

# AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL GERADO POR EFLUENTES FOTOGRAFICOS, GRÁFICOS E EADIOLÓGICOS EM PORTO ALEGRE, RS, BRASIL

## ENVIRONMENTAL IMPACT ASSESSMENT OF PHOTOGRAPHICAL, GRAPHICAL AND RADIOLOGICAL EFFLUENTS IN PORTO ALEGRE, RS, BRAZIL

*CARLOS MAGNUS HOCEVAR*

Professor Assistente da Faculdade de Química da PUC-RS

*MARIA TERESA RAYA RODRIGUEZ*

Prof. Adjunto PPG - Ecologia UFRGS

Recebido: 17/01/02 Aceito: 31/08/02

### RESUMO

O presente estudo tem o objetivo de dimensionar a geração e o impacto ambiental dos efluentes fotográficos, gráficos e radiológicos na cidade de Porto Alegre, RS – Brasil. Foram avaliadas as quantidades de filmes e de insumos químicos consumidos mensalmente e as quantidades dos efluentes gerados a partir deste consumo.

Foram realizados ensaios ecotoxicológicos com a *Ceriodaphnia dubia*, onde comprovou-se a toxicidade aguda e crônica deste efluente, relacionando-a com a presença da prata nos efluentes gerados. Com a análise destes dados fica evidenciada a necessidade de orientação aos serviços radiológicos, gráficos e fotográficos, no sentido da diminuição dos custos de seus processos pelo reaproveitamento do metal, tendo como consequência uma redução na quantidade do efluente gerado.

**PALAVRAS CHAVE:** efluente, ecotoxicologia, revelador, fixador, prata.

### ABSTRACT

*The present study aims at sizing the generation and the environmental impact of photographic effluents in the city of Porto Alegre, state of Rio Grande do Sul, Brazil. Films and chemical products quantities were evaluated in its monthly consumed and the effluents quantities generated on this consumption. Besides the quantification of generated effluents there were also accomplished ecotoxicological trials on silver with the *Ceriodaphnia dubia* where acute and chronic toxicity was proved relating these to the presence of silver. Analyzing these data, it is possible to establish a relation of quantities that may be and should be recycled.*

*Analyzing these consumption data as well the evaluation impact on the effluent it becomes evident the need for orientation to the radiological, graphics and photographic services in order to decrease proceedings costs having as a result a reduction in the quantity of effluents generated.*

**KEY WORDS:** effluent, ecotoxicology, developer, fixer, silver.

### INTRODUÇÃO

Em 1997 o uso mundial de prata relacionado a processos fotográficos foi de 6.600 t, com um crescimento de 3% em relação ao ano anterior. Deste total, 2.024 t. foram usadas em filmes amadores (minilabs) e 2.480t em processos radiológicos (ITRONICS, 2000).

Para o processamento desta prata, que está inserida no filme, são consumidos anualmente em torno de 350 milhões de litros de produtos químicos (ITRONICS, 2000).

Os efluentes fotográficos são originados a partir da revelação de filmes fotográficos, gráficos e radiológicos, sendo que as maiores

fontes de prata reciclada são as soluções de fotoprocessamento, água de lavagem, filmes e papéis fotográficos.

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### Análises físicas, químicas e ecotoxicológicas

Foram coletadas duas amostras de efluentes de revelador e fixador gráfico e radiológico diretamente do expurgo das máquinas processadoras de filmes radiológicos e gráficos, a uma temperatura de 35°C, que é a temperatura média do processo de revelação. Pelo fato do processo de revelação ser semelhante em

todos os laboratórios de revelação, não se justifica um maior número de locais amostrados, mesmo porque as amostras recolhidas possuem a maior concentração de prata possível no efluente, ou seja, os produtos foram utilizados até sua exaustão.

Antes da efetivação da análise o revelador que tem pH alcalino (10,5) e o fixador que tem um pH ácido (4,5), as duas amostras (gráfico + radiológico) foram misturadas para que se obtivesse o efluente total (bruto) a um pH próximo ao neutro (6,9).

Na análise dos efluentes foram avaliados os seguintes parâmetros, de acordo com "Standard Methods for the

Tabela 1 - Parâmetros a serem avaliados

Parâmetros	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th edition 1998	Limite de detecção	Método
Cianeto (mg.L <sup>-1</sup> )	4500- CN- - E	0,004	Piridina-Pirazolona
Cloreto (mg.L <sup>-1</sup> )	4500- Cl- - C	0,50	Nitreto de Mercúrio
Demanda Bioquímica de Oxigênio <sub>5</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	5210 - B		Winckler
Demanda Química de Oxigênio (mg.L <sup>-1</sup> )	5220 - B		Refluxo com dicromato
Ferro (mg.L <sup>-1</sup> )	3500 - Fe	0,005	EAA - chama
Fósforo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	4500 - P - E	0,02	Ácido Ascórbico
Nitrogênio Total (mg.L <sup>-1</sup> )	4500 - N	0,05	Kjedahl
Óleos e Graxas (mg.L <sup>-1</sup> )	5520 - D	-	Extração com Hexano
Oxigênio Dissolvido (mg.L <sup>-1</sup> )	5210	-	Winckler
pH	4500 - H <sup>+</sup> - B	0,01	Potenciométrico
Prata (mg.L <sup>-1</sup> )	3500 Ag	0,0001	EAA - Forno de Grafite
Sólidos Totais (mg.L <sup>-1</sup> )	2540 - B	-	Gravimétrico
Sulfito (mg.L <sup>-1</sup> )	4500 - SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - R	2,0	Titulométrico

EAA - espectrofotometria de absorção atômica

Examination of Water and Wastewater" "APHA (1998)".

Na tabela 1 estão descritos os parâmetros que foram avaliados os efluentes.

Também foram realizados testes de ecotoxicidade crônica, com *Ceriodaphnia dubia* através da técnica CETESB L.5.022, (CETESB, 1992). Os resultados dos testes quantificam:

- **Toxicidade crônica:** diferença estatística entre a reprodução ocorrida na população controle e a concentração testada;

- **Efeito agudo:** mortalidade estatisticamente diferente da ocorrida na população controle, ao longo do período de observação;

- **Toxicidade aguda:** mortalidade estatisticamente diferente da ocorrida na população controle nas primeiras 48h de exposição;

Antes do teste com o efluente os organismos foram submetidos a um teste de sensibilidade com NaCl a uma concentração entre 0,7 a 2,2g.L<sup>-1</sup>. No teste com o efluente os organismos foram

expostos a diferentes concentrações de efluente 0,001%, 0,004%, 0,02%, 0,08% e 0,35%.

A segunda amostra foi preparada utilizando-se uma solução de sulfato de prata e tiosulfato de sódio reproduzindo sinteticamente a primeira amostra em termos da concentração de prata. Os procedimentos para a avaliação ecotoxicológica foram iguais aos realizados na amostra anterior, onde os organismos foram expostos a concentrações de efluente de 0,001%, 0,004%, 0,02%, 0,08% e 0,35%.

### Tratamento dos efluentes fotográficos por troca metálica

O método utilizado para o tratamento do efluente fotográfico foi o de troca metálica, no qual um metal com potencial de oxidação maior do que a prata possibilite que esta seja reduzida na forma metálica, enquanto que o metal gerador de elétrons irá se ionizar passando para a solução.

O sistema consiste de um tubo de PVC com as seguintes dimensões, 20cm de diâmetro por 50cm de altura. Neste tubo foram inseridos 520g de uma malha de ferro. O ferro é utilizado no processo para que se estabeleça uma reação de oxirredução, com o objetivo de retirar a prata do efluente.

O princípio operacional do sistema consiste em fazer com que o efluente saturado com prata atravesse o sistema a uma velocidade de 1,9 L.h<sup>-1</sup>. À medida que o efluente mantém contato com a malha de ferro ocorre a troca de elétrons entre a prata e o ferro, fazendo com que o ferro permaneça em solução enquanto que a prata ficará reduzida, podendo ser retirada do meio.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Características químicas de efluentes gráficos e radiológicos brutos e tratados

Foram analisados efluentes oriun-

Tabela 2 - Análise química do efluente bruto e parâmetro legal de emissão

	Efluente Bruto	Concentrações Máximas
CN- (mg.L <sup>-1</sup> )	ND *	
Cl- (mg.L <sup>-1</sup> )	21.100	-
DBO5 (mg.L <sup>-1</sup> )	1.120	Até 200 **
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	212.000	Até 450 **
Ptotal(mg.L <sup>-1</sup> P)	48,0	1,0
N (mg.L <sup>-1</sup> N)	13.800	10
O&G (mg.L <sup>-1</sup> )	500	30
OD (mg.L <sup>-1</sup> )	0,97	-
Sólidos Totais(mg.L <sup>-1</sup> )	203.000	Até 200
Sulfito (mg.L <sup>-1</sup> )	49.000	Ausente
Fé (mg.L <sup>-1</sup> Fe)	75,0	10
Ag (mg.L <sup>-1</sup> Ag)	11.748	0,1
pH	6,99	6 a 8,5

\*Limite de detecção do CN- 0,004mg.L<sup>-1</sup>

\*\* Para uma vazão de 20m<sup>3</sup>. dia<sup>-1</sup>

Tabela 3 - Resultado da remoção de prata por troca metálica

	Efluente Bruto (mg.L <sup>-1</sup> )	Efluente Tratado (mg.L <sup>-1</sup> )
Fe	75	121
Ag	11.748	1,05
pH	6,99	6,99

dos de uma unidade gráfica e de um serviço de radiologia, os resultados destas análises estão descritos na tabela 2.

Os parâmetros relacionados na coluna como concentrações máximas são os padrões de emissão permitidos para o lançamento do efluente na rede pluvial, conforme a Portaria 05/89 da Secretaria de Saúde e Meio Ambiente. As lacunas desta coluna se referem a itens não estabelecidos pela referida portaria.

Os resultados apresentados na tabela 2 demonstram que vários parâmetros estabelecidos pelo órgão ambiental estão com suas concentrações no efluente bruto muito acima do pa-

drão legal de emissão.

A tabela 3 apresenta os resultados das análises químicas realizadas no efluente tratado através do processo de troca metálica, para a remoção da prata.

Os resultados obtidos demonstram claramente a eficácia do tratamento por troca metálica, para a remoção da prata onde se obteve 99,99% de eficiência.

Porém, nota-se um incremento bastante acentuado na concentração de ferro devido à troca metálica ocorrida no processo, o qual necessita um posterior tratamento para a sua remoção.

Verifica-se que a quantidade de prata

remanescente no efluente encontra-se ainda acima do parâmetro legal de lançamento. Como se trata de um processo bastante simples, é possível que através de ajustes no tempo de retenção do líquido na coluna de troca metálica, possa alcançarse o valor permitido para lançamento. Também, pode-se acoplar ao tratamento utilizado outro posterior como, por exemplo, a eletrólise, que é recomendada para soluções com baixa concentração de prata.

A Resolução CONAMA 20 (CONAMA, 1986) estabelece para águas de Classe I a concentração máxima de prata de 0,01mg.L<sup>-1</sup>, enquanto que a Portaria 36 (Ministério da Saúde, 1990) estabelece que para água potável a prata não pode ultrapassar uma concentração de 0,05 mg.L<sup>-1</sup>. Estas concentrações da prata no ambiente reafirmam a necessidade de tratamentos adequados para a remoção de prata destes efluentes fotográficos.

## Ensaio ecotoxicológicos

A primeira avaliação ecotoxicológica foi realizada com um efluente bruto com concentração de prata de 180mg.L<sup>-1</sup>. O resultado do teste evidenciou **toxicidade crônica** nas concentrações de 0,036 e 0,144mg.L<sup>-1</sup> e **efeito agudo** na concentração de 0,63mg.L<sup>-1</sup>.

A segunda avaliação ecotoxicológica foi realizada em amostra sintética de tiosulfato de prata, com a mesma concentração de prata do efluente bruto, ou seja, de 180mg.L<sup>-1</sup> de prata. O resultado do teste evidenciou ser a solução muito mais tóxica do que o efluente. A solução de prata apresentou Efeito Agudo com concentração de 0,036mg.L<sup>-1</sup> e Toxicidade Aguda já na concentração de 0,144mg.L<sup>-1</sup>.

Cabe salientar que o objetivo dos testes ecotoxicológicos era demonstrar a toxicidade da prata, portanto os demais parâmetros foram desconsiderados neste trabalho.

Pelos testes ecotoxicológicos com o efluente verificou-se que este é extremamente tóxico para o organismo teste utilizado, a Ceriodaphnia dubia, pois em uma diluição de 0,35% ficou evidenciado o efeito agudo. Os testes ecotoxicológicos com a amostra sintética de prata evidenciaram efeito agudo para uma diluição de 0,02%, portanto ainda mais tóxica para o organismo teste do que efluente contendo prata.

A diferença de toxicidade entre as

duas amostras com o mesmo teor de prata pode ser explicada porque na amostra do efluente existe uma significativa quantidade de cloreto, complexando a prata e reduzindo a presença do íon prata solúvel ( $\text{Ag}^+$ ) e, por conseguinte ocasionando uma menor toxicidade (ENGEL et al., 1981).

## Avaliação do impacto ambiental em Porto Alegre

Com os dados obtidos no mercado, através do departamento de compras

*Tabela 4 - Total de prata gerada mensalmente pelos processos de revelação em Porto Alegre*

Consumo de filmes em Porto Alegre	M <sup>2</sup> . mês <sup>-1</sup>	Prata (g)
Gráfico	15.000	90.000
Radiológico	65.000	390.000
Fotográfico	2.655	15.930
Papel fotográfico	44.177	265.062
Total	126.832	760.992

*Tabela 5 - Total de prata solubilizada em produtos químicos mensalmente nos processos de revelação em Porto Alegre*

Tipo de Revelação	Prata Dissolvida (g)
Filmes Fotográficos	7.037
Filmes Radiológicos	130.000
Fixador	
Rinse	
Fotolitos	15.000
Papel Fotográfico	18.996
Total	171.033

e departamento técnico de instituições que utilizam filmes gráficos (gráficas) e filmes radiológicos (hospitais e serviços de radiologia), foi possível estabelecer o consumo mensal dos filmes e produtos químicos para revelação destas instituições. Estes dados foram extrapolados para as demais instituições e serviços, obtendo-se assim um consumo mensal total para a cidade de Porto Alegre.

A partir deste consumo pode-se obter a quantidade em gramas gerada de

prata neste setor de serviços, como está descrito na tabela 4.

Com os dados descritos na tabela anterior podemos observar que mensalmente são consumidos em Porto Alegre cerca de 126.832m<sup>2</sup> de filmes e papéis fotográficos com a possibilidade de geração de 761Kg de prata.

A tabela 5 a seguir descreve a prata que foi retirada da emulsão do filme e permanece solubilizada no fixador após o processo de revelação.

Esta prata solubilizada em produtos químicos poderá ser fonte potencial de lançamento na forma de efluentes líqui-

mente perfazem um total de aproximadamente 760Kg.

Como já foi demonstrado, deste total apenas parte permanece no efluente líquido, fixador ou branqueador fixador, dependendo da área do filme que foi sensibilizada.

A diferença do total da prata inserida nos filmes com a prata solubilizada no fixador torna possível estabelecer que a quantidade de prata que pode ser removida do efluente líquido é de aproximadamente 171Kg mensais.

Dos 761Kg iniciais permanece nos filmes e papéis cerca de 589Kg de prata, ou seja, 77,5% do total consumido. Os 22,5% da prata restante está localizado no efluente líquido. Apesar de não existirem dados oficiais, grande parte desta prata é reciclada, por tratar-se de um metal com bom preço de mercado o que torna sua reciclagem economicamente viável.

Através de comentários colhidos no mercado acredita-se que em torno de 80% da prata solubilizada é reciclada, permanecendo em torno de 34Kg de prata não reciclada que seriam lançadas mensalmente como efluente líquido. Se considerarmos que o volume deste efluente é em torno de 95.271L, a concentração de prata neste efluente (357mg.L<sup>-1</sup>) estaria muito acima dos padrões de lançamento permitidos pelo órgão ambiental, e das concentrações que causam efeito e toxicidade aguda.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após o levantamento realizado nas três áreas da fotografia com relação às quantidades de efluentes líquidos gerados, tornou-se claro o impacto ambiental causado pela presença de prata mesmo considerando uma taxa de reciclagem de 80%. A quantidade de prata remanescente, não tratada, lançada é significativa, pois se fazendo o quociente entre o volume total do efluente pela quantidade de prata não tratada, ainda assim obtém-se 357mg.L<sup>-1</sup> o que está acima dos parâmetros exigidos pela legislação.

Pelos resultados obtidos nos ensaios ecotoxicológicos para a Ceriodaphnia dúbia ficou demonstrado que a prata é tóxica e que existe relação entre a toxicidade da prata e o índice de cloretos presentes na solução. Portanto mesmo o efluente tratado onde a concentração final de prata é de 1,05mg.L<sup>-1</sup> pode

dos se não for implantado tratamento de remoção do metal.

De acordo com os resultados obtidos no levantamento de quantidades de filmes consumidos, verifica-se que a quantidade de prata envolvida no processo é bastante significativa.

Observa-se pelos dados anteriores que o total de prata inserida nos filmes fotográficos (filme e papel), gráficos (fotolito) e radiológico (chapa radiológica) consumidos em Porto Alegre mensal-

provocar efeito agudo no referido organismo. No ensaio, este efeito letal ocorreu na concentração de  $0,036\text{mg.L}^{-1}$ . Ficou evidenciado que o tratamento da prata nos efluentes deve ser otimizado para que os valores lançados sejam inferiores aos obtidos.

No entanto cabe salientar os valores obtidos nos ensaios ecotoxicológicos (toxicidade crônica do efluente com  $0,036\text{mg.L}^{-1}$ ), o que pressupõe que seja reavaliada a resolução CONAMA 20, que estabelece para a água potável uma concentração máxima de prata de  $0,05\text{mg.L}^{-1}$ .

Considerando-se como parâmetro não oficial que o índice de reciclagem da prata é cerca de 80%, vários fatores certamente estão influenciando na perda dos 20% não reciclados, tais como, desinformação geral do pessoal habilitado tanto nas áreas gráfica, fotográfica ou radiológica, desinteresse econômico de alguns e até perdas no reaproveitamento por utilização de métodos não adequados. Portanto, torna-se necessário uma readequação nas informações prestadas a estes setores, tanto no intuito de reduzir custos de processo, bem como minimizar o

impacto ambiental gerado por estes efluentes.

Em virtude dos valores encontrados nas análises do efluente bruto, é necessário que se considere, como sugestões para trabalhos futuros, os demais parâmetros que estão fora dos padrões de lançamento tais como  $\text{DBO}_5$  e DQO ou mesmo o nitrogênio total, como também novas avaliações ecotoxicológicas em relação à prata no efluente depois de tratado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA - *Standard methods of examination of water and wastewater* - 20th Edition - 1998.

CETESB - Norma Técnica CETESB L 5.022 - 1992.

CONAMA - Conselho Nacional do meio Ambiente - Res. Nº 20 de 10 de junho de 1986 p. 11356 - (1986).

ENGEL, D.; SUNDA, W.; FOWLER. Factors affecting Trace Metal Uptake and Toxicity to Estuarine Organisms In Environmental

Parameters. In VERNENBERG, F. VERNENBERG, W.; CALABRESE, A.; THURBERG, F. *Biological monitoring of marine pollutants*. Academic San Diego, CA, USA. 1981.

ITRONICS. Photographic Waste Recycling Silver refining, 2000. (on line) disponível em: <http://www.Itronics.com> - capturado em 03/07/00.

MINISTÉRIO DA SAÚDE : Portaria nº 36. 1990.

**Endereço para correspondência:**

**Carlos Magnus Hocevar**

**Rua Correia Lima, 640/302**

**Morro Santa Teresa**

**90850-250**

**Porto Alegre - RS**

**Tel.: (51) 3232-2710**

**calelidia@via-rs.net**