

A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA RAMAN NO ESTUDO DO RESÍDUO DE PRATA DE FIXADOR RADIOGRÁFICO

Vanessa Cristina Maciel¹, Jamil Saade², Andrea Santos Liu³, Landulfo Silveira Jr.⁴

Laboratório de Espectroscopia Vibracional, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento - Universidade do Vale do Paraíba – UNIVAP, Av. Shishima Hifumi 2911 – Urbanova – Cep11144-000 - São José dos Campos - SP
e-mail: ¹vcmaciel@gmail.com, ²saade@univap.br, ³aliu@univap.br, ⁴landulfo@univap.br

Resumo: No processamento radiográfico são utilizadas duas soluções específicas: o revelador e o fixador. O fixador é composto por várias substâncias, que em contato com o filme reage dissolvendo os sais não reduzidos pelo revelador, o que torna o filme transparente, formando assim uma solução de fixador e sais de prata não revelados. O objetivo deste estudo é verificar se a técnica de espectroscopia Raman no Infravermelho detecta os componentes destas soluções. Para o experimento, utilizou-se amostra de nitrato de prata e de fixador antes e após o uso. Apesar da necessidade comprovada de quantificação, tratamento e destinação adequada dos resíduos, pouca tecnologia tem sido usada para estudar formas para reverter este problema, os processos usados são os já consagrados pela química analítica, que são mais trabalhosos, expõe por mais tempo o técnico e o que é mais preocupante: a mistura entre compostos químicos ao resíduo pode resultar em misturas explosivas ou na liberação de gases tóxicos, como é o caso da mistura de fixador radiográfico com a amônia. Através da análise dos espectros pôde-se perceber que a técnica de espectroscopia Raman pode ser utilizada para estudar quali-quantitativamente os resíduos de prata em fixador radiográfico.

Palavras-chave: Fixador radiográfico, nitrato de prata, espectroscopia Raman, resíduo.

Área do Conhecimento: III – Engenharias

Introdução

Nos processos de processamento fotográfico são utilizadas soluções com características e funções específicas, entre elas o fixador radiográfico que é geralmente composto por:

Tabela 1: Composição do fixador radiográfico da marca Kodak[®] disponibilizado pelo fabricante.

Peso %	Composição
80 – 90	Água
5 - 10	Tiosulfato de amônio
1 – 5	Tiosulfato de sódio
<1	Sulfito de alumínio
<1	Sulfeto de alumínio
<1	Bissulfito de sódio

O metal prata do filme é previamente convertido em nitrato de prata durante a revelação, que é convertido em halogenetos de prata, que são sais de solubilidade muito baixa na água. Durante o processamento, parte (para processos em preto e branco) ou toda (a cores), a prata é removida do filme na etapa de fixação, através da formação de um complexo químico de prata. Este complexo químico retém a prata firmemente, o que é necessário para removê-la do filme ou da solução (LEITE, 2007). Este complexo é solúvel em água, mas difere da maioria de compostos de prata, uma

vez que permanece quimicamente ligado, até mesmo em solução (KODAK, 2007). E o tiosulfato tem a função de dissolver os sais não reduzidos pelo revelador, o que torna a emulsão do filme radiográfico transparente, formando assim um composto solúvel com os cristais de prata não revelados. (LEITE, 2007).

O cenário atual dos hospitais, clínicas e assemelhados mostra que pouco tem sido feito para controlar o impacto ambiental causado por efluentes originados de serviços de radiodiagnóstico, que incluem os impactos ambientais causados pela geração e emissões de efluentes (soluções de fixador, de revelador e água de lavagem dos filmes radiográficos), contendo substâncias tóxicas e da geração de resíduos sólidos constituídos com o metal pesado prata (FERNANDES, 2005).

A espectroscopia Raman é o estudo da informação do espectro vibracional obtido pela interação da radiação eletromagnética com a matéria. Sendo um dos seus principais objetivos, a determinação dos níveis de energia vibracionais de átomos ou moléculas. Esta técnica de análise utiliza a radiação eletromagnética para testar o comportamento vibracional de moléculas, observando-se a absorção ou espalhamento desta radiação (SALA, 1996), tendo um significado especial no campo da química analítica, não

somente por causa do próprio impacto da técnica, mas também porque seu desenvolvimento revolucionou os procedimentos até então utilizados, pela inserção de métodos físicos poderosos em uma disciplina que era puramente química (LASERNA, 2005).

A Espectroscopia Raman Dispersiva é uma importante ferramenta analítica não destrutiva de diagnóstico através da análise espectral dos picos característicos de cada substância. Assim utiliza-se desta técnica para melhor estudar qualitativa e quantitativamente várias substâncias numa solução através da análise do espectro obtido.

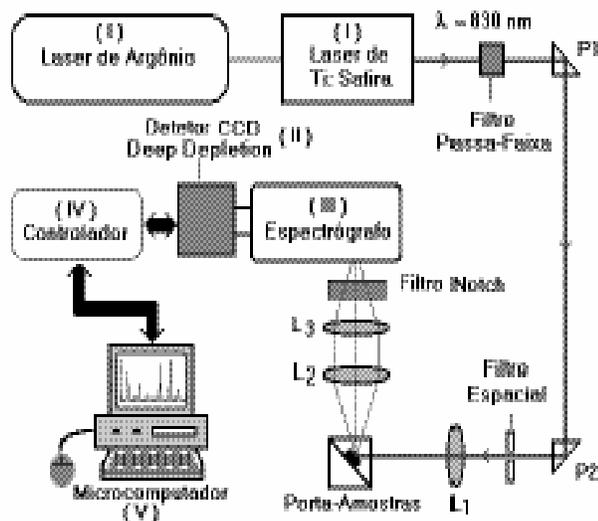


Figura 1. Diagrama de blocos do sistema de Espectroscopia Raman Dispersiva do IP&D da Univap.

Assim, o objetivo deste trabalho foi utilizar a técnica de Espectroscopia Raman para estudar a possibilidade do uso desta técnica na detecção dos resíduos de prata de fixador radiográfico.

Metodologia

Foram utilizadas 3 amostras, sendo uma de nitrato de prata puro e as outras de soluções fixadoras antes e após o uso em revelação de filmes. O equipamento utilizado foi o laser de Ti-safira bombeado por um laser de Argônio, sintonizados no comprimento de onda de 830nm com potência de saída de 100mW.

O sinal Raman foi coletado por um espectrógrafo Chronex, modelo 250IS e analisado por um detector modelo LN/CCD 1024 x 256 pixels da Princeton Instruments.

O espectro Raman foi calibrado utilizando naftaleno, que possui picos Raman conhecidos na

região de interesse, entre 600cm^{-1} e 1800cm^{-1} . Os espectros foram plotados em planilha Excel.

Resultados

Foram obtidos os vários espectros das 3 amostras acima referidas, variando o tempo de exposição. Para ilustração, abaixo estão os gráficos que melhor representam as amostras envolvidas.

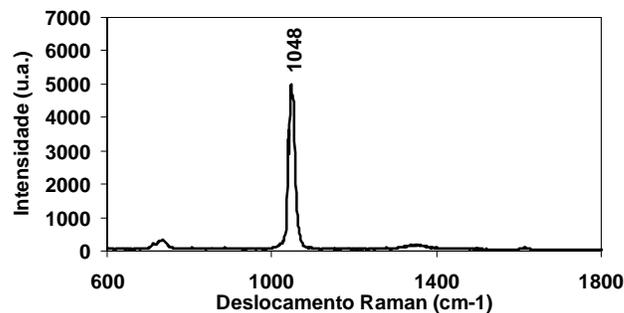


Figura 2: Espectro Raman da amostra do nitrato de prata obtido em 1s, mostrando o pico característico em 1048cm^{-1} .

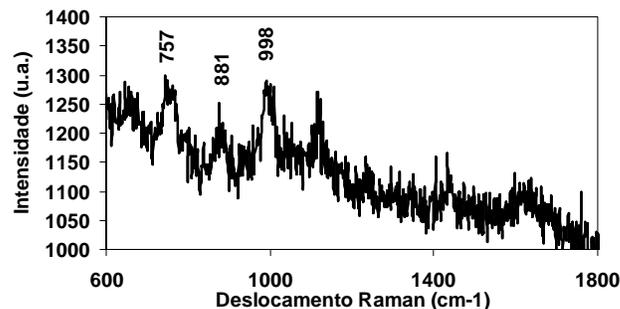


Figura 3: Espectro Raman da amostra de fixador antes do uso, obtido em 60s.

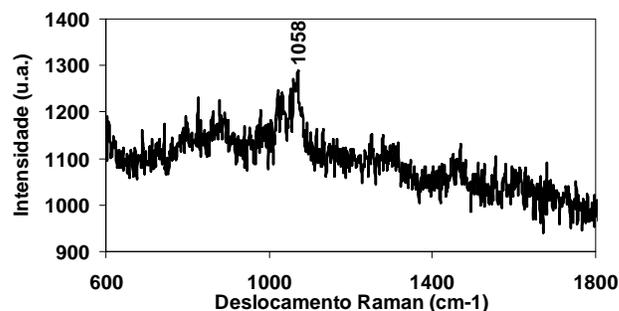


Figura 4: Espectro Raman da amostra de fixador após o uso, obtido em 60s.

Nos gráficos pode ser observado o forte pico Raman do nitrato de prata (Figura 2), os picos Raman do fixador novo (Figura 3) e o aparecimento do pico Raman de nitrato de prata no fixador usado (Figura 3).

Discussão

Os resultados experimentais indicam o grande potencial da técnica de espectroscopia Raman no Infravermelho para aperfeiçoamento da técnica na sua utilização em estudos futuros dos resíduos de fixador radiográfico, entre outros que poluem o meio ambiente.

Apesar necessidade comprovada de tratamento e destinação adequada dos resíduos pouca tecnologia tem sido usado para estudar formas de reverter este problema, os processos utilizados são os já consagrados pela química analítica, que são mais trabalhosos, expõe por mais tempo o técnico que realizará os experimentos e o que é mais preocupante: pode haver mistura de compostos químicos ao resíduo, o que resultaria em misturas explosivas ou com liberação de gases tóxicos, como é o caso da mistura de fixador radiográfico com amônia.

Segundo Dou (1997), Lombardi (1994) e Vickers (1991) citados por Guimarães 2004, tem-se considerado por muito tempo, a potencialidade da aplicação da Espectroscopia Raman para análise quantitativa de vários compostos. A espectroscopia Raman caminha para no futuro próximo se tornar uma prática rotineira como uma técnica quantitativa universal.

Embora baixa a concentração de prata encontrada no fixador radiográfico comprovada por Maciel (2006), ela é um metal não-essencial tóxico para organismos aquáticos. Em crustáceos e peixes de água doce, o mecanismo de toxicidade aguda deste metal está relacionado a um desequilíbrio iônico e osmorregulatório, associado às inibições da atividade da Na⁺/K⁺-ATPase e da captação de Na⁺ em nível branquial. (PEDROSO, 2006).

Por isso a grande necessidade de tratamento e destinação adequada dos resíduos, mesmo que para pequenas quantidades de resíduos lançados na rede de efluentes urbanos, como é o caso de consultórios odontológicos. Considerando ainda que soluções consorciadas, para fins de tratamento e disposição final de resíduos de serviços de saúde, são especialmente indicadas para pequenos geradores e municípios de pequeno porte e que as ações preventivas são menos onerosas do que as ações corretivas e minimizam com mais eficácia os

danos causados à saúde pública e ao meio ambiente. (CONAMA, 2005).

Bendassoli (2003) ainda salienta que resíduo de prata sem tratamento adequado representa também um prejuízo financeiro, uma vez que esse metal possui significativo valor agregado. Deve-se ainda mencionar que a prata é um dos exemplos de metais com risco de escassez. Segundo a Kodak, fabricante dos químicos fotográficos usados neste experimento a prata recuperada pode ser utilizada em refinarias a fim de ser fundida e reaproveitada.

Conclusão

Apesar da análise dos espectros estar apenas começando, pode-se com maiores estudos qualificar e quantificar as substâncias que compõem o fixador radiográfico e seus resíduos, e ainda estudar as transformações químicas que os reagentes iniciais sofreram durante o processo de fixação, o que ainda permanece obscuro na literatura.

Este estudo vem em direção à recomendação do fabricante Kodak em 2007 que se defende dizendo que a medição precisa da prata no meio-ambiente e a determinação correta da sua forma são fatores críticos para se prever o potencial de efeitos adversos. Infelizmente, medir a prata presente no meio-ambiente e determinar a sua forma é muito difícil, pois ela é encontrada em concentrações muito baixas.

Referências

BENDASSOLLI, J. A. et al Procedimentos para recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos. **Química Nova** Vol. 26, N° 4, p.578-581. Piracicaba (SP), 2003.

BRASIL – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 358 de 29 abr. 2005.

DOU, X. et al. A Highly Sensitive Compact Raman system without a spectrometer for quantitative analysis of biological samples **Vib Spectrosc.** V.14, p199-205, 1997.

FERNANDES et al. Análise e gerenciamento de efluentes de serviços de radiologia. **Radiol. Bras.** v.38 n.5. p355 – 358. São Paulo. 2005.

GUIMARÃES, A. E. Utilização de Espectroscopia Raman no Infravermelho próximo (NIRS) para detecção e quantificação de efedrina em urina. 2004. 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) – Instituto de Pesquisa e

Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba. São José dos Campos – SP. 2004.

KODAK - Eastman Kodak Company. Informações da Kodak - Meio Ambiente.

Disponível em: www.kodak.com.br/

Acesso em 28 jun. 2007.

LASERNA, J.J. An Introduction to Raman Spectroscopy: Introduction and Basic Principles. Reino Unido.

Disponível em: <http://www.spectroscopynow.com>

Acesso em: 15 jul. 2007.

LEITE, E. – Novos princípios ativos para o processo radioquímico – São Paulo (SP), Disponível em: <http://www.focusfoto.com.br>

Acessado em 19 abr. 2007.

LOMBARDI, D.J. et al. Quantitative and qualitative analysis of some inorganic compounds by Raman Spectroscopy. **Appl Spectrosc.** V875-883,1994.

MACIEL, V. C et al. Tratamento do resíduo de prata de fixador radiográfico através da técnica da oxirredução. 4º Congresso Saúde e Qualidade de Vida Cone Leste Paulista. Universidade do Vale do Paraíba. 2006.

PEDROSO M. S. Limiares e mecanismo de toxicidade aguda da prata no copépode eurialino *Acartia tonsa*. 2006. 21f. Dissertação (Mestrado em Fisiologia Animal Comparada) – Fundação Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande 2006.

SALA, O – **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo. Ed. Unesp. p13 –15. 1996.

VICKERS. T.J. et al. **Quantitative analysis by Raman Spectroscopy**. Garassili JG Bulkin BJ eds. Analytical Raman Spectroscopy. New York. p107-135. 1991.