



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA
DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL

RECUPERAÇÃO DE PRATA DE FIXADORES FOTOGRÁFICOS

Série Tecnologia Mineral	Nº 29	Seção Metalurgia Extrativa	Nº 12	Brasília	1984
-----------------------------	-------	----------------------------	-------	----------	------

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA

Cesar Cals - Ministro de Estado

DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL

Yvan Barretto de Carvalho - Diretor Geral

DIVISÃO DE FOMENTO DA PRODUÇÃO MINERAL

Manoel da Redenção e Silva - Diretor

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Roberto C. Villas Bôas - Superintendente

Autores: Luiz Gonzaga Santos Sobral*
Marcus Granato**

RECUPERAÇÃO DE PRATA
DE
FIXADORES FOTOGRÁFICOS

Execução e elaboração do trabalho pelo
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL — CETEM
Através do convênio DNPM/CPRM

* Eng. Químico do CETEM
** Eng. Metalúrgico do CETEM

Publicação do Departamento Nacional da Produção Mineral
Setor de Autarquias Norte
Quadra 01 - Bloco B - Telex (061)1116
70000 - Brasília (DF) - Brasil

Copyright 1984
Reservados todos os direitos
Permitida a reprodução, desde que mencionada a fonte

Depósito Legal
Biblioteca Nacional do Rio de Janeiro
Instituto Nacional do Livro

Brasil . DNPM

Recuperação de prata de fixadores fotogrâ-
ficos /Por/ Luiz. G. dos S. Sobral /e/ M. Gra-
nato. Brasília, 1984.

... p. il. (Brasil - DNPM. Ser. Tecnologia
Mineral, 29. Seção Met. Extrativa, 12)

"Trabalho executado pelo Centro de Tecnolo-
gia Mineral, através do Convênio DNPM/CPRM".

Bibliogr.

1. Tecnologia Mineral - Brasil. I. Sobral,
Luiz G. dos S. II. Granato, M. III. Centro de
Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro. IV. Título.
V. Série.

CDD 622.7
CDU 622.2(81)

RESUMO

ABSTRACT

1.	INTRODUÇÃO	01
2.	PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DA PRATA A PARTIR DE FIXADORES	02
3.	ESTUDO EXPERIMENTAL	06
3.1.	- Testes Exploratórios	06
3.2.	- Testes na Célula de Hull	07
3.3.	- Testes Complementares	10
4.	CONCLUSÕES	13
5.	BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	14

Resumo

Este trabalho aborda, resumidamente, os processos de tratamento de soluções fixadoras fotográficas exaustas para a recuperação da prata nelas contida. Através de uma análise destes métodos e de ensaios preliminares realizados, foi escolhido o processo eletrolítico para aperfeiçoamento. Inicialmente, através de ensaios na célula de Hull, foi estabelecida uma correlação entre a concentração de prata no fixador e a densidade de corrente máxima permissível para a obtenção de um depósito de prata adequado. Em seguida ensaios de bancada e em escala piloto comprovaram a eficiência da utilização desta curva no processo. A prata produzida apresentava, após fusão, 99,9% de pureza, com eficiência de deposição de 98% e consumo de energia de $1,315\text{kWh.l}^{-1}$.

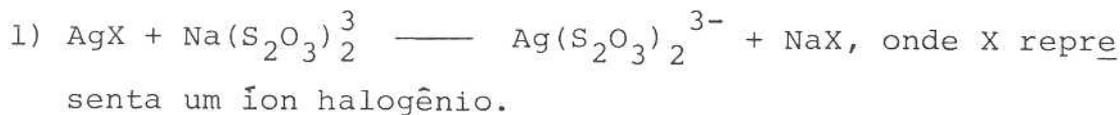
Abstract

The spent photographic fixers treatment processes for silver recovery are discussed. Based on a review of these methods and on preliminary tests, it was chosen the electrolytic process as the one for optimization. A correlation between the silver concentration and the current density was determined in Hull cell tests; it was furtherly used in bench and pilot scale tests. A 99,9% silver was produced with a current efficiency of 98% and a power consumption of $1,315\text{kWh.l}^{-1}$.

1. INTRODUÇÃO

A recuperação da prata contida em soluções fixadoras exauridas é atividade indispensável ao país. Contribui para diminuir as importações brasileiras no setor e produz um efluente descartável que possui concentrações de prata dentro das permitidas pelas normas mundiais de saúde ($0,5\text{g.l}^{-1}$ no máximo). A indústria fotográfica é responsável pelo consumo de 25 a 30% da prata para fins industriais, e seus efluentes merecem, portanto, atenção substancial.

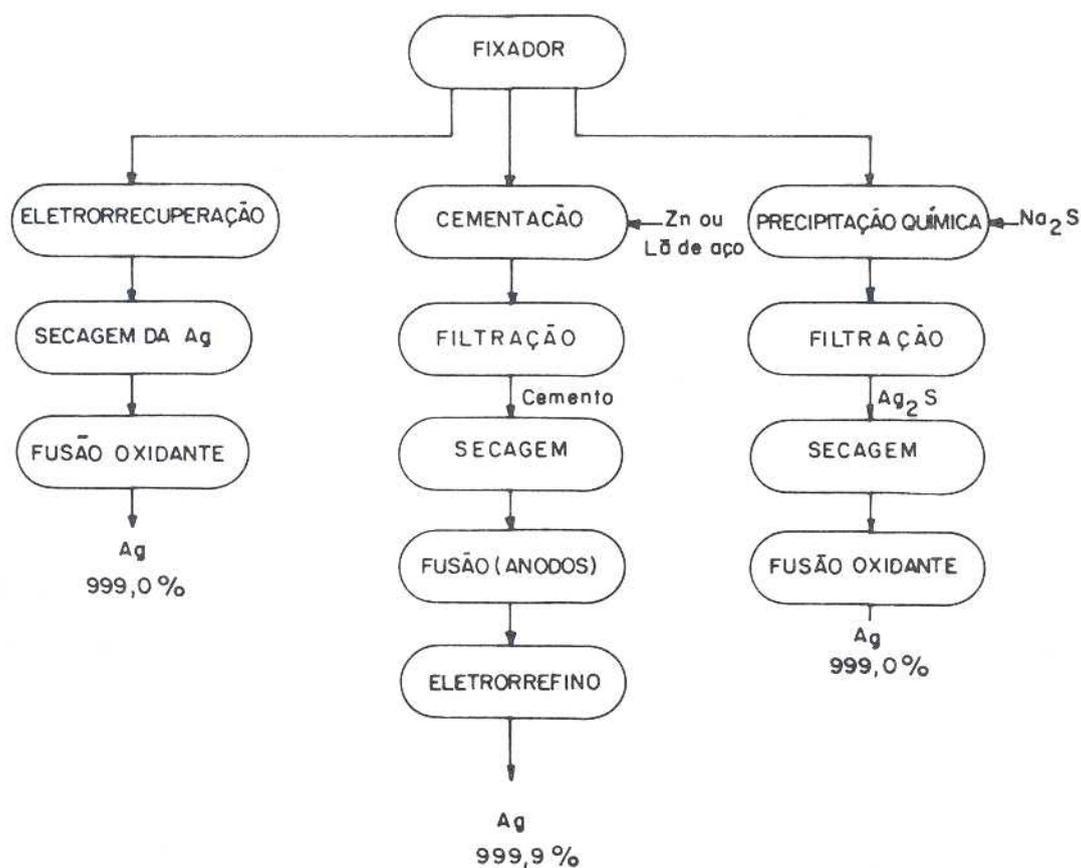
Durante o processo de revelação de filmes e fotografias, os halogenetos de prata, contidos na superfície das partículas, são solubilizados pela solução fixadora (reação 1), constituindo-se esta na solução rica em prata (2 a 8g.l^{-1}) a ser processada.



O outro efluente da referida indústria, que apresenta importância comercial, constitui-se nas chapas fotográficas, que possuem prata elementar emulsificada com gelatina.

2. PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DA PRATA A PARTIR DE FIXADORES

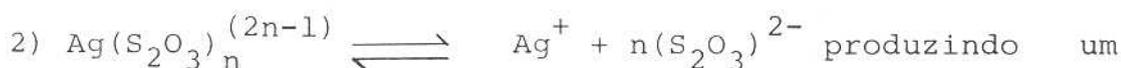
Existem basicamente três métodos para a recuperação da prata contida em fixadores exauridos: cementação, precipitação química e eletrorrecuperação. O fluxograma 1 permite visualizar as etapas principais destes métodos.



Fluxograma 1 - Métodos para a recuperação de prata a partir de fixadores fotográficos.

Os fixadores exauridos apresentam como principais substâncias componentes o argentotiossulfato de sódio (ou de amônio), o tiossulfato de sódio (ou de amônio), o alúmen de potássio, o ácido acético, a hidroquinona, etc. Quando o sal portador do metal de interesse (prata) é um sal de sódio, existe a possibilidade de reutilização da solução, após um acerto de composição, se o tratamento para a recuperação da prata for o eletrolítico.

Na eletrorrecuperação, a prata é removida do banho de fixador pela passagem de um fluxo de corrente contínua entre catodos e anodos, que se encontram suspensos na solução. Em um fixador, como já foi visto, os íons de prata se encontram sob a forma de um complexo, e somente uma pequena quantidade dos mesmos apresenta-se livre, resultante de uma pequena dissociação (reação 2). Estes íons depositam-se no catodo (reação 3).



depósito de pureza elevada.



As reações anódicas são diversas e resultam na redução das concentrações de sulfito e tiossulfato na solução (reações 4 e 5).



À medida que a concentração de prata na solução diminui, aumentam as possibilidades de formação do sulfeto de prata e, portanto, de impurificação do produto. Este necessita então ser calcinado, a fim de ser purificado.

Existem diversos compostos que possibilitam a precipitação química da prata a partir de soluções fixadoras exauridas. O método mais comum utiliza sulfeto de sódio. A prata é recuperada na forma de um sulfeto, e o tratamento restringe-se a soluções com pH na faixa alcalina (natural ou após acerto com hidróxido de sódio). A reação química que traduz o processo está a seguir (reação 6). O produto obtido necessita de uma etapa de calcinação, a fim de eliminar, sob a forma de um gás tóxico (SO_2), o enxofre presente no composto, produzindo a prata metálica.



A cementação acontece quando um metal mais eletropositivo que a prata é colocado em contato com a solução a tratar. O ferro, na forma de lâ de aço, é o mais utilizado. A prata é recuperada em mistura com resíduos de lâ. Fixadores com pH entre 4 e 6 estão dentro da melhor faixa de atuação deste método. A reação 7 traduz o processo. Em virtude da presença de ferro, o produto obtido necessita ser eletrorrefinado, a fim de produzir prata de pureza elevada (99,99%).



O quadro 1 permite uma análise simplificada das principais vantagens e desvantagens de cada método.

MÉTODO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Eletrorre <u>cuperação</u>	<ul style="list-style-type: none"> - Econômico em grande escala (acima de 50 kg/mês de prata) - Fixador reutilizável - Recuperação acima de 95% - Produto de alta pureza 	<ul style="list-style-type: none"> - Investimento inicial substancial - Tempo prolongado de processamento
Precipitação Qu <u>ímica</u>	<ul style="list-style-type: none"> - 100% de recuperação - Econômico e simples 	<ul style="list-style-type: none"> - Fixador não regene<u>rado</u> - Produto impuro - Filtração e sedimen<u>tação</u> difíceis - Não adequado a gran<u>de</u> escala
Cementação	<ul style="list-style-type: none"> - Econômico e simples - Fácil mecanização - Recuperação acima de 95% - Adequado a grande escala quando aco<u>plado</u> ao eletror<u>refino</u> 	<ul style="list-style-type: none"> - Fixador não regene<u>rado</u> - Produto obtido é impuro

Quadro 1 - Vantagens e Desvantagens dos Métodos de Recuperação de Prata de Fixadores.

3. ESTUDO EXPERIMENTAL

3.1. - Testes Exploratórios

Consistiram em observar, na prática, quais os problemas envolvidos com os métodos citados e qual o seu comportamento real.

O teste de cementação utilizou lã de aço. O volume de fixador tratado foi de 400ml ($8,08\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ em prata, medida por absorção atômica). Foram retiradas alíquotas de 5 em 5 minutos até o final do teste (40min). A solução foi recirculada por bomba peristáltica. Verificou-se, pela análise das alíquotas, que, após 25min de ensaio, a prata depositada equivalia a 91% do total, chegando, ao final, a 95% de recuperação. A prata ficou distribuída em um precipitado e aderida à superfície e dos resíduos de lã. A pureza do produto final foi de 85%, apresentando como principal impureza o ferro.

Na precipitação química, foi utilizado sulfeto de sódio como agente redutor do íon Ag^+ . Tornou-se necessária uma etapa anterior de alcalinização da solução com NaOH , visto que o pH inicial da solução era 5. O objetivo foi transformar os íons Al^{3+} , existentes em solução, em AlO_2^- , que desta forma não são reduzidos durante a etapa posterior de precipitação. Utilizaram-se 100ml de solução fixadora ($8,08\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ de prata). A precipitação foi rápida, produzindo uma suspensão de difícil filtração. A recuperação foi completa, e a pureza da prata obtida, de 75%, sendo o enxofre a principal impureza.

O teste de eletrorrecuperação foi realizado em uma célula de acrílico com volume útil de 190ml. O fixador apresentou concentração em prata idêntica à dos ensaios anteriores. O arranjo dos eletrodos foi: um anodo de chumbo eletrolítico e dois catodos de aço inox 316 equidistantes. A densidade de corrente foi escolhida através de um ensaio na célula de Hull, que detalharemos à frente. A intensidade de corrente afete

rida em multímetro digital foi de 115,2mA. A eficiência de corrente catódica foi de 98,07% para uma recuperação de 96% da prata contida, e a pureza do depósito foi de 97%, apresentando o enxofre como principal impureza. O anodo de chumbo utilizado mostrou-se impróprio para o processo, pois a concentração de Pb^{++} na solução aumentou durante o tempo de ensaio.

Dos testes exploratórios, concluímos que o método que mostrou maior campo para desenvolvimento e otimização, possibilitando a obtenção de um produto mais puro, foi o eletrolítico.

3.2. - Testes na Célula de Hull

As impurezas observadas no depósito eletrolítico são provenientes da formação de sulfeto de prata. Este se deposita em maior quantidade quando uma intensidade de corrente elevada promove um descarregamento da dupla camada, no catodo, mais rápido do que a chegada dos íons Ag^+ para recarregamento. Fica assim caracterizada uma polarização catódica, suficiente para atingir o potencial de redução do tiosulfato a sulfeto. É necessário, então, observar uma correlação entre a concentração de prata na solução e a intensidade de corrente a utilizar no processo. Quanto menor for esta concentração, menor deverá ser a intensidade de corrente, num mesmo sistema, de forma a diminuir a taxa de redução dos íons Ag^+ no catodo. A agitação da solução torna-se, nesse caso, parâmetro de importância fundamental. Atua de forma a facilitar a chegada dos íons à superfície catódica, tornando-os disponíveis para a deposição e diminuindo, assim, a polarização por concentração, promovendo a homogeneização da solução.

A figura 1 permite visualizar o esquema dos ensaios realizados na célula de Hull. O objetivo dos mesmos foi determinar as densidades de corrente adequadas para o tratamento de fixadores exauridos. A variação da distância anodo-cato

do nesta célula promove uma variação contínua da densidade de corrente. A análise do aspecto e pureza dos depósitos, nas diferentes regiões da placa catódica, permite, através da relação abaixo, determinar a densidade de corrente ideal para o tratamento de uma solução com as características da ensaiada.

$$\frac{I}{A} = C (3,96 - 3,88 \log L) \text{ onde}$$

I = intensidade de corrente a utilizar (em ampères)

A = área catódica (em decímetros quadrados)

C = corrente total utilizada (em ampères)

L = distância, em centímetros, entre o ponto considerado como o de melhor depósito e a extremidade esquerda do catodo.

As condições do ensaio devem ser controladas, para que o resultado seja representativo.

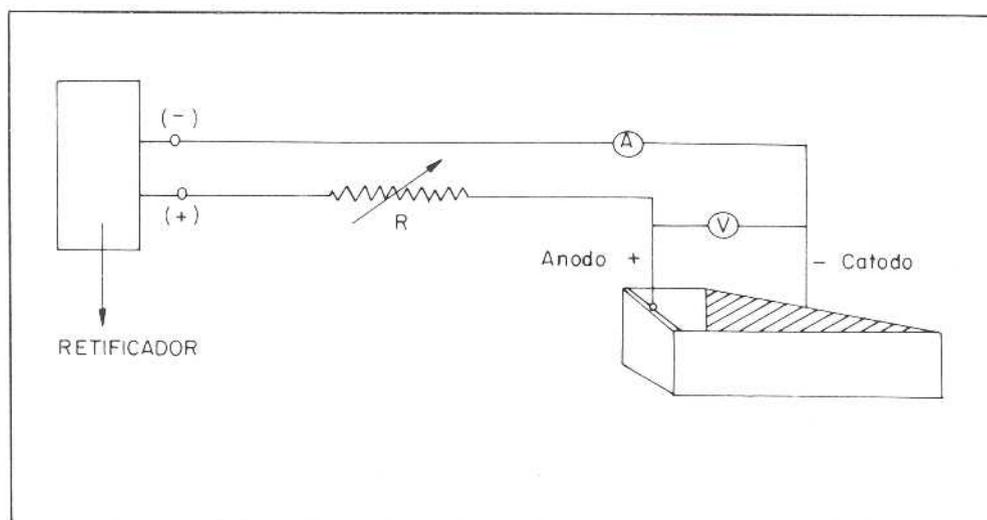


Fig. 1. - Diagrama Elétrico para os Testes na Célula de Hull.

O primeiro teste na célula de Hull foi realizado objetivando a determinação da densidade de corrente a ser utilizada no teste exploratório de eletrorrecuperação (item 3.2). As condições do ensaio foram: intensidade de corrente de 500mA e tempo de 5min, definindo-se como 240mA.dm⁻² a densidade de corrente mais adequada para aquela solução. Em função da necessidade de se obter uma correlação entre a densidade de corrente e a concentração de prata no fixador, foram realizados outros três testes na célula de Hull (tabela 1). As soluções fixadoras empregadas apresentavam as seguintes concentrações de prata: 14,0; 11,0 e 3,1g.l⁻¹. As condições operacionais foram idênticas às do primeiro ensaio, sendo que apenas no último (3,1g/l⁻¹ de prata) foi necessário diminuir a intensidade de corrente de forma a permitir uma melhor definição da região de depósito mais adequado.

Os dados obtidos permitiram construir uma curva preliminar de densidade de corrente versus concentração de prata no fixador (fig. 2).

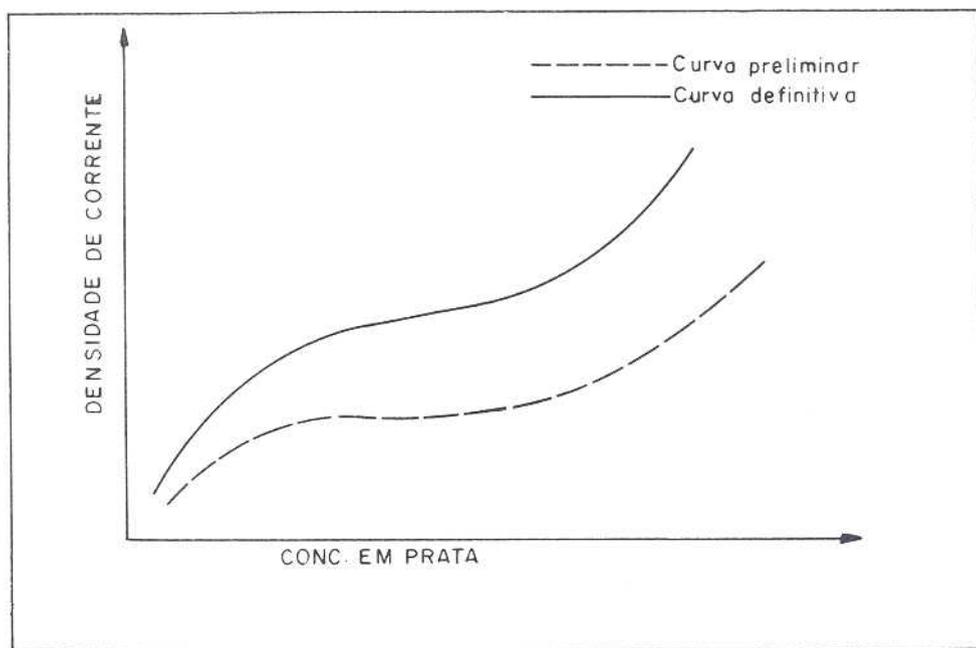


Fig. 2. - Comparação entre as curvas preliminar e definitiva de densidade de corrente x concentração de prata.

O passo seguinte consistiu em tratar 20 litros de fixador em uma célula de acrílico, onde os anodos eram constituídos de grafite, e os catodos, de aço inox 316. A concentração inicial de prata foi de $9,65\text{g.l}^{-1}$, e a circulação, promovida por dois agitadores mecânicos. A corrente foi ajustada pela curva preliminar, e, a cada mudança, eram retiradas alíquotas da solução para análise da concentração de prata (absorção atômica) e para novos testes na célula de Hull. O objetivo deste procedimento foi obter resultados mais característicos em função das modificações químicas ocorridas no eletrólito durante o processo eletrolítico. A fig. 2 permite observar a variação no aspecto das curvas obtidas pelos dois procedimentos, e a tabela 1 resume os dados obtidos nos testes da célula de Hull.

TESTES	Ag ⁺ (g.l ⁻¹)	L (cm)
1	8,00	7,89
2*	14,00	4,00
3*	11,00	6,00
4*	3,10	8,00
5**	9,65	7,00
6**	9,25	5,02
7**	8,00	5,52
8**	5,50	6,52
9**	2,60	7,00
10**	1,32	8,00

* - Testes da 2ª série

** - Testes da 3ª série

Tabela 1. - Resultado dos Testes na Célula de Hull.

3.3. - Testes Complementares

Com os novos dados, foi realizado um teste, em escala de laboratório, numa célula de acrílico com 200ml de volume útil, utilizando fixador de concentração inicial em prata de $14,0\text{g.l}^{-1}$. Os eletrodos eram de aço inox 316 e de grafi

te, e a agitação foi promovida por um bastão magnético. O tempo de teste foi de 9 horas, com ajustes da intensidade de corrente entre 195mA e 25mA. Esta variação de 87% no valor da intensidade de corrente foi acompanhada de variações de cerca de 40% (1,034 até 0,621V) na tensão nos terminais da célula, que era indicada por multímetro digital. O depósito obtido nestas condições foi homogêneo, com aspecto mais claro no início do teste, escurecendo levemente com o decorrer do mesmo. Mostrou-se muito aderente no início e de aspecto especular na superfície em contato com o aço inox. Ao final do teste, o depósito tornou-se pulverulento. A eficiência de corrente catódica foi de 98,8%, com 97,5% de recuperação da prata. O consumo de energia total foi de 950kWh.t⁻¹, calculado pela soma dos consumos médios em cada etapa do teste. A fórmula abaixo foi utilizada para o cálculo

$$C = 2,48 \times 10^4 \times V \times \eta^{-1}, \text{ onde}$$

C = consumo energético em kWh.t⁻¹

V = tensão em volts

η = eficiência de corrente catódica percentual.

Em seguida, foram realizados três testes no sistema de eletrorecuperação de 20 litros, já citado. Os três testes foram em idênticas condições, e os resultados, apresentados a seguir, são médias aritméticas dos valores obtidos. A concentração inicial da solução, em prata, foi de 8,5g.l⁻¹. Em cada uma das três mudanças na intensidade de corrente, realizadas durante cada um dos testes (24,0A, 15,8A, 8,2A, 4,0A), foram retiradas alíquotas para análise química. A variação de 83% na intensidade de corrente promoveu alterações de cerca de 51% na tensão, indicada em multímetro digital (1,402 até 0,686V). A duração do teste foi de 8,5 horas. O produto final apresentou uma pureza de 99,97% em prata. A eficiência de corrente catódica média foi de 97,9%, e o consumo de energia, de 1315kWh.t⁻¹, para uma recuperação de 97% da prata contida.

Com a finalidade de tratar um volume maior

de solução fixadora, foi projetada e construída, no CETEM, uma unidade de recuperação eletrolítica de prata, com capacidade para tratamento de 140 litros de fixador por dia. O volume útil interno da célula é de 70 litros. A circulação da solução é promovida por uma bomba magnética e dois agitadores mecânicos. Os anodos são de grafite, em número de sete, e os catodos são de aço inox 316, em número de oito. A fonte de corrente contínua utilizada pode fornecer até 100A, e a tensão máxima é de 25V.

Foram tratados, utilizando este sistema, cerca de 1800 litros de fixador com concentrações variáveis de prata, resultando na produção de 6,0kg deste metal. Inicialmente, nos testes, utilizaram-se soluções com uma concentração média de $9,9\text{g.l}^{-1}$ em prata. O tempo para o tratamento de 70 litros mostrou-se maior do que o da jornada útil de trabalho, e, portanto, resolveu-se diminuir o número de ajustes de corrente e assim acelerar o processo. O produto então obtido apresentava 95 a 98% em prata e, ao final, era purificado numa etapa posterior de fusão. O depósito mostrou-se mais escuro e, ao final, bastante não-aderente.

Grande parte da solução tratada apresentou uma concentração média de $3,5\text{g.l}^{-1}$ em prata. Nestes casos, o período para recuperação de 70 litros de fixador era menor, e, se necessário, realizavam-se duas corridas por dia. Na recuperação da prata, utilizou-se uma espátula de aço inox, para raspagem dos catodos, e posterior lavagem e filtração do depósito em funil de Büchner e Kitassato. O material, após secagem em estufa (100°C , por 3 horas), foi submetido a uma fusão em cadinhos de refratário sílico-aluminoso, num forno a resistência, do tipo mufla, a 1100°C de temperatura. No processo de aquecimento, as pequenas quantidades de impurezas de enxofre eram eliminadas sob a forma de SO_2 . Um ensaio na balança termogravimétrica diferencial (TG-DTA) permitiu verificar que a temperatura de liberação do enxofre situa-se em torno dos 480°C . O produto obtido apresentava sempre pureza de 99,9% em prata. A foto nº 1, a seguir, mostra uma quantidade de prata pura, obtida após fusão e vazamento sob a forma de granulados.

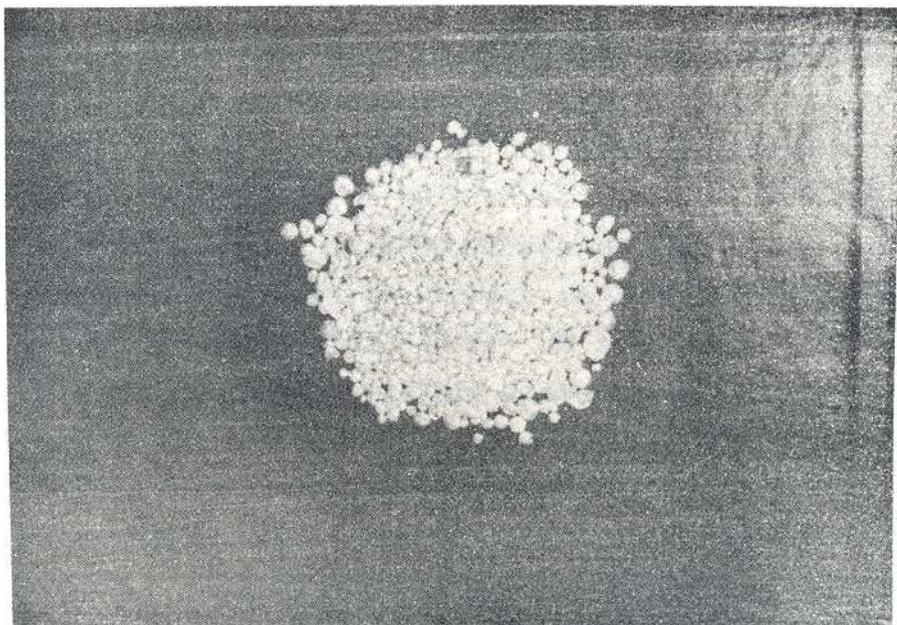


Foto nº 1. - Prata Pura sob a forma de Granulados.

4. CONCLUSÕES

- O método escolhido, a partir de testes exploratórios, para desenvolvimento no CETEM, foi o eletrolítico.
- A obtenção de um depósito de prata mais puro e coerente caracterizou a necessidade de um controle de intensidade de corrente em função da concentração de prata na solução.
- A correlação entre a densidade de corrente e a concentração de prata na solução pôde ser obtida através de testes na célula de Hull.
- Foi alcançado o objetivo proposto. Nos testes realiza

dos, produziu-se prata de pureza comercial (99,9%), com recuperação acima de 96% da prata contida na solução.

- A produção de prata com certo nível de impurezas (95 a 98% em prata), que poderia ser refinada na etapa posterior de fusão, abreviou o tempo de processamento.
- Os testes realizados em sistemas de tratamento com capacidade de 0,2 , 20,0 e 70,0 litros mostram que o fator de escala não tem influência na eficiência do método.

5. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- BENTLEY, J.S. Method of recovering silver from wastes silver solutions. U.S. Pat.: 3,715,291, Feb. 6, 1973.
- DAIGNAULT, L.G. Pollution control in the photo processing industry through regeneration and reuse. J. Appl. Photographic. Eng., 3 (2): 93-96, 1977.
- DOFFIN, H.G. Recuperation of valuable metals from photographic baths. U.S. Pat.: 2, 110,930, Mar. 15, 1938.
- ELGELMAN, E. Silver recovery system. U.S. Pat.: 3,524,805, Aug. 18, 1970.
- HUBER, W. Apparatus for regulating current density and other factors in an electrolytic bath. U.S. Pat.: 3,067,123, Dec. 4, 1962.
- LA PERLE, R.L. Removal of metals from photographic effluent by sodium sulfide precipitation. J. of Appl. Photoprocess. Eng., 2 (3): 134-136, 1976.
- SNOOK, P.B. et alii Automatic control; apparatus for silver recovery. U.S. Pat.: 3,551,318, Dec. 29, 1970.
- EASTMAN KODAK COMPANY Recovering silver from photographic materials. Standard Book Number 087 - 985 - 041 - 8, 1976.