raios-X 1 anel zinco.

Volume de viragem = 7,47 mL.

**Tabela B.8:** Resultados da titulação do efluente de raios-X com 1 anel de zinco (Duplicata 2).

<b>Volume KSCN (mL)</b>	<b>fator diluição <i>f</i></b>	<b>Condutância (mS)</b>	<b>condutância corrigida (mS)</b>
0,00	1,00	1,20	1,20
0,50	1,01	1,23	1,25
1,00	1,03	1,25	1,28
1,50	1,04	1,27	1,32
2,00	1,05	1,29	1,35
2,50	1,06	1,32	1,40
3,50	1,09	1,37	1,49
4,00	1,10	1,39	1,53
4,50	1,11	1,41	1,57
5,00	1,13	1,43	1,61
5,50	1,14	1,45	1,65
6,00	1,15	1,48	1,70
6,50	1,16	1,50	1,74
7,00	1,18	1,52	1,79
7,50	1,19	1,53	1,82
8,00	1,20	1,54	1,85
8,50	1,21	1,55	1,88
9,00	1,23	1,56	1,91
9,50	1,24	1,57	1,94
10,00	1,25	1,58	1,98

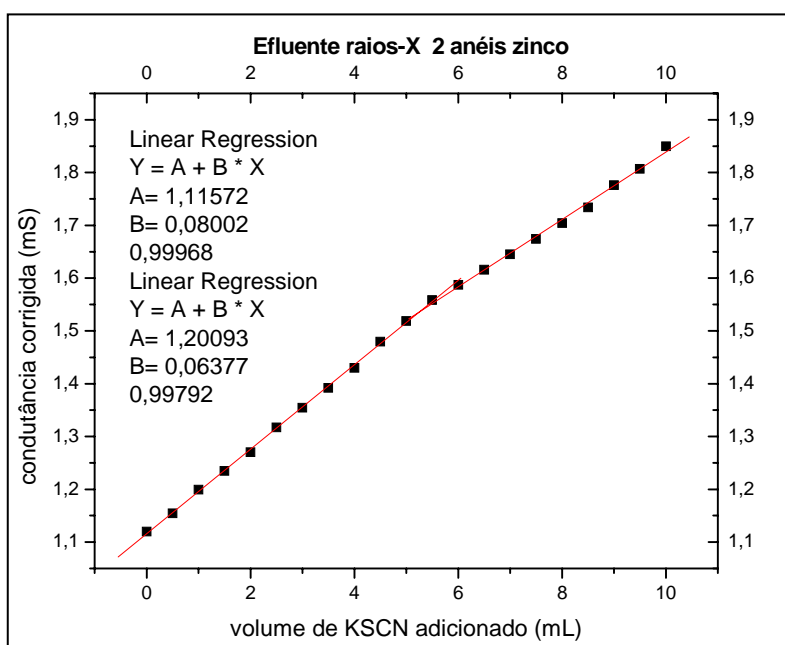


**Figura B.8:** Gráfico titulação condutimétrica efluente de raios-X 1 anel zinco.

Volume de viragem = 7,31 mL.

**Tabela B.9:** Resultados da titulação do efluente de raios-X com 2 anéis de zinco  
(Duplicata 1).

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	Condutância (mS)	condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	1,12	1,12
0,50	1,01	1,14	1,15
1,00	1,03	1,17	1,20
1,50	1,04	1,19	1,23
2,00	1,05	1,21	1,27
2,50	1,06	1,24	1,32
3,00	1,08	1,26	1,35
3,50	1,09	1,28	1,39
4,00	1,10	1,30	1,43
4,50	1,11	1,33	1,48
5,00	1,13	1,35	1,52
5,50	1,14	1,37	1,56
6,00	1,15	1,38	1,59
6,50	1,16	1,39	1,62
7,00	1,18	1,40	1,65
7,50	1,19	1,41	1,67
8,00	1,20	1,42	1,70
8,50	1,21	1,43	1,73
9,00	1,23	1,45	1,78
9,50	1,24	1,46	1,81
10,00	1,25	1,48	1,85

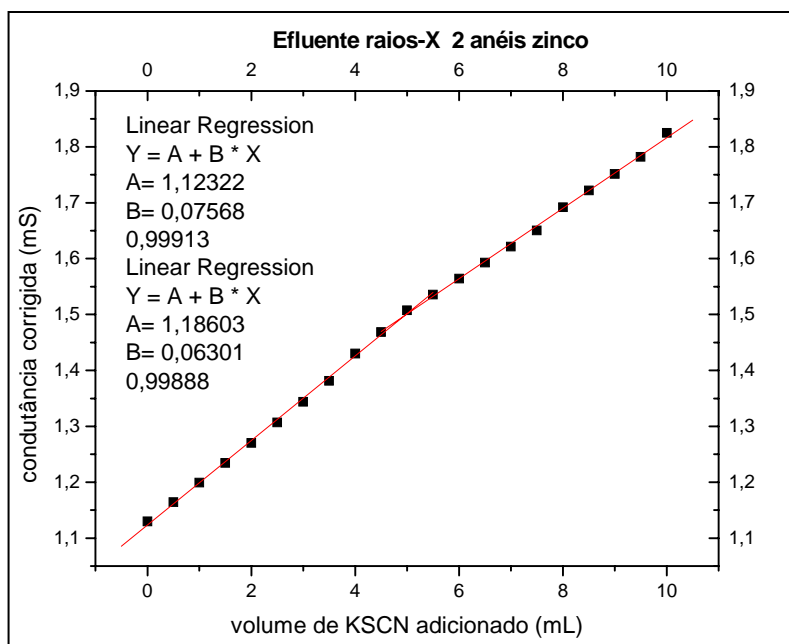


**Figura B.9:** Gráfico titulação condutimétrica efluente raios-X 2 anéis zinco.

Volume de viragem = 5,24 mL.

**Tabela B.10:** Resultados da titulação do efluente de raios-X com 2 anéis de zinco  
(Duplicata 2).

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	Condutância (mS)	Condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	1,13	1,13
0,50	1,01	1,15	1,16
1,00	1,03	1,17	1,20
1,50	1,04	1,19	1,23
2,00	1,05	1,21	1,27
2,50	1,06	1,23	1,31
3,00	1,08	1,25	1,34
3,50	1,09	1,27	1,38
4,00	1,10	1,30	1,43
4,50	1,11	1,32	1,47
5,00	1,13	1,34	1,51
5,50	1,14	1,35	1,54
6,00	1,15	1,36	1,56
6,50	1,16	1,37	1,59
7,00	1,18	1,38	1,62
7,50	1,19	1,39	1,65
8,00	1,20	1,41	1,69
8,50	1,21	1,42	1,72
9,00	1,23	1,43	1,75
9,50	1,24	1,44	1,78
10,00	1,25	1,46	1,83



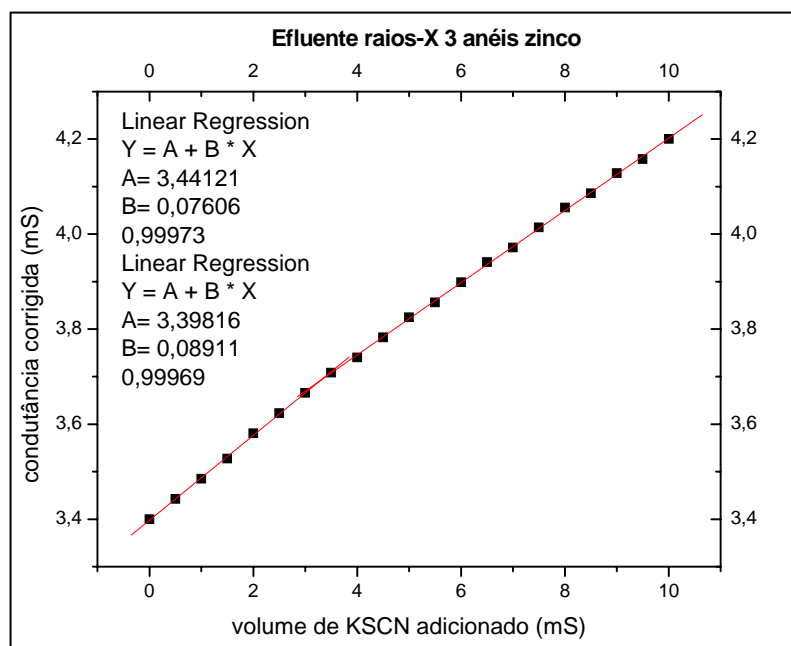
**Figura B.10:** Gráfico titulação condutimétrica efluente raios-X 2 anéis zinco.

Volume de viragem = 5,15 mL.



**Tabela B.11:** Resultados da titulação do efluente de raios-X com 3 anéis de zinco  
(Duplicata 1).

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	Condutância (mS)	Condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	3,40	3,40
0,50	1,01	3,40	3,44
1,00	1,03	3,40	3,49
1,50	1,04	3,40	3,53
2,00	1,05	3,41	3,58
2,50	1,06	3,41	3,62
3,00	1,08	3,41	3,67
3,50	1,09	3,41	3,71
4,00	1,10	3,40	3,74
4,50	1,11	3,40	3,78
5,00	1,13	3,40	3,83
5,50	1,14	3,39	3,86
6,00	1,15	3,39	3,90
6,50	1,16	3,39	3,94
7,00	1,18	3,38	3,97
7,50	1,19	3,38	4,01
8,00	1,20	3,38	4,06
8,50	1,21	3,37	4,09
9,00	1,23	3,37	4,13
9,50	1,24	3,36	4,16
10,00	1,25	3,36	4,20

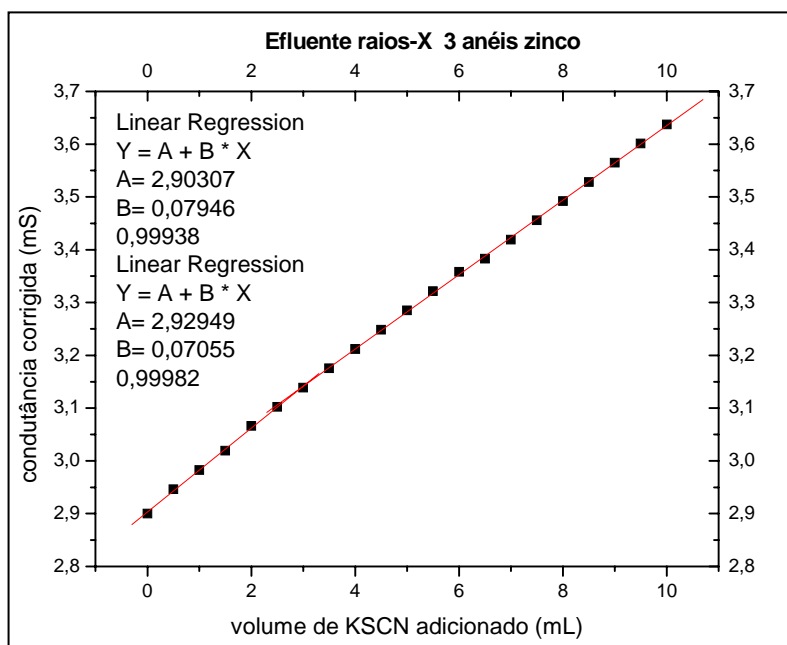


**Figura B.11:** Gráfico titulação condutimétrica efluente de raios-X 3 anéis zinco.

Volume de viragem = 3,30 mL.

**Tabela B.12:** Resultados da titulação do efluente de raios-X com 3 anéis de zinco  
(Duplicata 2).

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	Condutância (mS)	condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	2,90	2,90
0,50	1,01	2,91	2,95
1,00	1,03	2,91	2,98
1,50	1,04	2,91	3,02
2,00	1,05	2,92	3,07
2,50	1,06	2,92	3,10
3,00	1,08	2,92	3,14
3,50	1,09	2,92	3,18
4,00	1,10	2,92	3,21
4,50	1,11	2,92	3,25
5,00	1,13	2,92	3,29
5,50	1,14	2,92	3,32
6,00	1,15	2,92	3,36
6,50	1,16	2,91	3,38
7,00	1,18	2,91	3,42
7,50	1,19	2,91	3,46
8,00	1,20	2,91	3,49
8,50	1,21	2,91	3,53
9,00	1,23	2,91	3,56
9,50	1,24	2,91	3,60
10,00	1,25	2,91	3,64



**Figura B.12:** Gráfico titulação condutimétrica efluente de raios-X 3 anéis zinco.

Volume de viragem = 3,34 mL.

## **ANEXO C: Resultados da titulação do efluente fotográfico e de raios-X com zinco metálico (pilhas secas descarregadas).**

As Tabelas do Anexo C seguinte referem-se as titulações condutimétricas realizadas para a quantificação dos íons prata dos efluentes de revelação de filmes fotográficos e de raios-X, após a reação com zinco metálico (pilhas secas descarregadas).

A partir de cada Tabela foi construído um gráfico para determinação da concentração de prata nas soluções tituladas.

Tabela C.1: Resultados da titulação do efluente fotográfico com zinco de 1 pilha (Duplicata 1).

Volume KSCN (mL)	fator diluição $f$	Condutância (mS)	Condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	11,34	11,34
1,00	1,03	11,27	11,55
2,00	1,05	11,19	11,75
3,00	1,08	11,10	11,93
4,00	1,10	11,02	12,12
5,00	1,13	10,94	12,31
6,00	1,15	10,87	12,50
7,00	1,18	10,78	12,67
8,00	1,20	10,70	12,84
9,00	1,23	10,62	13,01
10,00	1,25	10,54	13,18
11,00	1,28	10,46	13,34
12,00	1,30	10,38	13,49
13,00	1,33	10,30	13,65
14,00	1,35	10,23	13,81
15,00	1,38	10,15	13,96
16,00	1,40	10,08	14,11
17,00	1,43	10,01	14,26
18,00	1,45	9,94	14,41
19,00	1,48	9,86	14,54
20,00	1,50	9,79	14,69

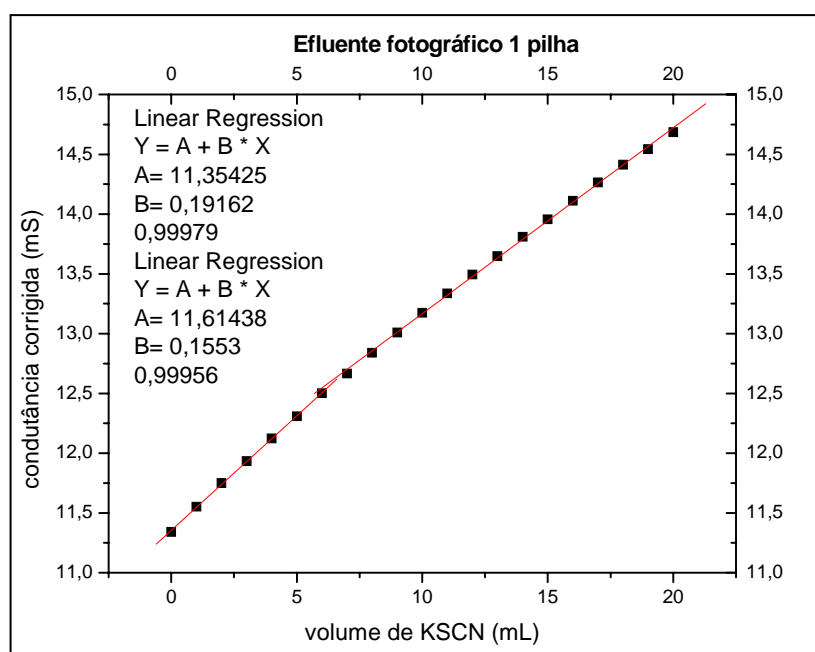
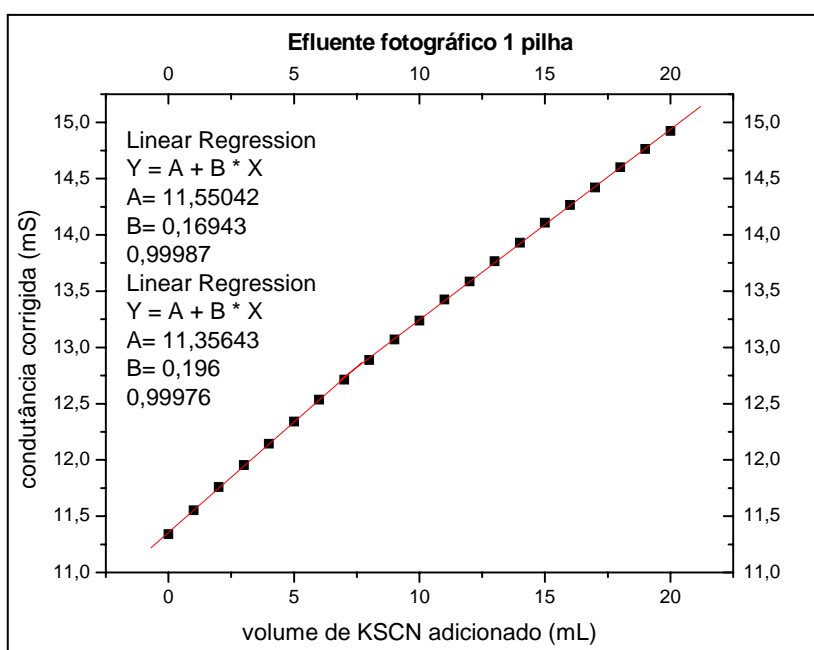


Figura C.1: Gráfico titulação condutimétrica efluente fotográfico 1 pilha.

Volume de viragem = 7,16 mL

**Tabela C.2:** Resultados da titulação do efluente fotográfico com zinco de 1 pilha  
(Duplicata 2).

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	Condutância (mS)	Condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	11,34	11,34
1,00	1,03	11,27	11,55
2,00	1,05	11,20	11,76
3,00	1,08	11,12	11,95
4,00	1,10	11,04	12,14
5,00	1,13	10,97	12,34
6,00	1,15	10,90	12,54
7,00	1,18	10,82	12,71
8,00	1,20	10,74	12,89
9,00	1,23	10,67	13,07
10,00	1,25	10,59	13,24
11,00	1,28	10,53	13,43
12,00	1,30	10,45	13,59
13,00	1,33	10,39	13,77
14,00	1,35	10,32	13,93
15,00	1,38	10,26	14,11
16,00	1,40	10,19	14,27
17,00	1,43	10,12	14,42
18,00	1,45	10,07	14,60
19,00	1,48	10,01	14,76
20,00	1,50	9,95	14,93

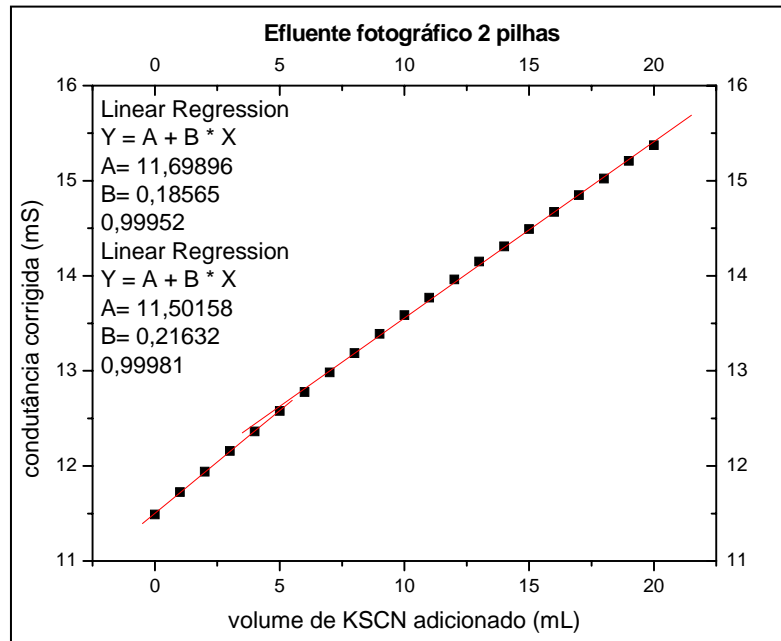


**Figura C.2:** Gráfico titulação condutimétrica efluente fotográfico 1 pilha.

Volume de viragem = 7,30 mL.

**Tabela C.3:** Resultados da titulação do efluente fotográfico com zinco de 2 pilhas (Triplicata 1).

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	Condutância (mS)	Condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	11,49	11,49
1,00	1,03	11,44	11,73
2,00	1,05	11,37	11,94
3,00	1,08	11,31	12,16
4,00	1,10	11,24	12,36
5,00	1,13	11,18	12,58
6,00	1,15	11,11	12,78
7,00	1,18	11,05	12,98
8,00	1,20	10,99	13,19
9,00	1,23	10,93	13,39
10,00	1,25	10,87	13,59
11,00	1,28	10,80	13,77
12,00	1,30	10,74	13,96
13,00	1,33	10,68	14,15
14,00	1,35	10,60	14,31
15,00	1,38	10,54	14,49
16,00	1,40	10,48	14,67
17,00	1,43	10,42	14,85
18,00	1,45	10,36	15,02
19,00	1,48	10,31	15,21
20,00	1,50	10,25	15,38

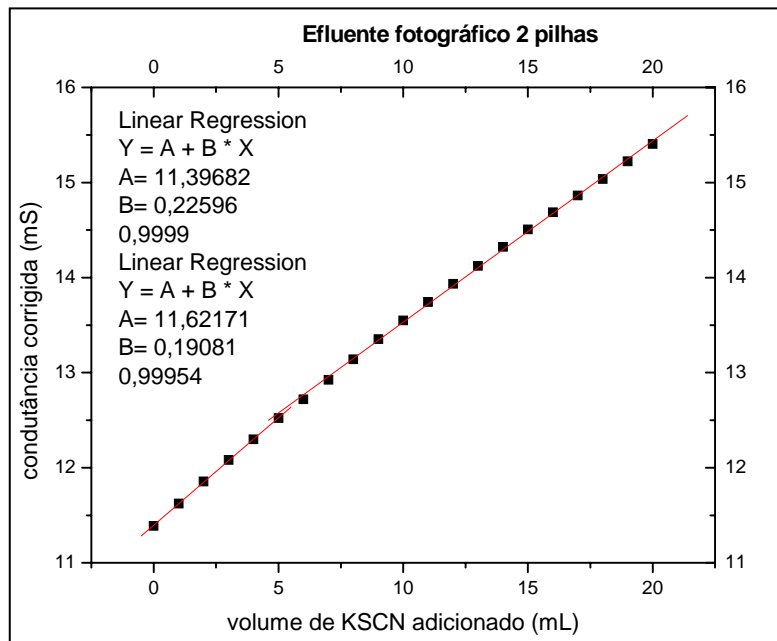


**Figura C.3:** Gráfico titulação condutimétrica efluente fotográfico 2 pilhas.

Volume de viragem = 6,43 mL.

**Tabela C.4:** Resultados da titulação do efluente fotográfico com zinco de 2 pilhas (Triplicata 2).

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	Condutância (mS)	Condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	11,39	11,39
1,00	1,03	11,34	11,62
2,00	1,05	11,29	11,85
3,00	1,08	11,24	12,08
4,00	1,10	11,18	12,30
5,00	1,13	11,13	12,52
6,00	1,15	11,06	12,72
7,00	1,18	11,00	12,93
8,00	1,20	10,95	13,14
9,00	1,23	10,90	13,35
10,00	1,25	10,84	13,55
11,00	1,28	10,78	13,74
12,00	1,30	10,72	13,94
13,00	1,33	10,66	14,12
14,00	1,35	10,61	14,32
15,00	1,38	10,55	14,51
16,00	1,40	10,49	14,69
17,00	1,43	10,43	14,86
18,00	1,45	10,37	15,04
19,00	1,48	10,32	15,22
20,00	1,50	10,27	15,41

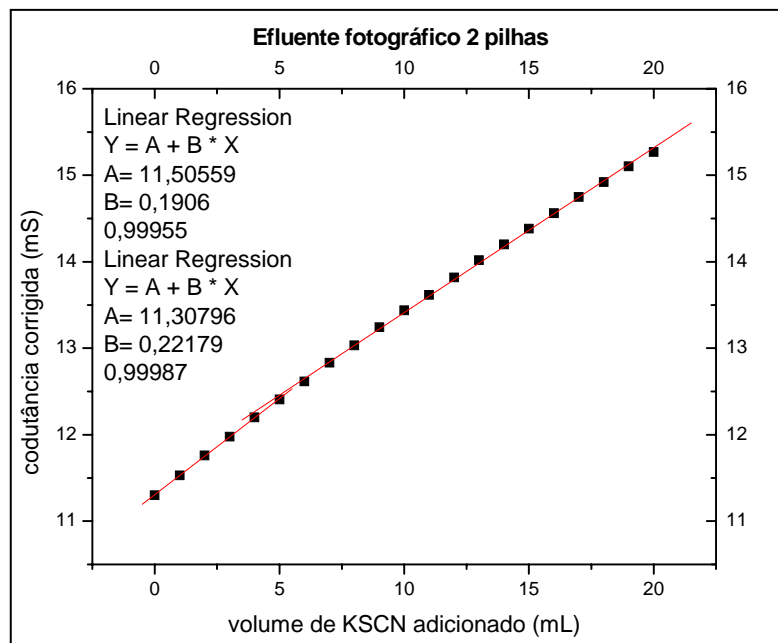


**Figura C.4:** Gráfico titulação condutimétrica efluente fotográfico 2 pilhas.

Volume de viragem = 6,40 mL.

**Tabela C.5:** Resultados da titulação do efluente fotográfico com zinco de 2 pilhas (Triplicata 3).

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	Condutância (mS)	Condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	11,30	11,30
1,00	1,03	11,25	11,53
2,00	1,05	11,20	11,76
3,00	1,08	11,14	11,98
4,00	1,10	11,09	12,20
5,00	1,13	11,03	12,41
6,00	1,15	10,97	12,62
7,00	1,18	10,92	12,83
8,00	1,20	10,86	13,03
9,00	1,23	10,81	13,24
10,00	1,25	10,75	13,44
11,00	1,28	10,68	13,62
12,00	1,30	10,63	13,82
13,00	1,33	10,58	14,02
14,00	1,35	10,52	14,20
15,00	1,38	10,46	14,38
16,00	1,40	10,40	14,56
17,00	1,43	10,35	14,75
18,00	1,45	10,29	14,92
19,00	1,48	10,24	15,10
20,00	1,50	10,18	15,27



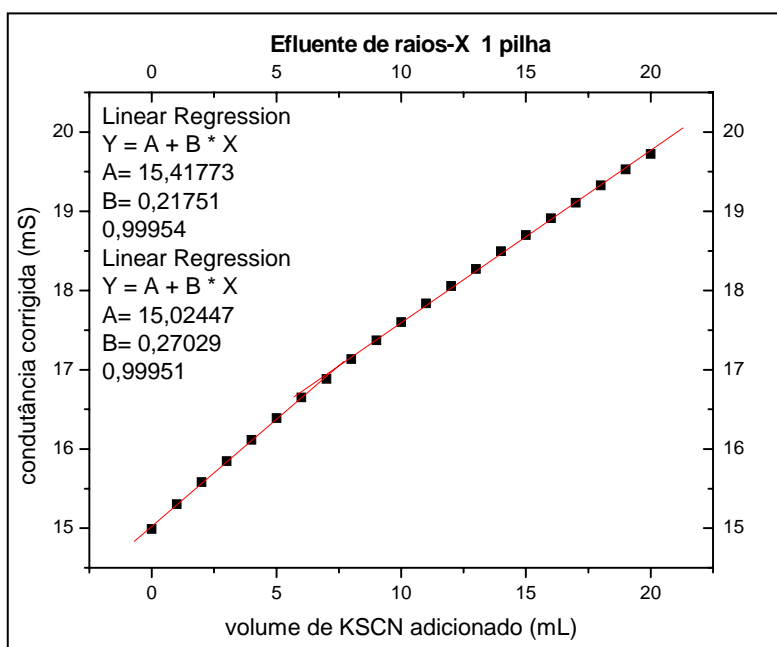


**Figura C.5:** Gráfico titulação condutimétrica efluente fotográfico 2 pilhas.

Volume de viragem = 6,34 mL.

**Tabela C.6:** Resultados da titulação do efluente de raios-X com zinco de 1 pilha (Duplicata 1).

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	Condutância (mS)	Condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	14,99	14,99
1,00	1,03	14,93	15,30
2,00	1,05	14,84	15,58
3,00	1,08	14,74	15,85
4,00	1,10	14,65	16,12
5,00	1,13	14,57	16,39
6,00	1,15	14,48	16,65
7,00	1,18	14,37	16,88
8,00	1,20	14,28	17,14
9,00	1,23	14,18	17,37
10,00	1,25	14,08	17,60
11,00	1,28	13,99	17,84
12,00	1,30	13,89	18,06
13,00	1,33	13,79	18,27
14,00	1,35	13,70	18,50
15,00	1,38	13,60	18,70
16,00	1,40	13,51	18,91
17,00	1,43	13,41	19,11
18,00	1,45	13,33	19,33
19,00	1,48	13,24	19,53
20,00	1,50	13,15	19,73

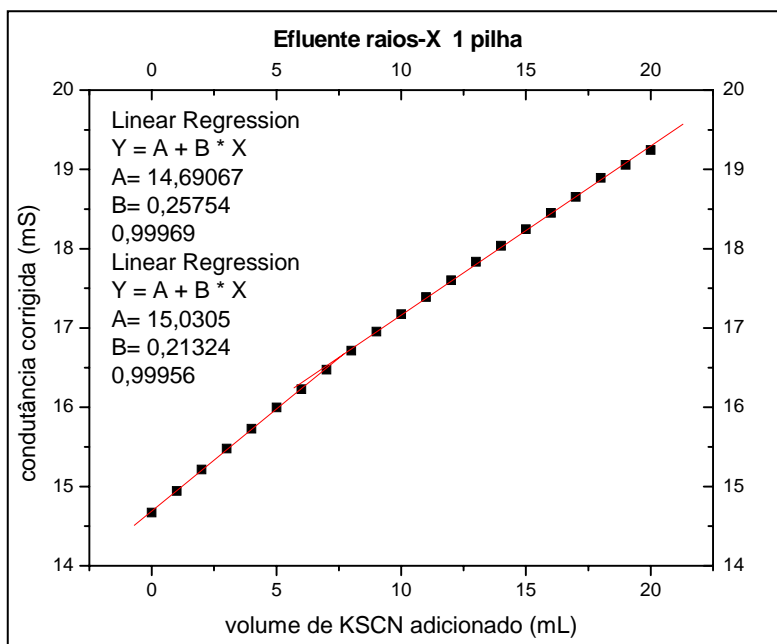


**Figura C.6:** Gráfico titulação condutimétrica efluente de raios-X 1 pilha.

Volume de viragem = 7,45 mL.

**Tabela C.7:** Resultados da titulação do efluente de raios-X com zinco de 1 pilha (Duplicata 2).

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	Condutância (mS)	Condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	14,67	14,67
1,00	1,03	14,58	14,94
2,00	1,05	14,49	15,21
3,00	1,08	14,40	15,48
4,00	1,10	14,30	15,73
5,00	1,13	14,22	16,00
6,00	1,15	14,11	16,23
7,00	1,18	14,02	16,47
8,00	1,20	13,93	16,72
9,00	1,23	13,84	16,95
10,00	1,25	13,74	17,18
11,00	1,28	13,64	17,39
12,00	1,30	13,54	17,60
13,00	1,33	13,46	17,83
14,00	1,35	13,36	18,04
15,00	1,38	13,27	18,25
16,00	1,40	13,18	18,45
17,00	1,43	13,09	18,65
18,00	1,45	13,03	18,89
19,00	1,48	12,92	19,06
20,00	1,50	12,83	19,25

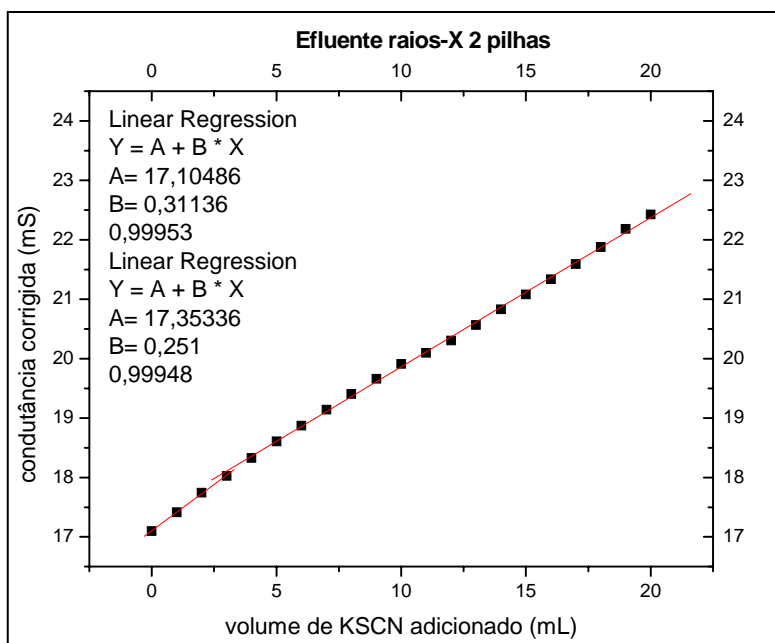


**Figura C.7:** Gráfico titulação condutimétrica efluente raios-X 1 pilha.

Volume de viragem = 7,67 mL.

**Tabela C.8:** Resultados da titulação do efluente de raios-X com zinco de 2 pilhas (Triplicata 1).

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	Condutância (mS)	Condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	17,10	17,10
1,00	1,03	16,99	17,41
2,00	1,05	16,90	17,75
3,00	1,08	16,77	18,03
4,00	1,10	16,66	18,33
5,00	1,13	16,54	18,61
6,00	1,15	16,41	18,87
7,00	1,18	16,29	19,14
8,00	1,20	16,17	19,40
9,00	1,23	16,05	19,66
10,00	1,25	15,93	19,91
11,00	1,28	15,76	20,09
12,00	1,30	15,62	20,31
13,00	1,33	15,52	20,56
14,00	1,35	15,43	20,83
15,00	1,38	15,33	21,08
16,00	1,40	15,24	21,34
17,00	1,43	15,15	21,59
18,00	1,45	15,09	21,88
19,00	1,48	15,04	22,18
20,00	1,50	15,95	23,93

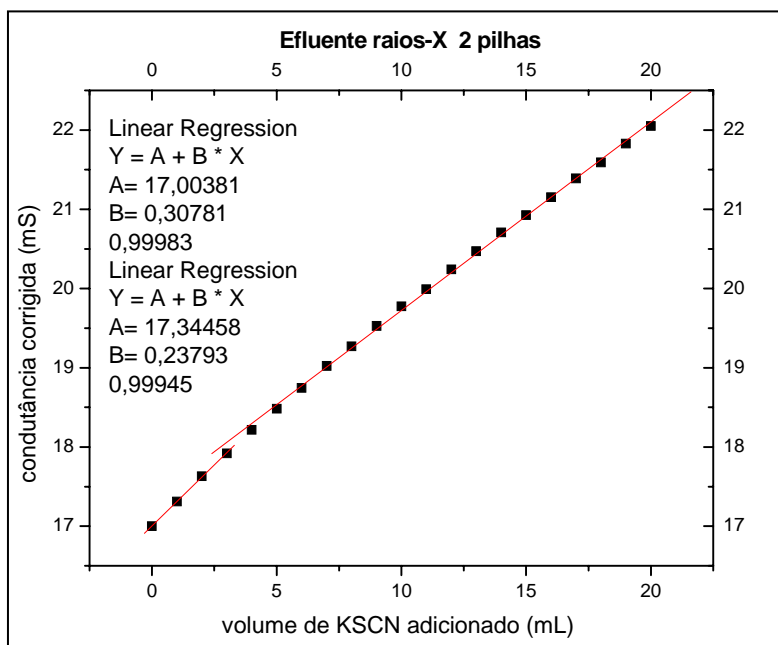


**Figura C.8:** Gráfico titulação condutimétrica efluente de raios-X 2 pilhas.

Volume de viragem = 4,12 mL.

**Tabela C.9:** Resultados da titulação do efluente de raios-X com zinco de 2 pilhas (Triplicata 2).

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	condutância (mS)	condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	17,00	17,00
1,00	1,03	16,89	17,31
2,00	1,05	16,79	17,63
3,00	1,08	16,67	17,92
4,00	1,10	16,56	18,22
5,00	1,13	16,43	18,48
6,00	1,15	16,30	18,75
7,00	1,18	16,19	19,02
8,00	1,20	16,06	19,27
9,00	1,23	15,94	19,53
10,00	1,25	15,82	19,78
11,00	1,28	15,68	19,99
12,00	1,30	15,57	20,24
13,00	1,33	15,45	20,47
14,00	1,35	15,34	20,71
15,00	1,38	15,22	20,93
16,00	1,40	15,11	21,15
17,00	1,43	15,01	21,39
18,00	1,45	14,89	21,59
19,00	1,48	14,80	21,83
20,00	1,50	14,70	22,05

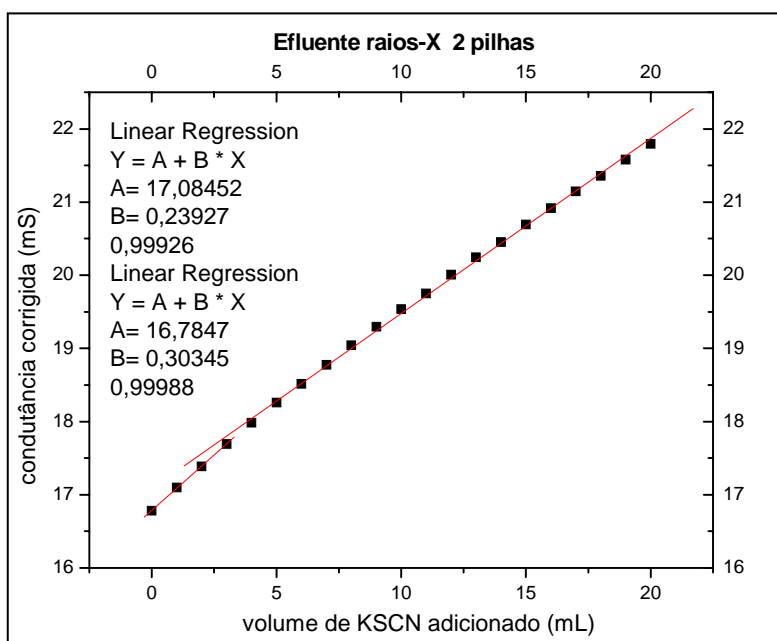


**Figura C.9:** Gráfico titulação condutimétrica efluente de raios-X 2 pilhas.

Volume de viragem = 4,87 mL.

**Tabela C.10:** Resultados da titulação do efluente de raios-X com zinco de 2 pilhas (Triplícata 3).

Volume KSCN (mL)	fator diluição <i>f</i>	Condutância (mS)	condutância corrigida (mS)
0,00	1,00	16,78	16,78
1,00	1,03	16,68	17,10
2,00	1,05	16,56	17,39
3,00	1,08	16,46	17,69
4,00	1,10	16,35	17,99
5,00	1,13	16,23	18,26
6,00	1,15	16,10	18,52
7,00	1,18	15,98	18,78
8,00	1,20	15,87	19,04
9,00	1,23	15,75	19,29
10,00	1,25	15,63	19,54
11,00	1,28	15,49	19,75
12,00	1,30	15,39	20,01
13,00	1,33	15,28	20,25
14,00	1,35	15,15	20,45
15,00	1,38	15,05	20,69
16,00	1,40	14,94	20,92
17,00	1,43	14,84	21,15
18,00	1,45	14,73	21,36
19,00	1,48	14,63	21,58
20,00	1,50	14,53	21,80



**Figura C.10:** Gráfico titulação condutimétrica efluente de raios-X 2 pilhas.

Volume de viragem = 4,67 mL.

## **ANEXO D: Resolução Conama 20**

### **RESOLUÇÃO CONAMA N.º 20, de 18 de junho de 1986**

Publicado no D.O.U. de 30/07/86

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, no uso das atribuições que lhe confere o art. 7º, inciso IX, do Decreto 88.351, de 1º de junho de 1983, e o que estabelece a RESOLUÇÃO CONAMA Nº 003, de 5 de junho de 1984;

Considerando ser a classificação das águas doces, salobras e salinas essencial à defesa de seus níveis de qualidade, avaliados por parâmetros e indicadores específicos, de modo a assegurar seus usos preponderantes;

Considerando que os custos do controle de poluição podem ser melhor adequados quando os níveis de qualidade exigidos, para um determinado corpo d'água ou seus diferentes trechos, estão de acordo com os usos que se pretende dar aos mesmos;

Considerando que o enquadramento dos corpos d'água deve estar baseado não necessariamente no seu estado atual, mas nos níveis de qualidade que deveriam possuir para atender às necessidades da comunidade;

Considerando que a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático, não devem ser afetados como consequência da deterioração da qualidade das águas;

Considerando a necessidade de se criar instrumentos para avaliar a evolução da qualidade das águas, em relação aos níveis estabelecidos no enquadramento, de forma a facilitar a fixação e controle de metas visando atingir gradativamente os objetivos permanentes;

Considerando a necessidade de reformular a classificação existente, para melhor distribuir os usos, contemplar as águas salinas e salobras e melhor especificar os parâmetros e limites associados aos níveis de qualidade requeridos, sem prejuízo de posterior aperfeiçoamento ;

**RESOLVE** estabelecer a seguinte classificação das águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional:

Art. 1º - São classificadas, segundo seus usos preponderantes, em nove classes, as águas doces, salobras e salinas do Território Nacional :

#### **ÁGUAS DOCES**

I - Classe Especial - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção.
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

II - Classe 1 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado;

- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao Solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película.
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

III - Classe 2 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

IV - Classe 3 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à dessedentação de animais.

V - Classe 4 - águas destinadas:

- a) à navegação;
- b) à harmonia paisagística;
- c) aos usos menos exigentes.

## **ÁGUAS SALINAS**

VI - Classe 5 - águas destinadas:

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

VII - Classe 6 - águas destinadas:

- a) à navegação comercial;

- b) à harmonia paisagística;
- c) à recreação de contato secundário.

## **ÁGUAS SALOBRAS**

VIII - Classe 7 - águas destinadas:

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

IX - Classe 8 - águas destinadas:

- a) à navegação comercial;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à recreação de contato secundário

Art. 2º - Para efeito desta resolução são adotadas as seguintes definições.

- a) CLASSIFICAÇÃO: qualificação das águas doces, salobras e salinas com base nos usos preponderantes (sistema de classes de qualidade).
- b) ENQUADRAMENTO: estabelecimento do nível de qualidade (classe) a ser alcançado e/ou mantido em um segmento de corpo d'água ao longo do tempo.
- c) CONDIÇÃO: qualificação do nível de qualidade apresentado por um segmento de corpo d'água, num determinado momento, em termos dos usos possíveis com segurança adequada.
- d) EFETIVAÇÃO DO ENQUADRAMENTO: conjunto de medidas necessárias para colocar e/ou manter a condição de um segmento de corpo d'água em correspondência com a sua classe.
- e) ÁGUAS DOCES: águas com salinidade igual ou inferior a 0,50 ‰.
- f) ÁGUAS SALOBRAS: águas com salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰ e 30 ‰.
- g) ÁGUAS SALINAS: águas com salinidade igual ou superior a 30 ‰.

Art. 3º - Para as águas de Classe Especial, são estabelecidos os limites e/ou condições seguintes:

COLIFORMES: para o uso de abastecimento sem prévia desinfecção os



coliformes totais deverão estar ausentes em qualquer amostra.

Art. 4º - Para as águas de classe 1, são estabelecidos os limites e/ou condições seguintes:

- a) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;
- b) óleos e graxas: virtualmente ausentes;
- c) substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;
- d) corantes artificiais: virtualmente ausentes;
- e) substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes;
- f) coliformes: para o uso de recreação de contato primário deverá ser obedecido o Art. 26 desta Resolução. As águas utilizadas para a irrigação de hortaliças ou plantas frutíferas que se desenvolvam rentes ao Solo e que são consumidas cruas, sem remoção de casca ou película, não devem ser poluídas por excrementos humanos, ressaltando-se a necessidade de inspeções sanitárias periódicas. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 200 coliformes fecais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver na região meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de 1.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês.
- g) DBO<sub>5</sub> dias a 20°C até 3 mg/l O<sub>2</sub>;
- h) OD, em qualquer amostra, não inferior a 6 mg/lO<sub>2</sub>;
- i) Turbidez até 40 unidades nefelométrica de turbidez (UNT);
- j) cor: nível de cor natural do corpo de água em mg Pt/l
- l) pH: 6,0 a 9,0;
- m) substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos) :

Alumínio:	0,1 mg/l Al
Amônia não ionizável:	0,02 mg/l NH <sub>3</sub> .
Arsênio:	0,05 mg/l As
Bário:	1,0 mg/l Ba.
Berílio:	0,1 mg/l Be
Boro:	0,75 mg/l B

Benzeno :	0,01 mg/l
Benzo-a-pireno:	0,00001 mg/l
Cádmio:	0,001 mg/l Cd
Cianetos:	0,01 mg/l CN
Chumbo:	0,03 mg/l Pb
Cloretos:	250 mg/l Cl
Cloro Residual:	0,01 mg/l Cl
Cobalto:	0,2 mg/l Co
Cobre:	0,02 mg/l Cu
Cromo Trivalente:	0,5 mg/l Cr
Cromo Hexavalente:	0,05 mg/l Cr
1,1 dicloroetano :	0,0003 mg/l
1,2 dicloroetano:	0,01 mg/l
Estanho;	2,0 mg/l Sn
Índice de Fenóis:	0,001 mg/l C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Ferro solúvel:	0,3 mg/l Fe
Fluoretos:	1,4 mg/l F
Fosfato total:	0,025 mg/l P
Lítio:	2,5 mg/l Li
Manganês:	0,1 mg/l Mn
Mercúrio:	0,0002 mg/l Hg
Níquel:	0,025 mg/l Ni
Nitrato:	10 mg/l N
Nitrito:	1,0 mg/l N
Prata:	0,01mg/l Ag
Pentaclorofenol:	0,01 mg/l
Selênio:	0,01mg/l Se
Sólidos dissolvidos totais:	500 mg/l
Substâncias tenso-ativas com o azul de metileno :	quereagem 0,5 mg/l LAS
Sulfatos:	250 mg/l SO <sub>4</sub>

Sulfetos (como H <sub>2</sub> S não dissociado):	0,002 mg/l S
Tetracloroetano:	0,01 mg/l
Tricloroetano:	0,03 mg/l
Tetracloroeto de carbono:	0,003 mg/l
2, 4, 6 triclorofenol:	0,01 mg/l
Urânio total:	0,02 mg/l U
Vanádio:	0,1 mg/l V
Zinco:	0,18 mg/l Zn
Aldrin:	0,01 mg/l
Clordano:	0,04 µg/l
DDT;	0,002 µg/l
Dieldrin:	0,005 µg/l
Endrin:	0,004 µg/l
Endossulfan:	0,056 µg/l
Epóxido de Heptacloro:	0,01 µg/l
Heptacloro:	0,01 µg/l
Lindano (gama.BHC)	0,02 µg/l
Metoxicloro:	0,03 µg/l
Dodecacloro + Nonacloro:	0,001 µg/l
Bifenilas Policloradas (PCB'S):	0,001 µg/l
Toxafeno:	0,01 µg/l
Demeton:	0,1 µg/l
Gution:	0,005 µg/l
Malation:	0,1 µg/l
Paration:	0,04 µg/l
Carbaril:	0,02 µg/l
Compostos organofosforados carbamatos totais:	10,0 µg/l em Paration
2,4 - D:	4,0 µg/l
2,4,5 - TP:	10,0 µg/l
2,4,5 - T:	2,0 µg/l

Art. 5º - Para as águas de Classe 2, são estabelecidos os mesmos limites ou condições da Classe 1, à exceção dos seguintes:

a) não será permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;

b) Coliformes: para uso de recreação de contato primário deverá ser obedecido o Art. 26 desta Resolução. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 1.000 coliformes fecais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver, na região, meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de até 5.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês;

c) Cor: até 75 mg Pt/l

d) Turbidez: até 100 UNT;

e) DBO<sub>5</sub> dias a 20°C até 5 mg/l O<sub>2</sub>;

f) OD, em qualquer amostra, não inferior a 5 mg/l O<sub>2</sub>.

Art. 6º - Para as águas de Classe 3 são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

a) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;

b) óleos e graxas: virtualmente ausentes;

c) substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;

d) não será permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;

e) substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes;

f) número de coliformes fecais até 4.000 por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver, na região, meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, índice limite será de até 20.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês;

g) DBO<sub>5</sub> dias a 20°C até 10 mg/l O<sub>2</sub>;

h) OD, em qualquer amostra, não inferior a 4 mg/l O<sub>2</sub>

1) Turbidez: até 100 UNT;

j) Cor: até 75 mg Pt/l;

l) pH: 6,0 a 9,0

m) Substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos) :

Alumínio:	0,1 mg/l Al
Arsênio:	0,05 mg/l As
Bário:	1,0 mg/l Ba
Berílio:	0,1 mg/l Be
Boro:	0,75 mg/l B
Benzeno:	0,01 mg/l
Benzo-a-pireno:	0,00001 mg/l
Cádmio:	0,01 mg/l Cd
Cianetos:	0,2 mg/l CN
Chumbo:	0,05 mg/l Pb
Cloretos:	250 mg/l Cl
Cobalto:	0,2 mg/l Co
Cobre:	0,5 mg/l Cu
Cromo Trivalente:	0,5 mg/l Cr
Cromo Hexavalente:	0,05 mg/l Cr
1,1 dicloroetano:	0,0003 mg/l
1.2 dicloroetano:	0,01 mg/l
Estanho:	2,0 mg/l Sn
Índice de Fenóis:	0,3 mg/l C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Ferro solúvel:	5,0 mg/l Fe
Fluoretos:	1,4 mg/l F
Fosfato total:	0,025 mg/l P
Lítio:	2,5 mg/l Li
Manganês:	0,5 mg/l Mn
Mercúrio:	0,002 mg/l Hg
Níquel:	0,025 mg/l Ni

Nitrato:	10 mg/l N
Nitrito:	1,0 mg/l N
Nitrogênio amoniacal:	1,0 mg/l N
Prata:	0,05 mg/l Ag
Pentaclorofenol:	0,01 mg/l
Selênio:	0,01mg/l Se
Sólidos dissolvidos totais:	500 mg/l
Substâncias tenso-ativas que reagem com o azul de metileno:	0,5 mg/l LAS
Sulfatos:	250 mg/l SO <sub>4</sub>
Sulfatos (como H <sub>2</sub> S não dissociado):	0,3 mg/l S
Tetracloroetano:	0,01 mg/l
Tricloroetano:	0,03 mg/l
Tetracloroeto de Carbono:	0,003 mg/l
2, 4, 6 triclorofenol:	0,01 mg/l
Urânio total:	0,02 mg/l U
Vanádio:	0,1 mg/l V
Zinco:	5,0 mg/l Zn
Aldrin:	0,03 µg/l
Clordano:	0,3 µg/l
DDT:	1,0 µg/l
Dieldrin:	0,03 µg/l
Endrin:	0,2 µg/l
Endossulfan:	150 µg/l
Epóxido de Heptacloro:	0,1 µg/l
Heptacloro:	0,1 µg/l
Lindano (gama-BHC):	3,0 µg/l
Metoxicloro:	30,0 µg/l
Dodecacloro + Nonacloro:	0,001 µg/l
Bifenilas Policloradas (PCB'S):	0,001 µg/l
Toxafeno:	5,0 µg/l

Demeton:	14,0 µg/l
Gution:	0,005 µg/l
Malation:	100,0 µg/l
Paration:	35,0 µg/l
Carbaril:	70,0 µg/l
Compostos organofosforados e carbamatos totais em Paration:	100,0 µg/l
2,4 - D:	20,0 µg/l
2,4,5 - TP:	10,0 µg/l
2,4,5 - T:	2,0 µg/l

Art. 7º - Para as águas de Classe 4, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

- a) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;
- b) odor e aspecto: não objetáveis;
- c) óleos e graxas: toleram-se iridicências;
- d) substâncias facilmente sedimentáveis que contribuam para o assoreamento de canais de navegação: virtualmente ausentes;
- e) índice de fenóis até 1,0 mg/l C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH ;
- f) OD superior a 2,0 mg/l O<sub>2</sub>, em qualquer amostra;
- g) pH: 6 a 9.

### **ÁGUAS SALINAS**

Art. 8º - Para as águas de Classe 5, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

- a) materiais flutuantes: virtualmente ausentes;
- b) óleos e graxas: virtualmente ausentes;
- c) substâncias que produzem odor e turbidez: virtualmente ausentes;
- d) corantes artificiais: virtualmente ausentes;
- e) substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes;
- f) coliformes: para o uso de recreação de contato primário deverá ser obedecido o Art. 26 desta Resolução. Para o uso de criação natural e/ou intensiva de

espécies destinadas à alimentação humana e que serão ingeridas cruas, não deverá ser excedida uma concentração média de 14 coliformes fecais por 100 mililitros, com não mais de 10% das amostras excedendo 43 coliformes fecais por 100 mililitros. Para os demais usos não deverá ser excedido um limite de 1,000 coliformes fecais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver, na região, meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de até 5,000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês;

g) DBO<sub>5</sub> dias a 20°C até 5 mg/l O<sub>2</sub> ;

h) OD, em qualquer amostra, não inferior a 6 mg/l O<sub>2</sub> ;

i) pH: 6,5 à 8,5, não devendo haver uma mudança do pH natural maior do que 0,2 unidade;

j) substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos) :

Alumínio:	1,5 mg/l Al
Amônia não ionizável:	0,4 mg/l NH <sub>3</sub>
Arsênio:	0,05 mg/l As
Bário:	1,0 mg/l Ba
Berílio:	1,5 mg/l Be
Boro:	5,0 mg/l B
Cádmio:	0,005 mg/l Cd
Chumbo:	0,01 mg/l Pb
Cianetos:	0,005 mg/l CN
Cloro residual:	0,01 mg/l Cl
Cobre:	0,05 mg/l Cu
Cromo hexavalente:	0,05 mg/l Cr
Estanho:	2,0 mg/l Sn
Índice de fenóis:	0,001 mg/l C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Ferro:	0,3 mg/l Fe
Fluoretos:	1,4 mg/l F
Manganês:	0,1 mg/l Mn



Mercúrio:	0,0001 mg/l Hg
Níquel:	0,1 mg/l Ni
Nitrato:	10,0 mg/l N
Nitrito:	1,0 mg/ N
Prata:	0,005 m/l Ag
Selênio:	0,01 mg/l Se
Substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno:	0,5 mg/l - LAS
Sulfetos com H <sub>2</sub> S:	0,002 mg/l S
Tálio:	0,1 mg/l Tl
Urânio Total:	0,5 mg/l U
Zinco:	0,17 mg/l Zn
Aldrin:	0,003 µg/l
Clordano:	0,004 µg/l
DDT:	0,001 µg/l
Demeton:	0,1 µg/l
Dieldrin:	0,003 µg/l
Endossulfan:	0,034 µg/l
Endrin:	0,004 µg/l
Epóxido de Heptacloro:	0,001 µg/l
Heptacloro:	0,001 µg/l
Metoxicloro:	0,03 µg/l
Lindano (gama - BHC):	0,004 µg/l
Dodecacloro + Nonadono:	0,001 µg/l
Gution:	0,01 µg/l
Malation:	0,1 µg/l
Paration:	0,04 µg/l
Toxafeno:	0,005 µg/l
Compostos organofosforados carbamatos totais:	e 10,0 µg/l em Paration
2,4 .- D:	10,0 µg/l

2, 4, 5 - TP: 10,0 µg/l

2, 4, 5 - T 10,0 µg/l

Art. 9º - Para as águas de Classe 6, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

- a) materiais flutuantes; virtualmente ausentes;
- b) óleos e graxas: toleram-se iridicências;
- c) substâncias que produzem odor e turbidez: virtualmente ausentes;
- d) corantes artificiais: virtualmente ausentes;
- e) substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes;
- f) coliformes: não deverá ser excedido um limite de 4,000 coliformes fecais por 100 ml em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver na região meio disponível para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de 20.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês;
- g) DBO<sub>5</sub> dias a 20°C até 10 mg/l O<sub>2</sub>
- h) OD, em qualquer amostra, não inferior a 4 mg/l O<sub>2</sub>;
- i) pH: 6,5, a 8,5, não devendo haver uma mudança do pH natural maior do que 0,2 unidades;

### **ÁGUAS SALOBRAS**

Art. 10 - Para as águas de Classe 7, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

- a) DBO<sub>5</sub> dias a 20°C até 5 mg/l O<sub>2</sub>;
- b) OD, em qualquer amostra, não inferior a 5 mg/l O<sub>2</sub>;
- c) pH: 6,5 a 8,5
- d) óleos e graxas: virtualmente ausentes;
- e) materiais flutuantes: virtualmente ausentes;
- f) substâncias que produzem cor, odor e turbidez: virtualmente ausentes;
- g) substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes;
- h) coliformes; para uso de recreação de contato primário deverá ser obedecido o Art. 26 desta Resolução, Para o uso de criação natural e/ou intensiva de

espécies destinadas à alimentação humana e que serão ingeridas cruas, não deverá ser excedido uma concentração média de 14 coliformes fecais por 100 mililitros com não mais de 10% das amostras excedendo 43 coliformes fecais por 100 mililitros. Para os demais usos não deverá ser excedido um limite de 1.000 coliformes fecais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais, colhidas em qualquer mês; no caso de não haver na região, meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de até 5.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais, colhidas em qualquer mês;

i) substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos) ;

Amônia:	0,4 mg/l NH <sub>3</sub>
Arsênio:	0,05 mg/l As
Cádmio:	0,005 mg/l Cd
Cianetos:	0,005 mg/l CN
Chumbo:	0,01 mg/l Pb
Cobre:	0,05 mg/l Cu
Cromo hexavalente:	0,05 mg/l Cr
Índice de fenóis:	0,001 mg/l C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Fluoretos:	1,4 mg/l F
Mercúrio:	0,0001 mg/l Hg
Níquel:	0,1 mg/l Ni
Sulfetos como H <sub>2</sub> S:	0,002 mg/l S
Zinco:	0,17 mg/l Zn
Aldrin:	0,003 µg/l
Clordano:	0,004 µg/l
DDT:	0,001 µg/l
Demeton:	0,1 µg/l
Dieldrin:	0,003 µg/l
Endrin:	0,004 µg/l
Endossulfan:	0,034 µg/l
Epóxido de heptacloro:	0,001 µg/l

Gution:	0,01 µg/l
Heptacloro:	0,001 µg/l
Lindano (gama . BHC):	0,004 µg/l
Malation:	0,1 µg/l
Metoxicloro:	0,03 µg/l
Dodecacloro + Nonacloro:	0,001 µg/l
Paration:	0,04 µg/l
Toxafeno:	0,005 µg/l
Compostos organofosforados e carbamatos totais:	10,0 µg/l em Paration
2,4 - D:	10,0 µg/l
2, 4, 5 - T:	10,0 µg/l
2, 4, 5 - TP:	10,0 µg/l

Art.11 - Para as águas de Classe 8, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

- a) pH: 5 a 9
- b) OD, em qualquer amostra, não inferior a 3,0 mg/l O<sub>2</sub>;
- c) óleos e graxas: toleram-se iridicências;
- d) materiais flutuantes: virtualmente ausentes;
- e) substâncias que produzem cor, odor e turbidez: virtualmente ausentes;
- f) substâncias facilmente sedimentáveis que contribuam para o assoreamento de canais de navegação: virtualmente ausentes;
- g) coliformes: não deverá ser excedido um limite de 4.000 coliformes fecais por 100 ml em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver, na região, meios disponíveis para o exame de coliformes recais, o índice será de 20.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês;

Art. 12 - Os padrões de qualidade das águas estabelecidos nesta Resolução constituem-se em limites individuais para cada substância. Considerando eventuais ações sinérgicas entre as mesmas, estas ou outras não

especificadas, não poderão conferir às águas características capazes de causarem efeitos letais ou alteração de comportamento, reprodução ou fisiologia da vida.

§ 1º - As substâncias potencialmente prejudiciais a que se refere esta Resolução, deverão ser investigadas sempre que houver suspeita de sua presença,

§ 2º - Considerando as limitações de ordem técnica para a quantificação dos níveis dessas substâncias, os laboratórios dos organismos competentes deverão estruturar-se para atenderem às condições propostas. Nos casos onde a metodologia analítica disponível for insuficiente para quantificar as concentrações dessas substâncias nas águas, os sedimentos e/ou biota aquática deverão ser investigados quanto a presença eventual dessas substâncias.

Art. 13 - Os limites de DBO, estabelecidos para as Classes 2 e 3, poderão ser elevados, caso o estudo da capacidade de autodepuração do corpo receptor demonstre que os teores mínimos de OD, previstos, não serão desobedecidos em nenhum ponto do mesmo, nas condições críticas de vazão ( $Q_{crit.} = Q_{7,10}$ , onde  $Q_{7,10}$ , é a média das mínimas de 7 (sete) dias consecutivos em 10 (dez) anos de recorrência de cada seção do corpo receptor).

Art. 14 - Para os efeitos desta Resolução, consideram-se entes, cabendo aos órgãos de controle ambiental, quando necessário, quantificá-los para cada caso.

Art. 15 - Os órgãos de controle ambiental poderão acrescentar outros parâmetros ou tornar mais restritivos os estabelecidos nesta Resolução, tendo em vista as condições locais.

Art. 16 - Não há impedimento no aproveitamento de águas de melhor qualidade em usos menos exigentes, desde que tais usos não prejudiquem a qualidade estabelecida para essas águas.

Art. 17 - Não será permitido o lançamento de poluentes nos mananciais sub-superficiais.

Art. 18 - Nas águas de Classe Especial não serão tolerados lançamentos de

águas residuárias, domésticas e industriais, lixo e outros resíduos sólidos, substâncias potencialmente tóxicas, defensivos agrícolas, fertilizantes químicos e outros poluentes, mesmo tratados. Caso sejam utilizadas para o abastecimento doméstico deverão ser submetidas a uma inspeção sanitária preliminar.

Art. 19 - Nas águas das Classes 1 a 8 serão tolerados lançamentos de desejos, desde que, além de atenderem ao disposto no Art. 21 desta Resolução, não venham a fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes sejam ultrapassados.

Art. 20 - Tendo em vista os usos fixados para as Classes, os órgãos competentes enquadrarão as águas e estabelecerão programas de controle de poluição para a efetivação dos respectivos enquadramentos, obedecendo ao seguinte:

- a) o corpo de água que, na data de enquadramento, apresentar condição em desacordo com a sua classe (qualidade inferior à estabelecida,), será objeto de providências com prazo determinado visando a sua recuperação, excetuados os parâmetros que excedam aos limites devido às condições naturais;
- b) o enquadramento das águas federais na classificação será procedido pela SEMA, ouvidos o Comitê Especial de Estudos Integrados de Bacias Hidrográfica; - CEEIBH e outras entidades públicas ou privadas interessadas;
- c ) o enquadramento das águas estaduais será efetuado pelo órgão estadual competente, ouvidas outras entidades públicas ou privadas interessadas;
- d) os órgão competentes definirão as condições específicas de qualidade dos corpos de água intermitentes;
- e) os corpos de água já enquadrados na legislação anterior, na data da publicação desta Resolução, serão objetos de reestudo a fim de a ela se adaptarem;
- f) enquanto não forem feitos os enquadramentos, as águas doces serão consideradas Classe 2, as salinas Classe 5 e as salobras Classe 7, porém, aquelas enquadradas na legislação anterior permanecerão na mesma classe até o reenquadramento;

g) os programas de acompanhamento da condição dos corpos de água seguirão normas e procedimentos a serem estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

Art. 21 - Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às seguintes condições:

a) pH entre 5 a 9;

b) temperatura : inferior a 40°C, sendo que a elevação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C;

c) materiais sedimentáveis: até 1 ml/litro em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor;

e) óleos e graxas:

- óleos minerais até 20 mg/l

- óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg/l;

f) ausência de materiais flutuantes;

g) valores máximos admissíveis das seguintes substâncias:

Amônia:	5,0 mg/l N
Arsênio total:	0,5 mg/l As
Bário:	5,0 mg/ Ba
Boro:	5,0 mg/l B
Cádmio:	0,2 mg/l Cd
Cianetos:	0,2 mg/l CN
Chumbo:	0,5 mg/l Pb
Cobre:	1,0 mg/l Cu
Cromo hexavalente:	0,5 mg/l Cr
Cromo trivalente:	2,0 mg/l Cr
Estanho:	4,0 mg/l Sn

Índice de fenóis:	0,5 mg/l C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Ferro solúvel:	15,0 mg/l Fe
Fluoretos:	10,0 mg/l F
Manganês solúvel:	1,0 mg/l Mn
Mercúrio:	0,01 mg/l Hg
Níquel:	2,0 mg/l Ni
Prata:	0,1 mg/l Ag
Selênio:	0,05 mg/l Se
Sulfetos:	1,0 mg/l S
Sulfito:	1,0 mg/l SO <sub>3</sub>
Zinco:	5,0 mg/l Zn
Compostos organofosforados e carbonatos totais:	1,0 mg/l em Paration
Sulfeto de carbono:	1,0 mg/l
Tricloroeteno:	1,0 mg/l
Clorofórmio :	1,0 mg/l
Tetracloroeto de Carbono:	1,0 mg/l
Dicloroeteno:	1,0 mg/l
Compostos organoclorados não listados acima (pesticidas, solventes, etc):	0,05 mg/l

outras substâncias em concentrações que poderiam ser prejudiciais: de acordo com limites a serem fixados pelo CONAMA.

h) tratamento especial, se provierem de hospitais e outros estabelecimentos nos quais haja despejos infectados com microorganismos patogênicos.

Art. 22 - Não será permitida a diluição de efluentes industriais com águas não poluídas, tais como água de abastecimento, água de mar e água de refrigeração.

Parágrafo Único - Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes despejos ou emissões individualizadas, os limites constantes desta regulamentação aplicar-se-ão a cada um deles ou ao conjunto após a mistura,



a critério do órgão competente.

Art. 23 - Os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o seu enquadramento nos termos desta Resolução.

Parágrafo Único - Resguardados os padrões de qualidade do corpo receptor, demonstrado por estudo de impacto ambiental realizado pela entidade responsável pela emissão, o competente poderá autorizar lançamentos acima dos limites estabelecidos no Art. 21, fixando o tipo de tratamento e as condições para esse lançamento.

Art. 24 - Os métodos de coleta e análise« das águas devem ser os especificados nas normas aprovadas pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial - INMETRO ou, na ausência delas, no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WPCF, última edição, ressalvado o disposto no Art. 12. O índice de fenóis deverá ser determinado conforme o método 510 B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16ª edição, de 1985.

Art. 25 - As indústrias que, na data da publicação desta Resolução, possuírem instalações ou projetos de tratamento de seus despejos, aprovados por órgão integrante do Sistema Nacional do Meio Ambiente - SISNAMA, que atendam à legislação anteriormente em vigor, terão prazo de três (3) anos, prorrogáveis até cinco (5) anos, a critério do Estadual Local, para se enquadrarem nas exigências desta Resolução. No entanto, as citadas instalações de tratamento deverão ser mantidas em operação com a capacidade, condições de funcionamento e demais características para as quais foram aprovadas, até que se cumpram as disposições desta Resolução.

## **BALNEABILIDADE**

Art. 26 - As águas doces, salobras e salinas destinadas à balneabilidade (recreação de contato primário) serão enquadradas e terão sua condição avaliada nas categorias EXCELENTE, MUITO BOA, SATISFATÓRIA e IMPRÓPRIA, da seguinte forma:

a) EXCELENTE (3 estrelas) : Quando em 80% ou mais de um conjunto de

amostras obtidas em cada uma das 5 semanas anteriores, colhidas no mesmo local, houver, no máximo, 250 coliformes fecais por 1,00 mililitros ou 1.250 coliformes totais por 100 mililitros;

b) MUITO BOAS (2 estrelas): Quando em 80% ou mais de um conjunto de amostras obtidas em cada uma das 5 semanas anteriores, colhidas no mesmo local, houver, no máximo, 500 coliformes fecais por 100 mililitros ou 2.500 coliformes totais por 100 mililitros;

c) SATISFATÓRIAS (1 estrela): Quando em 80% ou mais de um conjunto de amostras obtidas em cada uma das 5 semanas anteriores, colhidas no mesmo local, houver, no máximo 1.000 coliformes fecais por 100 mililitros ou 5.000 coliformes totais por 100 mililitros;

d) IMPRÓPRIAS: Quando ocorrer, no trecho considerado, qualquer uma das seguintes circunstâncias:

1. não enquadramento em nenhuma das categorias anteriores, por terem ultrapassado os índices bacteriológicos nelas admitidos;
2. ocorrência, na região, de incidência relativamente elevada ou anormal de enfermidades transmissíveis por via hídrica, a critério das autoridades sanitárias;
3. sinais de poluição por esgotos, perceptíveis pelo olfato ou visão;
4. recebimento regular, intermitente ou esporádico, de esgotos por intermédio de valas, corpos d'água ou canalizações, inclusive galerias de águas pluviais, mesmo que seja de forma diluída;
5. presença de resíduos ou despejos, sólidos ou líquidos, inclusive óleos, graxas e outras substâncias, capazes de oferecer riscos à saúde ou tornar desagradável a recreação;
6. pH menor que 5 ou maior que 8,5 ;
7. presença, na água, de parasitas que afetem o homem ou a constatação da existência de seus hospedeiros intermediários infectados;
8. presença, nas águas doces, de moluscos transmissores potenciais de esquistossomo, caso em que os avisos de interdição ou alerta deverão mencionar especificamente esse risco sanitário;

9. outros fatores que contra-indiquem, temporariamente ou permanentemente, o exercício da recreação de contato primário.

Art. 27 - No acompanhamento da condição das praias ou balneários as categorias EXCELENTE, MUITO BOA e SATISFATÓRIA poderão ser reunidas numa única categoria denominada PRÓPRIA.

Art. 28 - Se a deterioração da qualidade das praias ou balneários ficar caracterizada como decorrência da lavagem de vias públicas pelas águas da chuva, ou como conseqüência de outra causa qualquer, essa circunstância deverá ser mencionada no Boletim de condição das praias e balneários.

Art. 29 - A coleta de amostras será feita, preferencialmente, nos dias de maior afluência do público às praias ou balneários.

Art. 30 - Os resultados dos exames poderão, também, se referir a períodos menores que 5 semanas, desde que cada um desses períodos seja especificado e tenham sido colhidas e examinadas, pelo menos, 5 amostras durante o tempo mencionado.

Art. 31 - Os exames de colimetria, previstos nesta Resolução, sempre que possível, serão feitos para a identificação e contagem de coliformes fecais, sendo permitida a utilização de índices expressos em coliformes totais, se a identificação e contagem forem difíceis ou impossíveis.

Art. 32 - À beira mar, a coleta de amostra para a determinação do número de coliformes fecais ou totais deve ser, de preferência, realizada nas condições de maré que apresentem, costumeiramente, no local, contagens bacteriológicas mais elevadas.

Art. 33 - As praias e outros balneários deverão ser interditados se o órgão de controle ambiental, em qualquer dos seus níveis (Municipal, Estadual ou Federal), constatar que a má qualidade das águas de recreação primária justifica a medida.

Art. 34 - Sem prejuízo do disposto no artigo anterior, sempre que houver uma afluência ou extravasamento de esgotos capaz de oferecer sério perigo em praias ou outros balneários, o trecho afetado deverá ser sinalizado, pela entidade responsável, com bandeiras vermelhas constando a palavra POLUÍDA

em cor negra.

## **DISPOSIÇÕES GERAIS**

Art. 35 - Aos órgãos de controle ambiental compete a aplicação desta Resolução, cabendo-lhes a fiscalização para o cumprimento da legislação, bem como a aplicação das penalidades previstas, inclusive a interdição de atividades industriais poluidoras.

Art. 36 - Na inexistência de entidade estadual encarregada do controle ambiental ou se, existindo, apresentar falhas, omissões ou prejuízo sensíveis aos usos estabelecidos para as águas, a Secretaria Especial do Meio Ambiente poderá agir diretamente, em caráter supletivo.

Art. 37 - Os estaduais de controle ambiental manterão a Secretaria Especial do Meio Ambiente informada sobre os enquadramentos dos corpos de água que efetuarem, bem como das normas e padrões complementares que estabelecerem.

Art. 38 - Os estabelecimentos industriais, que causam ou possam causar poluição das águas, devem informar ao órgão de controle ambiental, o volume e o tipo de seus efluentes, os equipamentos e dispositivos antipoluidores existentes, bem como seus planos de ação de emergência, sob pena das sanções cabíveis, ficando o referido órgão obrigado a enviar cópia dessas informações ao IBAMA, à STI (MIC), ao IBGE (SEPLAN) e ao DNAEE (MME).

Art. 39 - Os Estados, Territórios e o Distrito Federal, através dos respectivos órgãos de controle ambiental, deverão exercer sua atividade orientadora, fiscalizadora e punitiva das atividades potencialmente poluidoras instaladas em seu território, ainda que os corpos de água prejudicados não sejam de seu domínio ou jurisdição.

Art. 40 - O não cumprimento ao disposto nesta Resolução acarretará aos infratores as sanções previstas na Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, e sua regulamentação pelo Decreto nº 88.351, de 01 de junho de 1983.

Art. 41 - Esta Resolução entrará em vigor na data de sua publicação, revogadas as disposições em contrário.