

# Recupero dell'argento

di Stefania Massari e Marcello Ruberti

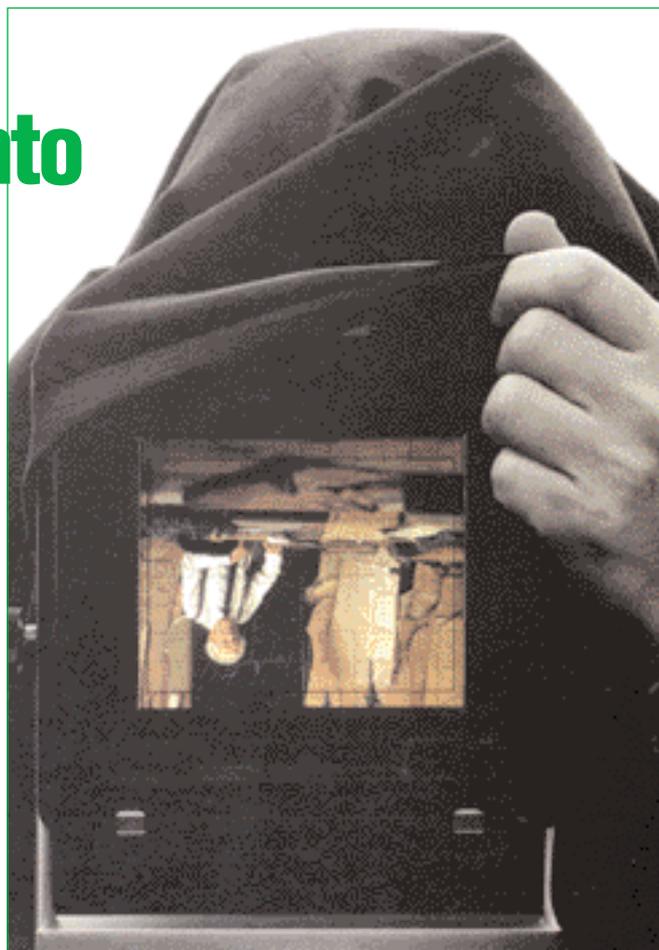
Si analizzano le tecnologie attualmente disponibili per recuperare argento dai bagni fotografici. Le maggiori fonti di argento recuperabile sono i bagni di fissaggio e di lavaggio. Il recupero di tale metallo consentirebbe di abbassare i costi associati con lo sviluppo delle immagini fotografiche e aiuterebbe l'ambiente abbassando la percentuale di argento nei rifiuti destinati a smaltimento. I maggiori produttori di questa tipologia di rifiuto sono, oltre ai laboratori fotografici, gli ospedali e gli studi dentistici.

**L'**industria fotografica utilizza approssimativamente ogni anno oltre 6 milioni di kg di argento, pari a circa il 40% di quello complessivamente impiegato nel mondo [1]. Ciò è dovuto alla peculiarità dell'argento di reagire in modo ottimale alla luce e di produrre immagini fotografiche o radiografiche. Nessun altro elemento metallico possiede tali proprietà. Esso viene rilasciato dai film fotografici, carte e lastre durante i processi di sviluppo e stampa, come tiosolfato di argento, che si degrada in presenza di ossigeno soprattutto in solfuro e, in minor misura, in composti di alogenuro di argento. Queste sostanze sono atossiche per le piante e gli organismi animali, molto stabili ed insolubili.

Anche l'argento non è assorbito in modo significativo dalle piante e non è bioaccumulabile. Nel 1991, l'Epa ha cancellato il provvisorio livello di contaminazione massima (Mcl) per l'argento, stabilito nel Safe Drinking Water Act (Sdwa), in base alla scoperta che le concentrazioni di argento non presentano alcun effetto dannoso per la salute umana. Comunque, l'argento continua ad essere indicato come "inquinante primario" nel Clean Water Act. In aggiunta, nel Resource Conservation and Recovery Act (Rcra), l'argento è utilizzato come indice di pericolosità dei rifiuti solidi (caratteristica di tossicità) quando è presente nei percolati con una concentrazione di 5 mg/l o superiore. Nella Comunità europea, le soluzioni di sviluppo fotografico, quelle di lavaggio ed i rifiuti in genere contenenti argento sono tutti considerati, in base al nuovo Catalogo Europeo dei Rifiuti (Cer 2002) approvato con decisione n. 2000/532/CE e successive modifiche ed entrato in vigore in Italia il 1° gennaio 2002, rifiuti pericolosi e, pertanto, sia i loro produttori che le imprese di recupero devono osservare determinati adempimenti. Inoltre, con il d.lgs. n. 152/99, è stato fissato al valore di 10 µg/l il limite massimo ammissibile per l'argento nelle acque sotterranee ed in quelle potabili.

A tal proposito, c'è da dire che anche se i solfuri e gli alogenuri o anche gli ioni di argento fossero tossici per gli organismi acquatici, gli stessi raramente si trovano in natura perché si combinano rapidamente con i comuni materiali organici che

Stefania Massari e Marcello Ruberti, Dipartimento di Studi Aziendali, Giuridici ed Ambientali dell'Università di Lecce. s.massari@economia.unile.it - ruberti@economia.unile.it



si trovano nelle acque per formare composti non tossici [2]. Pur considerando, quindi, che l'argento sotto forma di elemento non è un componente consueto dei rifiuti fotografici e che nelle sue forme più comuni non presenta effetti avversi sulla salute dell'uomo e dell'ambiente, esso è, tuttavia, economicamente suscettibile di essere recuperato e riutilizzato.

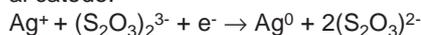
In una tipica operazione di sviluppo fotografico, il bagno di fissaggio è continuamente rinnovato con nuovo liquido allo scopo di conservare la sua qualità ed efficacia. Di conseguenza, si crea un flusso continuo di soluzioni di fissaggio esauste dal relativo bagno. La concentrazione dei composti metallici sospesi in questa soluzione di fissaggio esausta si aggira in genere sulle 5.000 ppm, anche se può variare notevolmente in relazione al tipo ed alle quantità di pellicole trattate.

Quando gli oggetti sviluppati (pellicole, carta o lastre) passano dal bagno di fissaggio a quello di lavaggio, essi posseggono ancora una piccola quantità di argento, che viene rimossa dalle acque di risciacquo. Queste alla fine contengono una bassa concentrazione di argento, oscillante tra 1 e 200 ppm. Anche se non c'è una convenienza economica nel recuperare l'argento contenuto in queste soluzioni, ci sono, tuttavia, in molti paesi, prescrizioni di legge che impongono di trattare i rifiuti contenenti argento prima del loro smaltimento finale.

Per rimuovere l'argento dalle soluzioni fotografiche si dispone di numerosi sistemi, ma solo tre sono economicamente utilizzabili: elettrolisi, sostituzione di metalli e precipitazione chimica. Si può usare anche la tecnica dello scambio ionico, quando si devono rispettare determinati standard degli effluenti e quindi i costi passano in secondo piano. Altre tecniche, come quelle dell'osmosi inversa, di distillazione e di evaporazione possono produrre melme ad alta concentrazione di argento, ma non sono idonee ad isolare l'argento ivi contenuto.

## Elettrolisi

L'elettrolisi rappresenta ancora oggi il metodo più efficace e più economico di recupero dell'argento dalle soluzioni fotografiche. In particolare, le reazioni che avvengono sono, al catodo:



all'anodo:



L'elettrolisi produce un argento metallico quasi puro ( $\geq 90\%$ ), contaminato solo lievemente da alcune reazioni superficiali. Ci sono fondamentalmente tre tipologie base per l'estrazione elettrolitica dell'argento: due di tipo batch (*terminal electrolysis*) ed una di tipo continuo (*in-line* o *closed-loop electrolysis*). I metodi batch richiedono degli apparati minimi, ma non sono così efficienti come il metodo continuo; in genere infatti la quantità massima di argento recuperabile non supera il 90%. Le tecniche discontinue possono, a loro volta, presentare la cella elettrolitica con un catodo fisso o con un catodo rotante. Le unità con catodo fisso sono generalmente usate per quelle soluzioni a basso contenuto di ferro come i fissatori del tipo C-41 o per lo sviluppo di foto in bianco e nero. Le celle con catodo rotante sono adoperate invece per le soluzioni che presentano alti livelli di ferro chelato come quelle per lo sviluppo di fotografie a colori.

In questo caso, il movimento dell'elettrodo all'interno del fluido aumenta l'efficienza del trattamento galvanico, facilitando la riduzione dell'argento al catodo ed impedendo al ferro presente in queste soluzioni di ostacolare le reazioni elettrochimiche. Lo svantaggio delle unità a catodo rotante è che esse sono composte da molte parti, che fanno lievitare i costi d'impianto e quelli di manutenzione [3]. Nel metodo continuo, la soluzione di fissaggio viene fatta circolare continuamente all'interno della cella elettrolitica. In questo modo, il contenuto di argento in soluzione viene ridotto a livelli dello 0,5-1 g/l, riuscendo a recuperare circa il 95% [4]. È un metodo molto efficiente, ma richiede molto spazio e controlli accurati dell'intensità di corrente della cella. Se la corrente viene applicata quando non è presente argento o se l'intensità di corrente è troppo alta in relazione alla percentuale di argento presente nel bagno, si forma sul catodo uno strato di solfuro di argento, che impedisce ad altro argento di aderire opportunamente al catodo.

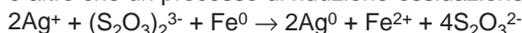
In generale, oltre all'intensità di corrente ed alla concentrazione di argento, si devono tenere sotto controllo anche il pH e la concentrazione dei solfiti. Per avere i risultati migliori, il recupero elettrolitico dell'argento richiede valori del pH compresi tra 7,5-8,5 e mantenuti tali attraverso l'aggiunta di idrossido di ammonio, di sodio o di potassio oppure di carbonato di sodio o di potassio [3]. A livelli di  $\text{pH} \leq 7,5$ , il complesso Edta-ferro (etilene-acido diamminotriacetico-ferro), presente nella soluzione, ossida l'argento che si accumula sul catodo, solubilizzandolo. Al contrario, se il pH supera il valore di 8,5, vengono rilasciate ingenti quantità di ammoniaca nell'ambiente. Nel processo galvanico, per ogni atomo di argento che dalla soluzione va a finire sul catodo, si consuma una molecola di solfito, che deve essere reintegrata per mantenere il sistema efficiente.

Per raggiungere efficienze molto superiori, e poter recuperare il rimanente 5-10% (200-800 mg/L) di argento ancora presente nella soluzione, si usa affiancare a questo sistema quello di sostituzione metallica o di scambio ionico [5].

## Sostituzione dei metalli

Alla base di questa reazione di scambio vi è la riduzione ad opera del ferro metallico, sotto forma di lana d'acciaio oppure di particelle di ferro incollate a lana di vetro, del complesso tiosolfato d'argento ad argento elementare. La lana d'acciaio è contenuta in speciali cartucce che prendono il nome commerciale di Mrc (metallic recovery cartridge), Crc (chemical recovery cartridge) o Src (silver recovery cartridge) e che presentano pressoché il medesimo principio di funzionamento.

Come nel sistema elettrolitico, la reazione di sostituzione non è altro che un processo di riduzione-ossidazione:



L'argento rimane all'interno della cartuccia, mentre il ferro viene solubilizzato e allontanato insieme alla soluzione, il cui contenuto di argento scende a meno di 5 mg/l.

Una cartuccia può recuperare oltre il 95% dell'argento contenuto nelle soluzioni di fissaggio o di lavaggio, mentre più cartucce messe in serie raggiungono un'efficienza del 99%. Inoltre, contrariamente a quanto avviene nel processo di deposizione elettrolitica, il sistema risulta efficace anche per quelle soluzioni a basso contenuto di argento e presenta bassissimi costi di investimento e di esercizio. Nonostante ciò, anche questo sistema presenta qualche inconveniente. Anzitutto, la soluzione residua non può essere ulteriormente riutilizzata per altri processi di sviluppo, dal momento che contiene alti livelli di ferro disciolto e di altri sottoprodotti della reazione. Inoltre, le operazioni di recupero dell'argento dalle cartucce e il riprocessamento delle stesse risultano abbastanza difficili e costose, tanto che, in molti casi, il recuperatore altro non guadagna se non una cartuccia nuova al posto di quella esaurita. Un altro svantaggio ancora risiede nel fatto che tutte le variabili del processo (velocità e portata del flusso, pH, tasso di argento ecc.) devono essere adeguatamente monitorate e tenute sotto controllo allo scopo di non ostruire la cartuccia ed inficiare l'efficienza dell'intero sistema.

## Precipitazione chimica

La reazione di precipitazione rappresenta il primo metodo di recupero dell'argento d'importanza industriale già da cinquant'anni a questa parte. L'argento può essere fatto precipitare usando una gran varietà di sostanze (precipitanti), le quali formano con esso dei composti insolubili quando vengono aggiunte all'interno del bagno. La sostanza risultante, prevalentemente solfuro di argento, viene allontanata dalla soluzione per filtrazione [6]. L'efficienza del processo è notevole (~99,9%), tuttavia, dal momento che alcuni agenti precipitanti, come i solfuri (di idrogeno, di sodio, di potassio ecc.) sono potenzialmente pericolosi, esso può essere condotto solo da personale specializzato ed addestrato. Al posto dei solfiti si possono utilizzare sali metallici alcalini, ma l'efficienza del processo scende drasticamente. Inoltre, il precipitato di solfuro d'argento è pericoloso da maneggiare e difficile da filtrare dal momento che tende ad otturare i filtri. Negli ultimi anni, tuttavia si sono affacciate all'orizzonte altre tecniche di precipitazione chimica. Una di queste fa uso, al posto dei solfiti, dell'idrossido di boro. Anche questo processo risulta, però, pericoloso e deve essere eseguito da personale esperto. Un'altra tecnica, molto adatta per le installazioni on-site, è stata messa a punto dalla Kodak e prende il nome di TMT (trimercapto-s-triazina). Il

processo produce un precipitato che è molto meno pericoloso e molto più facile da filtrare [7]. Nella maggior parte dei sistemi di precipitazione, la soluzione esausta contiene trascurabili tracce di argento ( $\leq 1,5$  ppm). I costi di impianto risultano molto bassi al contrario di quelli d'esercizio, a causa dei costi delle sostanze precipitanti e di quelli relativi alle operazioni di recupero dell'argento dai suoi composti.

### Gli altri metodi

La *precipitazione chimica* trova adeguata utilizzazione nel recupero dell'argento dalle soluzioni di sviluppo molto diluite e dalle acque di lavaggio. Soluzioni di fissaggio ad alta concentrazione di argento possono pregiudicarne pesantemente l'efficacia; per tale motivo, questa tecnica viene spesso adoperata come fase terminale di un processo elettrolitico [8]. Il principio su cui si basa non è altro che la sostituzione di uno ione (in questo caso il tiosolfato d'argento) in soluzione (il bagno di fissaggio), con un altro (cloro o sodio) che è legato ad una molecola polimerica (resina), posta all'interno di una colonna a scambio ionico. Periodicamente, si fa passare attraverso la resina una soluzione di acido solforico diluito (al 2% in volume) che decompone il tiosolfato in solfuro di argento, che rimane all'interno della colonna. Dopo molti cicli di utilizzo, la resina viene incenerita per recuperare l'argento ivi accumulatosi. L'efficienza del sistema si aggira intorno al 98-99,5% per le acque di lavaggio e a poco più del 90% per le soluzioni molto diluite. Tuttavia, i costi d'impianto risultano tuttora molto elevati ed inoltre, all'interno della colonna, si creano le condizioni favorevoli alla crescita di alghe, batteri e funghi che inficiano lo svolgimento del processo ostacolando le reazioni di sostituzione, attraverso la creazione di film sui granuli di resina, ed ostruendo così il passaggio della soluzione di fissaggio [9].

L'*osmosi inversa* è un processo di concentrazione dell'argento che si avvale di una membrana semi-permeabile che lascia passare l'acqua per tener separati dalla soluzione e concentrare i vari ioni metallici, dai quali poi si estrae l'argento. In genere, ci si avvale di alte pressioni ( $\geq 100$  MPa) e di membrane all'acetato di cellulosa, che sono quelle che presentano la maggiore selettività verso i sali ed i composti organici. Con questo metodo non solo è possibile rimuovere oltre il 90% di tiosolfato d'argento dai bagni di lavaggio, ma anche altri composti riutilizzabili, quali i fissativi dei colori ed i cianuri di ferro, oltre naturalmente all'acqua, contenente una quantità di argento inferiore a 1 mg/l e che può essere riusata nei processi di sviluppo. Una volta che l'argento sia stato separato dalle acque di lavaggio, può essere isolato dagli altri composti e recuperato attraverso uno dei metodi visti in precedenza. Tuttavia, i costi d'impianto, quelli di esercizio e lo spazio richiesto dagli impianti non rendono questo metodo economicamente praticabile su vasta scala. I processi di *distillazione* ed *evaporazione* hanno come scopo principale quello di ridurre il volume degli effluenti. Con tali metodi, i liquidi di processo vengono semplicemente riscaldati per fare evaporare l'acqua. In alcuni apparati, la soluzione viene fatta bollire ed il vapore viene condensato e riutilizzato (distillazione). In altri, la soluzione viene semplicemente riscaldata e rilasciata nell'aria (evaporazione). Anche se ci sono alcuni macchinari che possono produrre blocchi solidi dagli effluenti liquidi dei processi fotografici, tuttavia i costi d'impianto, l'energia necessaria e lo sviluppo di sostanze gassose tossiche li rendono praticamente inutilizzabili.

Un'altra tecnica utilizzata è la distillazione sotto vuoto, tramite la quale si riesce a far bollire l'acqua, contenuta negli effluenti liquidi delle soluzioni fotografiche esauste, a temperature inferiori a 100 °C operando all'interno di autoclavi tenute a pressioni inferiori a quella atmosferica. In questo modo, si riesce a contenere il fabbisogno energetico a livelli economicamente accettabili ed inoltre questi evaporatori possono ridurre il volume degli effluenti di oltre il 90%; tuttavia, le spese d'impianto sono molto alte [6]. Le tecniche di distillazione-evaporazione possono risultare molto utili in caso di trasporto a distanza degli effluenti in modo da limitarne il volume ed i relativi costi di trasporto. Il vapore raccolto da entrambi i processi, che contiene alcuni materiali organici, come ammoniaca e solfiti, può essere riutilizzato come acqua di recupero per nuove soluzioni di fissaggio o di lavaggio.

### Conclusioni

Il recupero di argento dai rifiuti consentirebbe di abbassare i costi associati con lo sviluppo delle immagini fotografiche ed aiuterebbe l'ambiente abbassando la percentuale di argento nei rifiuti destinati ad essere smaltiti. Si configurerebbe, inoltre, come un efficace mezzo di recupero di una risorsa non rinnovabile di metallo prezioso. Purtroppo, in Italia, secondo i dati Mud di Infocamere, a fronte di oltre 143 mila tonnellate di rifiuti dell'industria fotografica prodotti nel 1999, con un incremento di oltre il 30% rispetto all'anno precedente, solo poco più del 5% viene avviato alle operazioni di recupero, il tutto con evidente spreco di risorse e possibili pericoli all'ambiente. Si ha, peraltro, ragione di pensare che in futuro le attuali tecnologie utilizzate nel settore fotografico vengano sostituite totalmente da quelle digitali, già in via di grande sviluppo, mentre quelle radiologiche da altri metodi, si da ridurre, se non proprio eliminare, l'utilizzo dei sali d'argento e quindi la necessità del loro recupero.

### Bibliografia

- [1] C.C. Bard et al., Silver in photoreprocessing effluents, Journal of the Water Pollution Federation 1999, 48, 389-394.
- [2] G. Raffetto et al., *Elementi per la caratterizzazione fisico-chimica, biologica ed ecotossicologica dei parametri addizionali nella matrice acquosa, nel sedimento e nel biota*, Anpa – Dipartimento Stato dell'Ambiente, Controlli e Sistemi Informativi, 2001, 37-38.
- [3] Kodak Environmental Services, *Recovering silver from photographic processing solutions*, Eastman Kodak Company, J-215, 1999, 4.
- [4] *Waste Reduction Guide: Photo Finishing Business*. Alaska Health Project Waste Reduction Assistance Program (WRAP). Alaska Health Project: Anchorage, AK, 1991.
- [5] *Waste Reduction in Photographic Processing*, Virginia Waste Reduction Assistance Program: Richmond, VA, 1991.
- [6] US-Epa, *Rcra in Focus – Photo Processing*, Epa 530-K-99-002, 1999, 10-11.
- [7] Eastman Kodak Company, *Introducing the Silver Management Series*, Kodak Publication No. J-208, 2001.
- [8] J. Lindstedt, M. Doyle, *Silver Recovery with Ion Exchange and Electrowinning*, 79th Aesf Annual Technical Conference Sur, Aesf Press, Orlando, 1992.
- [9] Eastman Kodak Company, *Biocide for Photographic Solution Tanks and Wash Water*, Cis-3, marzo 2000.