

Artigo

Recuperação e Reciclagem da Prata de Solução Residual Proveniente da Determinação da Demanda Química de Oxigênio

Saran, L. M.;* Giansante, R. H.; Silveira, G. A.; Matinato, M. G.; Duda, R. M.

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (4), 1072-1086. Data de publicação na Web: 25 de fevereiro de 2015

<http://www.uff.br/rvq>

Recovery and Recycling of Silver from Residual Solution Derived from Determination of Chemical Oxygen Demand

Abstract: Analytical methodologies that generate wastewater rich in potentially recoverable silver ions are commonly used to determine chemical oxygen demand (COD). The chemical residue resulting from these assays is classified not only as dangerous, containing high concentrations of heavy metal ions, Ag^+ , Hg^{2+} , Cr^{3+} and Cr(VI) , but also is highly acid. The disposal of the crude residue in the environment will result in negative environmental impacts and financial loss, since silver has significant value. Considering the aforementioned, the risk of silver shortage, as well as the fact that silver sulfate is one of the most expensive inputs used in these assays, in this paper we proposed procedures for the recovery of silver present in residual solution from the COD determination and converting the silver recovered in an acid solution of silver sulfate. In order to do so, the silver present in the residual solution was precipitated as AgCl , which, after being separated from the liquid, was converted into metallic silver, using sucrose as reduction agent. The recovered metallic silver has greater than 99 % (w/w) purity, and the acidic solution of silver sulfate prepared from the recovered material was tested in COD determination, providing comparable results to those obtained with acid solution prepared from commercial Ag_2SO_4 .

Keywords: COD; chemical residue; heavy metals.

Resumo

A determinação da demanda química de oxigênio (DQO) é comumente realizada empregando-se metodologias analíticas que geram solução residual rica em íons prata, passíveis de recuperação. O resíduo químico resultante destas análises é classificado como perigoso, pois além de conter altas concentrações de íons de metais pesados, Ag^+ , Hg^{2+} , Cr^{3+} e Cr(VI) , é fortemente ácido. O descarte deste resíduo bruto no ambiente implicará em impactos ambientais negativos e em prejuízo financeiro, uma vez que a prata possui significativo valor agregado. Considerando o exposto, assim como, o risco de escassez da prata e o fato do sulfato de prata ser um dos insumos mais caros usados nessa análise, no presente trabalho são propostos procedimentos para a recuperação da prata presente em solução residual proveniente da determinação da DQO e para a conversão da prata recuperada em solução ácida de sulfato de prata. Para tanto, a prata presente na solução residual bruta gerada em determinações da DQO, foi precipitada como AgCl , o qual, após separado do líquido sobrenadante, foi convertido à prata metálica, usando sacarose como agente redutor. A prata metálica recuperada apresentou pureza superior a 99 % (m/m) e a solução ácida de sulfato de prata preparada a partir do material recuperado, foi testada em determinações da DQO proporcionando resultados comparáveis aos obtidos com solução ácida de sulfato de prata preparada a partir de Ag_2SO_4 comercial.

Palavras-chave: DQO; resíduo químico; metais pesados.

* Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Departamento de Tecnologia, CEP 14884-900, Jaboticabal-SP, Brasil.

✉ imsaran@fcav.unesp.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150059](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150059)

Recuperação e Reciclagem da Prata de Solução Residual Proveniente da Determinação da Demanda Química de Oxigênio

Luciana Maria Saran,^{a,*} Ruth Helena Giansante,^b Géssica Aparecida Silveira,^a Mariana G. Matinato,^b Rose Maria Duda^b

^a Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Departamento de Tecnologia, CEP 14884-900, Jaboticabal-SP, Brasil.

^b Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal, CEP 14884-900, Jaboticabal-SP, Brasil.

* imsaran@fcav.unesp.br

Recebido em 6 de fevereiro de 2014. Aceito para publicação em 25 de fevereiro de 2015

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

- 2.1. Coleta e caracterização da solução residual bruta
- 2.2. Precipitação da prata como AgCl
- 2.3. Redução do AgCl à Ag⁰
- 2.4. Conversão da prata recuperada à solução ácida de Ag₂SO₄
- 2.5. Determinação da demanda química de oxigênio
- 2.6. Remoção do mercúrio e do crômio

3. Resultados e Discussão

- 3.1. Caracterização da solução residual bruta proveniente de determinações da DQO
- 3.2. Precipitação da prata como AgCl
- 3.3. Redução do AgCl à Ag⁰
- 3.4. Determinação da demanda química de oxigênio
- 3.5. Remoção do mercúrio e do crômio

4. Conclusões

1. Introdução

A prata é um dos constituintes minoritários da crosta terrestre (0,1 mg kg⁻¹), podendo ser encontrada na natureza nos seguintes estados de oxidação: 0, +1, +2 e +3,

sendo 0 e +1 os mais comuns para este elemento. O íon Ag⁺ é muito tóxico e apresenta-se em águas superficiais na forma de sulfeto de prata (Ag₂S), bicarbonato de prata (AgHCO₃), sulfato de prata (Ag₂SO₄) ou adsorvido em materiais orgânicos ou inorgânicos. Entre as fontes antrópicas desse

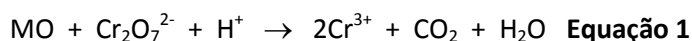
elemento, destacam-se os materiais fotográficos e o processamento de fotografias. No corpo humano, a prata é metabolizada e depositada na gordura subcutânea. A ingestão excessiva de prata gera uma desordem cutânea irreversível denominada argiria.¹⁻⁴

Apenas um terço das reservas mundiais de prata está relacionado a depósitos nos quais a prata ocorre como produto principal. Nos dois terços restantes a prata apresenta-se como subproduto de minérios de ouro, cobre, chumbo e zinco. Embora em 2013 a produção mundial de minério/concentrado de prata (como substância principal ou subproduto de metais básicos e ouro) tenha sido superior a do ano anterior em 3,4 %, foi registrado um déficit de produção de 3.204 toneladas frente ao consumo mundial de prata. Entre os principais setores responsáveis pelo consumo interno aparente de prata (primária + secundária), que no ano de 2013 alcançou um total de aproximadamente 185 toneladas, sendo 4,6% superior ao anotado em 2012, estão os de produção de moedas, joalheria e eletroeletrônica. Ressalta-se que a demanda

de prata nas indústrias fotográfica e radiográfica foi afetada negativamente pelo imageamento digital.⁵

Há metodologias empregadas em análises químicas que geram soluções residuais contendo prata passível de recuperação. Exemplos de metodologias analíticas que geram soluções residuais ricas em íons Ag^+ são as comumente usadas na determinação da demanda química de oxigênio (DQO). A DQO é definida como a quantidade de um agente oxidante específico que reage em condições controladas com a matéria orgânica (MO) presente na amostra. O conteúdo orgânico é mensurado pela quantidade de oxigênio requerida para a oxidação da MO.⁶

A oxidação da MO, presente na amostra é realizada por uma mistura (em ebulição) composta por dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e ácido sulfúrico concentrado. Emprega-se um excesso conhecido do agente oxidante. A reação principal pode ser representada, de forma simplificada, pela equação química a seguir (Equação 1).^{7,8}



Embora vários agentes oxidantes tenham sido estudados para a determinação da DQO, o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ foi o que apresentou os resultados mais satisfatórios, uma vez que é capaz de oxidar grande variedade de substâncias orgânicas quase que completamente, produzindo água e CO_2 .⁹

Adicionam-se ao meio reacional sulfato de prata (Ag_2SO_4) e sulfato de mercúrio (II) (HgSO_4). O Ag_2SO_4 catalisa a oxidação de moléculas orgânicas que apresentam cadeias alifáticas e lineares, assim como a oxidação de ácidos graxos de baixa massa molecular.^{7,9} O HgSO_4 converte cloro livre, ou seja, Cl^- em HgCl_2 , que praticamente não se ioniza, minimizando a concentração de Cl^- livre, apontado como o interferente mais comum em determinações de DQO, sendo capaz de

inibir a atividade catalítica da prata, precipitando-a na forma de cloreto de prata (AgCl) e de restringir a ação oxidante do dicromato, pois reage com o mesmo.^{7,10}

Após a digestão da amostra, que deverá ser realizada sob refluxo por cerca de duas horas (nas condições supracitadas), é possível determinar a DQO por método titrimétrico, no qual emprega-se solução padrão de sulfato ferroso amoniacal [$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] como titulante e solução de ferroína, para sinalizar o ponto final da titulação, ou por método colorimétrico (espectroscopia de absorção molecular na região visível).¹¹ Independente do método, a quantidade de matéria orgânica oxidável, expressa como equivalente em oxigênio ($\text{mg O}_2/\text{L}$ amostra)

é proporcional à quantidade de dicromato de potássio consumida na oxidação da MO podendo ser entendida como uma estimativa do teor de MO da amostra analisada.

Conforme exposto, embora a determinação da DQO possa ser realizada por titrimetria ou por espectroscopia de absorção molecular na região visível, o mesmo princípio está envolvido nestes métodos tradicionais de determinação da DQO e os reagentes usados são basicamente os mesmos. Entretanto, o método titrimétrico requer maiores quantidades de reagentes e, conseqüentemente, gerará maior volume de resíduos químicos comparado ao espectrofotométrico, que requer quantidades significativamente menores. De qualquer forma, tais métodos estão na contramão dos princípios preconizados pela Química Verde.¹¹ Sendo assim, ressalta-se que também é possível avaliar o teor de matéria orgânica numa amostra aquosa determinando-se diretamente a concentração de carbono orgânico total (COT), que corresponde ao somatório das frações dissolvida e particulada da MO.

A determinação do COT se baseia na conversão do carbono orgânico à CO₂, por meio de combustão catalítica em forno a alta temperatura e na análise do CO₂ gerado por absorção de radiação na região do infravermelho, obtendo-se como resultado um pico, cuja área é proporcional à concentração de carbono orgânico total na amostra.¹²

Embora tal método analítico seja mais limpo comparado aos tradicionalmente usados em análises de DQO, o elevado custo (cerca de US\$ 40 mil) do equipamento requerido à determinação de carbono orgânico total restringe o uso desse equipamento, fazendo com que prevaleçam as determinações de DQO.^{12,13}

A determinação da DQO é muito usada na análise de águas residuárias industriais, como um importante instrumento na operação de estações de tratamento. Embora a resolução n. 357/2005 do Conselho Nacional do Meio

Ambiente (CONAMA) não faça referência à variável DQO na classificação dos corpos d'água e nos padrões de lançamento de efluentes líquidos, algumas legislações ambientais estaduais estabelecem limites máximos para este parâmetro em seus padrões de lançamento.¹⁴

O resíduo químico resultante da determinação da DQO é classificado como perigoso, pois além de conter altas concentrações de íons de metais pesados, Ag⁺, Hg²⁺, Cr³⁺ e Cr(VI), é fortemente ácido. Ressalta-se que o descarte deste resíduo bruto no ambiente implicará em impactos ambientais negativos e em prejuízo financeiro, uma vez que a prata possui significativo valor agregado.

No presente trabalho são propostos procedimentos para a recuperação da prata presente em solução residual proveniente da determinação da DQO e para a conversão da prata recuperada em solução ácida de sulfato de prata.

2. Materiais e Métodos

2.1. Coleta e caracterização da solução residual bruta

A solução residual bruta da determinação da DQO foi coletada no laboratório de Biodigestão Anaeróbia e Biomassa, situado no Departamento de Engenharia Rural, da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal, FCAV/UNESP. Este laboratório apresentava quantidade considerável dessa solução residual como passivo, pois a determinação da DQO era uma análise de rotina realizada no mesmo.

O pH da solução residual bruta foi determinado por potenciometria e as concentrações de prata e crômio foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica, com atomização por chama. A concentração de mercúrio foi determinada por espectroscopia de absorção

atômica por geração de vapor a frio, em solução contendo 50 mL de HCl 5 mol L⁻¹ e 2 mL de SnCl₂ a 10 %.

Considerando que o laboratório supracitado realiza as determinações da DQO por método colorimétrico, descartou-se a possibilidade da presença de íons Fe²⁺ e/ou Fe³⁺ na solução residual bruta coletada.

2.2. Precipitação da prata como AgCl

A prata presente na solução residual bruta, na forma de íons Ag⁺, foi separada das demais espécies químicas presentes em solução, na forma de cloreto de prata (AgCl) um sal branco, pouco solúvel em meio aquoso.

Tendo em vista a precipitação quantitativa do AgCl, foram realizados ensaios preliminares com a solução residual bruta, tratada com quantidade estequiométrica do agente precipitante e com excesso deste, os quais demonstraram que há necessidade de utilização de NaCl em excesso, cuja quantidade deve ser pelo menos o dobro da estequiométrica e de aguardar 24 horas para a sedimentação do AgCl suspenso no líquido residual. Posteriormente, 18 L de solução residual bruta foram fracionados em alíquotas de 1,0 L, tratadas com 3,0 g de cloreto de sódio sólido, visando a precipitação quantitativa de AgCl. A adição de NaCl foi realizada com agitação, visando a completa dissolução do mesmo. A mistura resultante permaneceu em repouso por cerca de 20 horas, ao abrigo da luz.

Transcorrido o período de 24 horas, separou-se, por decantação, o líquido sobrenadante e o sólido precipitado e realizou-se a lavagem do precipitado com várias porções de HNO₃ 0,01 mol L⁻¹, até a obtenção de um líquido residual incolor. Após esta etapa, o AgCl coletado num béquer previamente pesado, foi submetido à secagem em estufa a 100 °C, até obtenção de massa constante.

2.3. Redução do AgCl à Ag⁰

Para conversão do AgCl recuperado à Ag⁰ adaptou-se o procedimento relatado por Kuya, que propôs a recuperação da prata de filmes processados de raios-X, utilizando-se solução de alvejante doméstico a base de hipoclorito, para a remoção da gelatina contendo prata dispersa e, posteriormente, sacarose (em meio alcalino) para a conversão do AgCl e Ag₂O, presentes na lama formada inicialmente, em Ag⁰.¹⁵

Tendo em vista o exposto, em um béquer de 100 mL foram dissolvidos 1,096 g de NaOH, com 50 mL de água deionizada. Adicionou-se à solução resultante cerca de 2,0 g do AgCl recuperado, bem pulverizados e, posteriormente, 2,766 g de sacarose. Ferveu-se a mistura resultante, mantendo-a com agitação durante 60 minutos. Transcorridos os 60 minutos, interrompeu-se o aquecimento, aguardou-se o material obtido atingir a temperatura ambiente e retirou-se o líquido sobrenadante. A prata obtida foi lavada com água deionizada e posteriormente recolhida em béquer previamente pesado. O produto foi armazenado em dessecador até obtenção de massa constante. O procedimento descrito foi realizado em triplicata.

A pureza da prata metálica obtida foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), empregando-se microscópio eletrônico de varredura, procedência Jeol, modelo JSM-6610 LV, com detector de raios X, procedência Oxford Instruments, modelo X-Max.

2.4. Conversão da prata recuperada à solução ácida de Ag₂SO₄

Para conversão da prata recuperada à solução ácida de sulfato de prata, em um béquer de 250 mL foram adicionados cerca de 1,08 g da prata recuperada, 2,00 mL de água deionizada e 2,00 mL de ácido nítrico concentrado. A mistura resultante foi

aquecida numa chapa a 100 °C até tornar-se incolor. Em seguida foram adicionados, com agitação, 200 mL de ácido sulfúrico concentrado, conforme procedimento descrito por Aslam & Walker.¹⁶

2.5. Determinação da demanda química de oxigênio

A qualidade da solução ácida de sulfato de prata preparada a partir da prata metálica recuperada foi avaliada por meio do seu emprego em determinações da DQO em amostras de esgoto sanitário e em solução padrão de biftalato de potássio (DQO = 500 mg O₂ L⁻¹). Para efeito de comparação, a determinação da DQO de tais amostras também foi realizada com solução ácida de sulfato de prata preparada com Ag₂SO₄ comercial.

Esgoto sanitário bruto foi coletado junto à estação municipal de tratamento de esgoto (ETE). Coletou-se cerca de 1 L de esgoto, que foi armazenado num frasco de vidro âmbar. Imediatamente após a coleta acidificou-se o esgoto até pH \cong 2,0, com H₂SO₄ 1+1 e manteve-se o material acidificado na geladeira até proceder-se a determinação de sua DQO, que foi realizada no dia seguinte a coleta. Previamente a determinação da DQO, 250 mL do esgoto bruto foi filtrado por gravidade em papel de filtro de procedência Qualy e diâmetro de poro de 14 μ m.

Para determinação da DQO foram transferidos 2,00 mL do filtrado para tubos de ensaio (de 15 mm x 100 mm, dotados de tampa rosqueável), aos quais foram adicionados 0,04 g de sulfato de mercúrio; 0,50 mL de K₂Cr₂O₇ 1 eq L⁻¹; 0,30 mL de água deionizada e 2,50 mL da solução ácida de sulfato de prata. Seguindo tal procedimento foram preparados dois conjuntos de tubos de ensaio, cada qual composto por dez tubos, ou seja, trabalhou-se com dez repetições, considerando o uso da solução ácida de sulfato de prata, preparada com a prata metálica obtida a partir do AgCl recuperado e

convertido em Ag⁰ e a solução ácida de sulfato de prata preparada com Ag₂SO₄ comercial (procedência VETEC) conforme procedimento descrito no *Standard Methods*.⁷

Na determinação da DQO da solução padrão de biftalato foi adotado o procedimento supracitado, substituindo-se os 2,00 mL do esgoto filtrado por 2,00 mL da solução de biftalato de potássio.

Para cada solução ácida de sulfato de prata, preparou-se um branco, no qual as alíquotas de esgoto e do biftalato de potássio foram substituídas por igual volume de água deionizada.

Após agitar todos os tubos, visando homogeneizar o conteúdo dos mesmos, estes foram transferidos para um bloco digestor digital microprocessado (procedência Alfakit, modelo AT-525) e aquecidos a 150 °C, durante duas horas. Transcorrido esse período, o aquecimento foi cessado e após os tubos atingirem a temperatura ambiente, determinou-se a absorbância e a DQO de cada amostra, em $\lambda = 620$ nm, empregando-se espectrofotômetro de procedência Hach, modelo DR2010. Na Figura 1 é apresentado um esquema que resume o procedimento para a recuperação e reciclagem de solução residual proveniente da determinação da DQO.

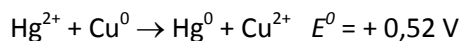
2.6. Remoção do mercúrio e do crômio

Considerando que após a precipitação seletiva da prata como AgCl e remoção deste sólido por decantação, ainda permaneceram no líquido residual íons de metais pesados, em especial mercúrio e crômio, teve-se a preocupação de remover tais íons para que posteriormente fosse possível o descarte do líquido residual sem acarretar impactos ambientais negativos.

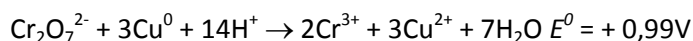
Para a remoção do mercúrio, foram empregados 10 g de cobre (Cu⁰), na forma de fios (com cerca de 1 cm de comprimento e 0,25 mm de diâmetro) para o tratamento de

100 mL do líquido residual oriundo da precipitação da prata, sem qualquer ajuste de pH. Os fios metálicos permaneceram em contato com o líquido residual, em agitação magnética, por 24 horas, promovendo a redução de Hg^{2+} à Hg^0 e de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ à Cr^{3+} ,

conforme ilustram as equações 2 e 3, respectivamente. Posteriormente, a mistura foi filtrada e uma alíquota do filtrado foi encaminhada para a determinação da concentração do mercúrio remanescente, por espectroscopia de absorção atômica.



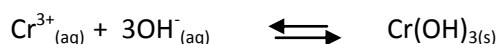
Equação 2



Equação 3

Para a remoção do cromo, conforme representado pela equação 4, ajustou-se o pH da solução residual, proveniente da remoção do mercúrio, para 10 adicionando-se hidróxido de sódio sólido lentamente e com agitação, o qual promoveu a precipitação do hidróxido de cromo(III) e do

hidróxido de cobre(II), removidos da mistura empregando-se filtração por gravidade. O filtrado foi encaminhado para a determinação das concentrações totais de cromo e cobre remanescentes por espectroscopia de absorção atômica.



Equação 4

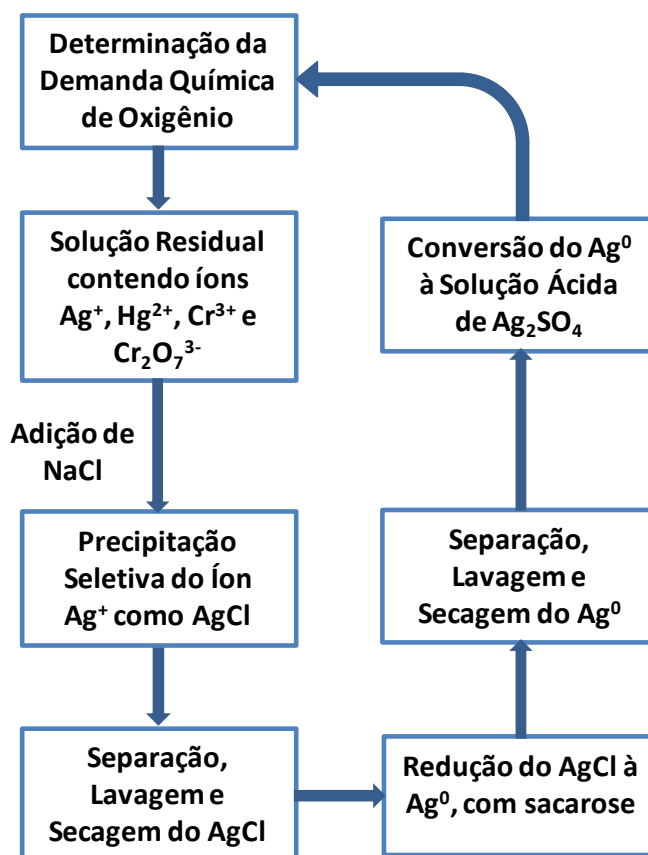


Figura 1. Resumo do procedimento para a recuperação e reciclagem da prata de solução residual proveniente da determinação da DQO

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização da solução residual bruta proveniente de determinações da DQO

Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos na caracterização da solução residual bruta oriunda da primeira coleta, realizada no laboratório de Biodigestão Anaeróbia e Biomassa, no Departamento de Engenharia Rural da FCAV/UNESP. Foram coletados cerca de 20 L, armazenados em recipiente de plástico. Esta solução foi usada na execução de ensaios preliminares realizados com o objetivo de definir as melhores condições para a precipitação da prata como AgCl e posterior conversão deste em prata metálica, condições estas relatadas na seção materiais e métodos.

Observando-se na Tabela 1 os valores de concentração para íons prata, cromo e mercúrio, presentes na solução residual bruta, conclui-se que os mesmos excedem os valores máximos estabelecidos pela resolução CONAMA 430/2011, que dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para a gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a resolução CONAMA N. 357, de 17/03/2005, a qual dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.¹⁴ Conseqüentemente, o líquido residual de determinações de DQO, requer tratamento prévio, visando a remoção dos metais presentes no mesmo, até os limites de concentração determinados pela legislação e o ajuste do seu pH, para que posteriormente possa ser descartado.

Tabela 1. Resultados dos parâmetros avaliados para a solução residual bruta proveniente da determinação da DQO

Parâmetros Avaliados	Solução Residual Bruta	Valores Estabelecidos na Resolução CONAMA 430/2011
Coloração	Esverdeada	---
pH	0,30	5,0 a 9,0
Concentração total de Ag	2.337 mg L ⁻¹	0,10 mg L ⁻¹
Concentração total de Cr	1.006 mg L ⁻¹	1,10 mg L ⁻¹
Concentração total de Hg	1.280 mg L ⁻¹	0,01 mg L ⁻¹

3.2. Precipitação da prata como AgCl

A prata presente na solução residual bruta, na forma de íons Ag⁺, foi separada das demais espécies químicas presentes em solução, na forma de cloreto de prata (AgCl) um sal branco, pouco solúvel em meio aquoso ($K_{ps} = 1,82 \times 10^{-10}$, a 25 °C).¹⁷

A precipitação do AgCl foi realizada tratando-se a solução residual proveniente das análises de DQO, sem ajuste prévio de pH, com cloreto de sódio, NaCl. A equação 5 a seguir representa a reação de precipitação do AgCl.



A adição de excesso do agente precipitante (NaCl) desloca o equilíbrio de precipitação para a direita, favorecendo a precipitação quantitativa do AgCl.

Na etapa de recuperação da prata como AgCl obteve-se 89 % (m/m) de rendimento, considerando 18 L de solução residual bruta, fracionados em alíquotas de 1,0 L, a partir das quais precipitou-se o AgCl, conforme exposto detalhadamente na metodologia. A concentração da prata remanescente (determinada por espectroscopia de absorção atômica) no líquido sobrenadante da precipitação do AgCl foi 0,06 mg L⁻¹.

O rendimento desta etapa não foi maior porque o AgCl é composto por partículas muito finas e em função disso ocorreram perdas do material precipitado na etapa de remoção do líquido sobrenadante e também nas etapas de transferência e lavagem do sólido, mesmo adotando-se as condutas necessárias à minimização destas perdas.

A centrifugação da suspensão minimizaria as perdas de sólido na etapa de separação deste, do líquido sobrenadante. Entretanto, como optou-se pelo trabalho com um volume

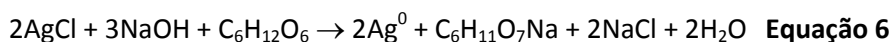
relativamente grande de solução residual bruta, isso acabou inviabilizando o uso de centrífuga.

3.3. Redução do AgCl à Ag⁰

Nesta etapa, o AgCl precipitado a partir da solução residual bruta das determinações da DQO, foi fervido com solução cáustica de sacarose, visando a sua conversão à Ag⁰.

A sacarose (C₁₂H₂₂O₁₁) é um dissacarídeo, que submetido à hidrólise ácida fornecerá uma mistura equimolar de glicose (um polihidroxialdeído) e frutose (uma polihidroxicetona), dois monossacarídeos de mesma fórmula molecular (C₆H₁₂O₆), os quais são isômeros constitucionais, classificados como açúcares redutores.¹⁸

Embora a hidrólise da sacarose seja total apenas em meio ácido, em meio alcalino também ocorrerá a sua conversão nos respectivos monossacarídeos.¹⁹ Este processo propicia a conversão do AgCl à prata metálica conforme ilustra a equação química a seguir (Equação 6):



Desta etapa resultou um material formado por pequenos grânulos, de aspecto irregular, tamanho variável, com pouco brilho e coloração acinzentada (Figura 2), conforme descrito em outros trabalhos envolvendo a recuperação da prata presente em resíduos químicos.^{15,16,20}

Embora a prata metálica produzida, conforme procedimento relatado neste manuscrito, não apresente o lustro típico desse metal, de acordo com a literatura, esse material tem todas as propriedades químicas do metal prata, que é insolúvel em ácido clorídrico, sulfúrico diluído (1 mol L⁻¹) e nítrico diluído (2 mol L⁻¹), mas dissolve-se em ácidos mais concentrados, tais como, ácido nítrico (8 mol L⁻¹) ou em sulfúrico concentrado a quente, sendo possível fazer a granulação dessa prata, refinando-a por

fusão com bórax (tetraborato de sódio decahidratado), usando-se um maçarico alimentado por GLP (gás de cozinha) e ar comprimido.^{15,20,21}

No presente trabalho constatou-se que o material obtido a partir do AgCl exibia o comportamento característico do metal prata frente ao HNO₃ concentrado, pois esse material solubilizou-se completamente neste ácido, nas condições relatadas na seção de materiais e métodos, na etapa de conversão da prata recuperada à solução ácida de Ag₂SO₄.

Na Tabela 2 estão reunidos os resultados referentes à recuperação da prata obtida na redução do AgCl precipitado a partir da solução residual bruta oriunda da determinação da demanda química de

oxigênio. O rendimento foi calculado em relação à massa teórica ou estequiométrica de Ag^0 . A pureza do material obtido nesta etapa, avaliada por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de

energia dispersiva (MEV/EDS), foi cerca de 99,51 % (m/m). Os outros elementos químicos presentes em duas (das três) amostras analisadas foram alumínio e magnésio, conforme apresentado na Figura 3.

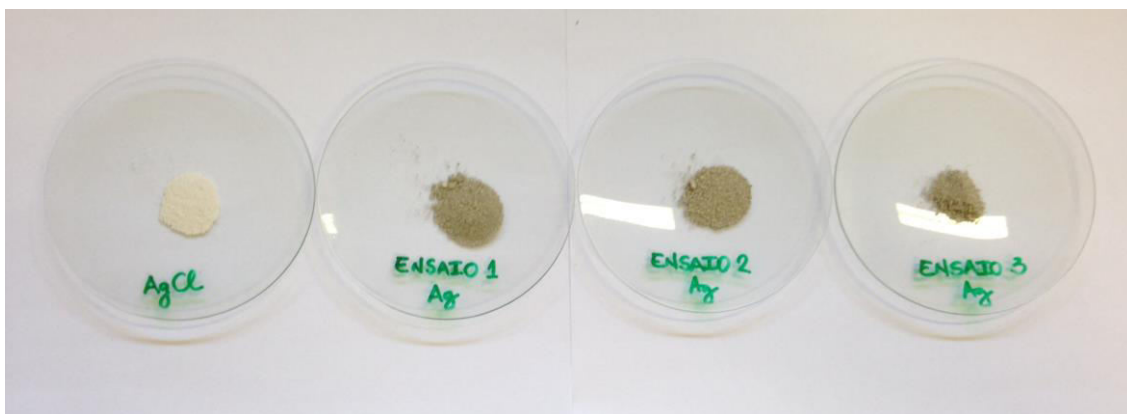


Figura 2. Aspecto da prata metálica obtida a partir de cerca de 2,0 g de AgCl submetidos à reação com solução cáustica de sacarose por período de 60 minutos (Foto: Luciana Maria Saran)

Tabela 2. Resultados da conversão do AgCl em Ag^0 usando solução cáustica de *sacarose*. Ensaios realizados em triplicata.

Ensaio	m_{AgCl} (g)	$m_{\text{teórica Ag}}$ (g)	$m_{\text{obtida Ag}}$ (g)	Rendimento %(m/m)	Pureza do Material Recuperado %(m/m)
1	2,000	1,516	1,466	96,70	100,00
2	2,000	1,516	1,474	97,23	99,30
3	2,000	1,516	1,404	93,27	99,22
Média*	2,000	1,516	1,448±0,038	95,73±2,15	99,51±0,43

*Média aritmética e estimativa do desvio padrão (s) dos resultados obtidos nos ensaios de conversão do AgCl em Ag^0 .

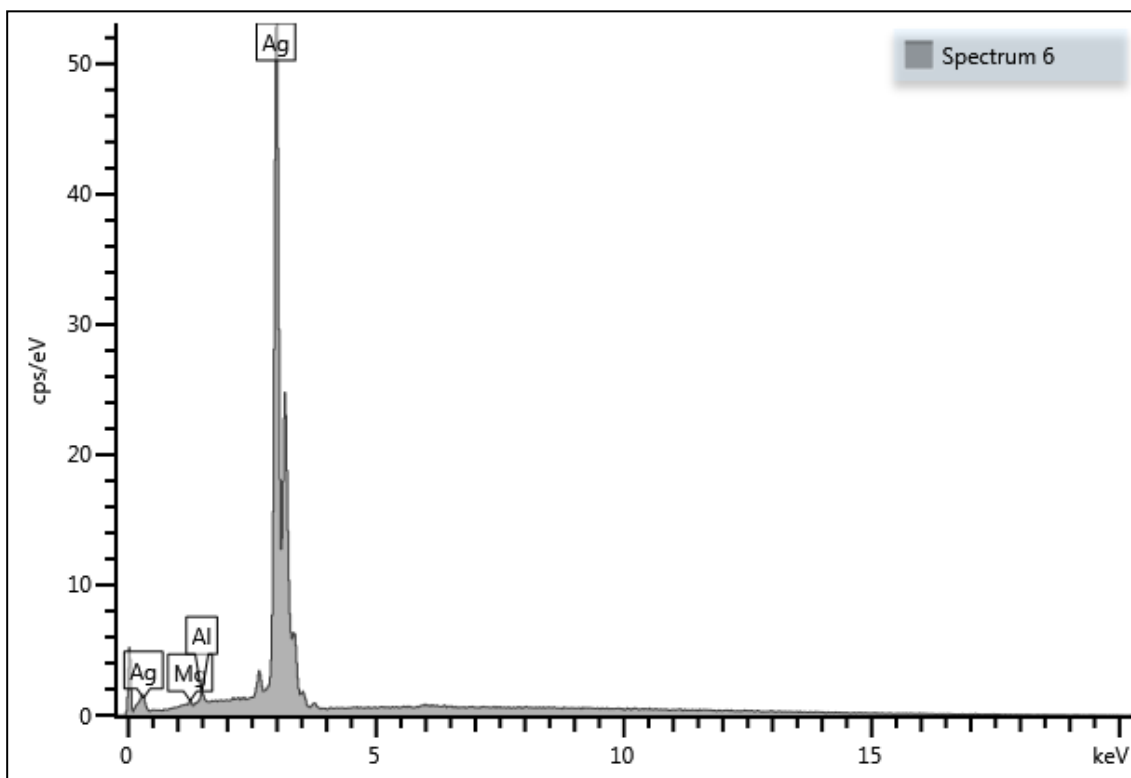


Figura 3. Gráfico resultante da análise por MEV/EDS de uma das amostras da prata obtida a partir da reação do AgCl com solução cáustica de sacarose

3.4. Determinação da demanda química de oxigênio

A solução ácida de sulfato de prata, preparada com a prata recuperada, teve a sua qualidade avaliada na determinação da DQO de amostras de esgoto sanitário. Para efeito de comparação tal análise também foi realizada com solução ácida de sulfato de prata preparada a partir da dissolução, a frio, de sulfato de prata comercial (procedência Vetec) em ácido sulfúrico concentrado. Foram realizadas dez repetições.

Paralelamente, as mesmas soluções ácidas de sulfato de prata foram usadas para determinar a DQO de uma solução de biftalato de potássio, o qual é recomendado como padrão de DQO pelo Standard Methods.⁷

Na Tabela 3 são apresentadas as médias aritméticas dos resultados das determinações da DQO do esgoto sanitário e da solução padrão de biftalato de potássio. A aplicação do teste t-Student às médias dos resultados obtidos na determinação da DQO do esgoto, demonstrou não existir diferença significativa entre as mesmas ao nível de 5 % de confiança.

O custo total da recuperação de 1 g de Ag⁰ foi R\$ 1,72. Este valor foi estimado tendo em vista a quantidade de cada produto químico usado nas diferentes etapas envolvidas no processo de recuperação proposto; os valores de mercado destes produtos (em fevereiro de 2015) e o gasto com energia elétrica, devido ao uso de chapa aquecedora (com potência de 0,800 kW) e estufa (com potência de 1,012 kW).

Tabela 3. Média aritmética e estimativa do desvio padrão para os resultados das determinações da DQO em amostras de esgoto sanitário e em solução padrão de biftalato de potássio

Solução ácida de Ag_2SO_4	DQO do Esgoto Sanitário ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	DQO da Solução Padrão de Biftalato de Potássio ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)
Preparada a partir da prata recuperada	436±34	525±19
Preparada a partir do Ag_2SO_4 comercial	433±32	525±20

Na preparação de 1 L de solução ácida de sulfato de prata são necessários 5,400 g da prata metálica recuperada e o custo total estimado para esta solução foi R\$ 51,68, conforme detalhado na Tabela 4. Em contrapartida, considerando-se a massa (10,095 g) de Ag_2SO_4 comercial e o volume (1 L) de H_2SO_4 concentrado empregados, assim como, os valores de mercado destes reagentes em fevereiro de 2015, isto é, R\$ 49,00 o frasco contendo 1 L de H_2SO_4

concentrado e R\$ 175,00 o frasco contendo 25 g de Ag_2SO_4 , o custo final estimado para a preparação de 1 L de solução ácida de sulfato de prata, a partir do Ag_2SO_4 comercial (procedência Vetec) foi de R\$ 119,67, que é cerca de 2,3 vezes maior que o custo estimado para a recuperação da prata presente na solução residual da DQO e conversão do material recuperado em solução ácida de sulfato de prata.

Tabela 4. Detalhamento dos custos para a recuperação da prata e preparo de 1 L de solução ácida de sulfato de prata a partir do metal recuperado

Materiais	Finalidade(s)	Quantidade Total	Custo (R\$)*
Ácido nítrico concentrado	<ul style="list-style-type: none"> Preparação da solução de HNO_3 0,01 mol L^{-1} usada para lavar o AgCl separado da solução mãe. Usado na etapa de preparação da solução ácida de Ag_2SO_4, para a dissolução da prata metálica recuperada. 	11,0 mL	0,418
Ácido sulfúrico concentrado	<ul style="list-style-type: none"> Usado na etapa de conversão de Ag^0 à Ag_2SO_4, visando à preparação da solução ácida de Ag_2SO_4 empregada em análises de DQO. 	1.000 mL	49,00
Hidróxido de sódio	<ul style="list-style-type: none"> Usado na etapa de conversão do AgCl à Ag^0. 	4,08 g	0,10
Cloreto de sódio	<ul style="list-style-type: none"> Precipitação da prata presente na solução residual bruta das análises de DQO. 	16,0 g	0,224
Sacarose	<ul style="list-style-type: none"> Usada na etapa de conversão do AgCl à Ag^0. 	10,3 g	0,30
Estufa de 1,012 kW	<ul style="list-style-type: none"> Secagem do AgCl até massa constante. 	6 h	1,28

Chapa aquecedora de 0,800 kW	• Usada na etapa de conversão de AgCl à Ag ⁰ e na preparação da solução ácida de Ag ₂ SO ₄ .	2h10min	0,36
			Total: 51,68

*Adotando-se como referência os valores de mercado praticados em fevereiro de 2015.

3.5. Remoção do mercúrio e do crômio

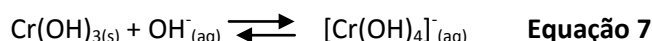
A maioria dos processos de tratamento de resíduos que contêm mercúrio baseia-se na transferência de fase deste metal para que se possa proceder à disposição final ou aplicar procedimentos visando o reuso e reciclo do mercúrio.^{16,22} Há relatos na literatura da utilização do íon sulfeto (S²⁻), na forma de sulfeto de sódio (Na₂S)^{6,16,23} ou sulfeto ferroso (FeS),²⁴ visando a precipitação seletiva do Hg²⁺, como HgS.

Entretanto, considerando que o tratamento da solução residual bruta da determinação da DQO com Na₂S ou FeS gera sulfeto de hidrogênio (H₂S), um gás bastante tóxico, optou-se pela utilização do cobre metálico, que é capaz de reduzir o Hg(II) à Hg⁰, que formará um amálgama com o Cu,²¹ podendo posteriormente ser recuperado por

dessorção térmica (a 600 – 800 °C), seguida da condensação dos vapores de mercúrio.²²

O tratamento da solução residual com cobre metálico propiciou a diminuição da concentração de mercúrio de 1280 para 0,170 mg L⁻¹. Esse tratamento possibilitou não só a redução do Hg²⁺ à Hg⁰, como também a redução do crômio hexavalente à crômio trivalente, permitindo posteriormente a precipitação dessa espécie, como Cr(OH)₃.

Verificou-se que a melhor porcentagem de remoção ocorreu em pH 10, condição que propiciou diminuição da concentração do crômio de 1.006 para 0,100 mg/L, assim como, a precipitação quantitativa do Cu(II), na forma de Cu(OH)₂. Em pH inferior a 10 a precipitação do crômio não foi quantitativa e acima de 10, o Cr(OH)₃, anfótero, é solubilizado pelo excesso de base (Equação 7).



Sobre a escolha do cobre para a extração do mercúrio, ao invés de metais mais baratos, como Fe, Al e Zn, é importante ressaltar que, considerando os potenciais padrões de redução, a 25°C, para Cu²⁺|Cu ($E^0 = + 0,34$ V); Fe²⁺|Fe ($E^0 = - 0,44$ V); Zn²⁺|Zn ($E^0 = - 0,76$ V) e Al³⁺|Al ($E^0 = - 1,66$ V), constata-se que qualquer um destes metais é capaz de converter Hg²⁺ à Hg⁰ ($E^0 = + 0,85$ V).¹⁷ Entretanto, outros dois aspectos também foram considerados, entre eles, a facilidade do mercúrio metálico para formar amálgama com outros metais e, neste contexto, está relatado na literatura que zinco, cobre e alumínio formam amálgama com mercúrio^{21,25,26} e que este, não

apresenta facilidade para formar amálgama com ferro.²⁷ Desta forma, tendo em vista o procedimento proposto neste trabalho para a separação do mercúrio dos demais metais presentes em solução residual da determinação da DQO, o emprego do metal ferro não seria satisfatório.

Um terceiro aspecto considerado, foi a precipitação do Cr³⁺ como Cr(OH)₃, alcalinizando-se o líquido residual resultante da etapa de remoção do mercúrio e neste caso, embora os metais zinco e alumínio possam ser usados para reduzir Hg²⁺ à Hg⁰, formando amálgamas com o Hg⁰ gerado, as espécies Zn²⁺ e Al³⁺, assim como Cr³⁺, formam hidróxidos anfóteros, enquanto cobre

metálico, mesmo sendo mais nobre do que zinco e alumínio, também reduz Hg^{2+} à Hg^0 , forma amálgama com o mercúrio metálico produzido e além disso, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ não é anfótero, possibilitando que o crômio, precipitado juntamente com o cobre, na forma do respectivo hidróxido, seja separado do cobre, pela adição de excesso de $\text{NaOH}(\text{aq})$.²¹

Essa diferença de comportamento dos hidróxidos de cobre(II) e crômio(III), na presença de excesso de $\text{NaOH}(\text{aq})$, favorece o reaproveitamento dos dois metais, uma vez que, separando-se o líquido sobrenadante, que conterà íons cromito, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ precipitado, há a possibilidade de reprecipitação do hidróxido de crômio(III), acidificando-se o sobrenadante ou submetendo-o à fervura ou ainda, tendo em vista, que há procedimentos analíticos nos quais são usadas soluções de cromato (CrO_4^{2-}) ou de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), é possível por meio da adição de peróxido de hidrogênio ao sobrenadante oxidar cromito à cromato, que na presença de ácidos minerais diluídos, isto é, de íons hidrogênio, é convertido em dicromato.²¹

4. Conclusões

O procedimento de precipitação da prata como AgCl permitiu reduzir em mais de 99 % a concentração de prata no líquido residual gerado em determinações da DQO.

A etapa de redução do $\text{Ag}(\text{I})$ com sacarose converteu eficientemente o AgCl à prata metálica, que posteriormente foi usada para preparar solução ácida de sulfato de prata, a qual demonstrou ser adequada para a determinação da DQO.

A proposta de um procedimento para reciclagem de resíduos que contêm prata, ainda que em escala de bancada, é muito importante, uma vez que possibilita o seu tratamento no próprio laboratório gerador, contribuindo para a minimização de resíduos

químicos e conseqüentemente para a minimização de impactos ambientais negativos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Pró-Reitoria de Pesquisa da UNESP (PROPe) pelo auxílio financeiro concedido por meio do programa Primeiros Projetos.

Referências Bibliográficas

- ¹ Purcell, T. W.; Peters, J. J. Sources of silver in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry* **1998**, *17*, 539. [CrossRef]
- ² Ratte, H. T. Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review. *Environmental Toxicology and Chemistry* **1999**, *18*, 89. [CrossRef]
- ³ Drake, P. L.; Hazelwood, K. J. Exposure-related health effects of silver and silver compounds: a review. *Annals of Occupational Hygiene* **2005**, *49*, 575. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴ Pereira, H. A. B. S.; Iano, F. G.; Silva, T. L.; Oliveira, R. C.; Menezes, M. L.; Buzalaf, M. A. R. Recovery of silver residues from dental amalgam. *Journal of Applied Oral Science* **2010**, *18*, 121. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵ Lima, T. M.; Neves, C. A. R. (coords.). Sumário mineral. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília: DNPM/DIPLAM, 2014. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=3234>>. Acesso em: 2 fevereiro 2015.
- ⁶ Dallago, R. M.; Di Luccio, M.; Golunski, C.; Batistella, L. Extração e recuperação de prata e mercúrio em efluentes gerados na determinação de DQO empregando métodos físico-químicos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. **2008**, *13*, 121. [CrossRef]
- ⁷ Eaton, A. D. et al.; *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21a.

- ed., American Public Health Association, 2005.
- ⁸ Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Cardoso, A. A.; *Introdução à química ambiental*, 2a. ed., Porto Alegre: Bookman, 2009.
- ⁹ Silva, S. A.; Oliveira, R.; *Manual de análises físico-químicas de águas de abastecimento e residuárias*, 1a. ed., ABES, 2006.
- ¹⁰ Macêdo, J. A. B.; *Métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológicas*, 3a. ed., Belo Horizonte-MG: CRQ-MG, 2005.
- ¹¹ Bado, C.; Percio, J. E.; Lindino, C. A. A demanda química de oxigênio: questionamentos. *Revista Analytica* **2012**, *62*, 44. [[Link](#)]
- ¹² Campos, M. L. A. M; *Introdução a biogeoquímica de ambientes aquáticos*, 1a. ed. Campinas, SP: Átomo, 2010.
- ¹³ Jerônimo, C. E. M.; Fernandes, H. G.; Melo, H. N. S.; Sousa, J. F. Estudo comparativo entre técnicas de determinação da matéria orgânica em efluentes industriais de composição carbonácea. *Holos* **2012**, *2*, 34. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Sítio do Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>. Acesso em: 5 fevereiro 2014.
- ¹⁵ Kuya, M. K. Recuperação de prata de radiografias: uma experiência usando recursos caseiros. *Química Nova* **1993**, *16*, 474. [[Link](#)]
- ¹⁶ Aslam, S.; Walker, O. L. Recycling of mercury and silver from COD tests. *Journal Water Pollution Control Federation* **1982**, *54*, 1148. [[Link](#)]
- ¹⁷ Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; (tradução de Marco Tadeu Grassi); *Fundamentos de Química Analítica*, 8a. ed., São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
- ¹⁸ Barbosa, L. C. de A.; *Introdução à química orgânica*, 2a. ed., São Paulo: Prentice Hall, 2011.
- ¹⁹ Caldas, C.; *Teoria básica das análises sucroalcooleiras*, 1a. ed., Maceió: Central Analítica, 2005.
- ²⁰ Felizberto, R.; Vieira, L. O.; Couto, A.; Schuh, R.; Albino, C. T.; Libardi, D. B. De resíduo a insumo: a construção do caminho para uma química mais limpa através de um projeto de ensino. *Química Nova* **2008**, *31*, 174. [[CrossRef](#)].
- ²¹ Vogel, A. I.; *Química analítica qualitativa*, 5a. ed., São Paulo: Mestre Jou, 1981
- ²² Micaroni, R. C. C. M.; Bueno, M. I. M. S.; Jardim, W. F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. *Química Nova* **2000**, *23*, 487. [[CrossRef](#)]
- ²³ Bendassolli, J. A.; Tavares, G. A.; Ignoto, R. F.; Rosseti, A. L. R. M. Procedimentos para recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos. *Química Nova* **2003**, *26*, 578. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ López-Galán, J. Separación de plata, mercurio y cromo de residuos provenientes de los análisis de demanda química de oxígeno (DQO). *Ingienieria y Competitividad* **2006**, *8*, 46. [[Link](#)]
- ²⁵ Martinez, M. S.; Paschoalato, C. F. P. R.; Mendes, C. R. Procedimento para o tratamento de resíduos de determinações de demanda química de oxigênio. *Ciência & Engenharia* **2005**, *15*, 73. [[Link](#)]
- ²⁶ Nobre, A. L. R.; Mazo, L. H. Análise potenciométrica de redissolução com ultramicroeletrodos – fundamentos e aplicações na determinação de metais traços. *Química Nova* **1997**, *20*, 412. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Grigoletto, J. C.; Oliveira, A. S.; Muñoz, S. I. S.; Alberguini, L. B. A.; Takayanagui, A. M. M. Exposição ocupacional por uso de mercúrio em odontologia: uma revisão bibliográfica. *Ciência & Saúde Coletiva* **2008**, *13*, 533. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]