

## REAPROVEITAMENTO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA E USO DE EXTRATOR SOXHLET PARA A RECUPERAÇÃO DE PALÁDIO

M. K. Kuya, F. M. Matsumoto e M. Y. Kawashita  
 Instituto de Química, USP (C. Postal 20.780; CEP: 01498 São Paulo - SP)

Recebido em 22/01/90

In this article two procedures are described: a) an easy and efficient method for the separation of resins from a cartridge of exhausted mixed bed resins, used in water purification equipments; b) the re-use of the anionic resin in the recovery of palladium from was e jewellery solutions, using the Soxhlet extractor and the azeotropic HCl-H<sub>2</sub>O as "solvent" for the remotion of palladium retained in the resin.

### INTRODUÇÃO

Em nossos laboratórios desenvolvemos métodos de recuperação de metais tóxicos ou preciosos, aliando técnicas simples com reagentes de fácil disponibilidade no comércio. Tal trabalho visa não somente a reciclagem desses metais na forma de compostos re-utilizáveis, mas sobretudo envolver alunos de graduação em atividade aplicada de valor tecnológico com implicações ambientais.

Um dos metais que temos recuperado é o paládio, o qual por ser constituinte de algumas ligas usadas na confecção de jóias, é encontrado como resíduo de ourivesaria. Tais resíduos apresentam-se na forma de soluções bastante diluídas nesse metal mas com alta concentração de metais base (metais de menor valor econômico como cobre, níquel e zinco que cons-

tituem as ligas). Para a pré-concentração seletiva desse paládio temos usado resinas de troca aniônica na forma de cloreto. Tal retenção é possível devido à maior estabilidade dos seus cloro-complexos aniônicos, quando comparada com a dos metais base.

Pelo fato das resinas de troca iônica serem relativamente caras, introduzimos um método simples e eficiente para reaproveitar as resinas consideradas exaustas, contidas em cartuchos desionizadores comerciais de leito misto, usados em purificação de água. A separação das resinas catiônica e aniônica fortes, que normalmente constituem o leito misto, é conseguida por imersão em solução salina de densidade intermediária à das duas resinas (a catiônica é mais densa do que a aniônica). Após a separação, as resinas são purificadas e suas capacidades de troca determinadas. O fluxograma da separação das resinas é mostrado na fig. 1.

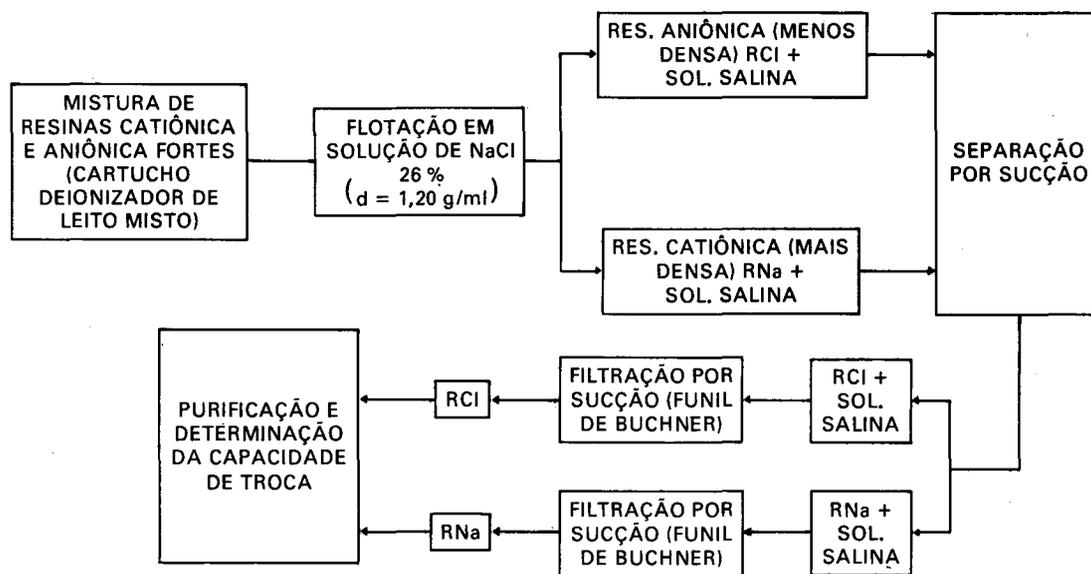


Figura 1. Fluxograma básico para a separação das resinas.

As resinas assim recuperadas apresentam muitas vezes capacidades de troca superiores às das existentes no comércio e podem ser usadas para diversas aplicações convencionais.

Nesse trabalho, a resina aniônica recuperada é carregada com paládio. Para a remoção desse paládio, introduzimos o uso do extrator Soxhlet, e a mistura azeotrópica HCl-H<sub>2</sub>O (20,2%

em massa de HCl, ponto de ebulição normal, 108,6°C) como "solvente" extrator. A remoção se deve na verdade a uma reação de troca entre o clorocomplexo aniônico de paládio e o cloreto. O extrator Soxhlet é usualmente empregado para a extração contínua de um sólido por um solvente quente, sendo pouco comum o seu uso em reações de troca iônica. Apesar do coeficiente de distribuição do paládio não favorecer tal remoção, a extração contínua aliada à temperatura relativamente alta a que fica sujeito o leito da resina, faz com que a troca se-

ja significativa. Sem o uso do extrator seria necessário o uso de volumes grandes de HCl muito mais concentrado (9 a 12M), para se conseguir a remoção quantitativa do paládio<sup>1</sup>. O extrato clorídrico contendo o paládio é depois submetido a uma destilação, quando então se recupera o azeotrópico, o qual é reciclado no processo. O resíduo da destilação, por sua vez, é submetido ao tratamento convencional para a recuperação do paládio. O fluxograma do método usado na recuperação do paládio é mostrado na fig. 2.

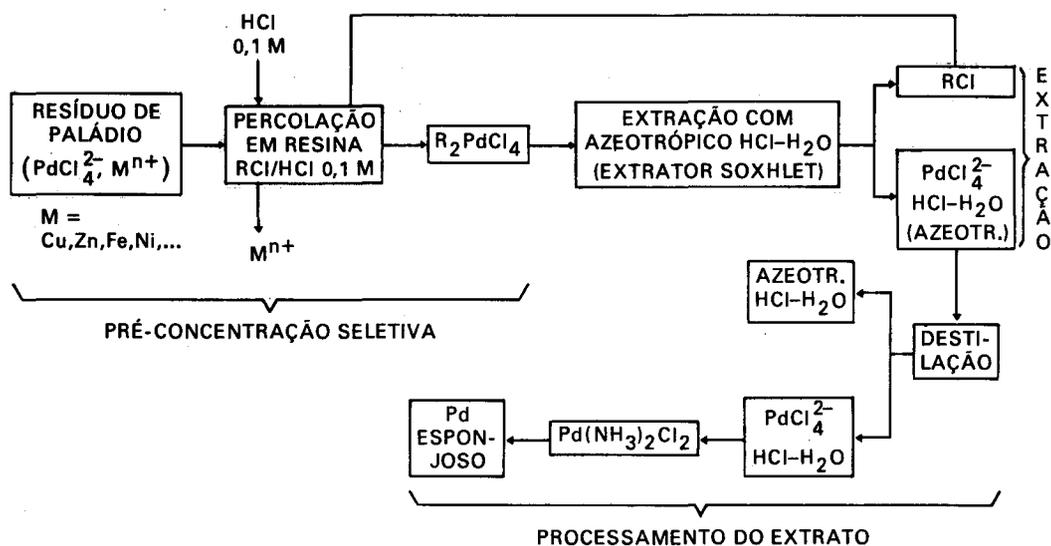


Figura 2. Fluxograma básico para a recuperação de paládio.

## EXPERIMENTAL

a) Separação das resinas catiônica e aniônica de cartuchos desionizadores:

O cartucho é desmontado e o seu conteúdo é vertido em um recipiente alto, como uma proveta, contendo solução de cloreto de sódio de densidade aproximada de 1,20 g/ml, à qual corresponde um título de cerca de 26% em massa. Após agitação e repouso, a fração sobrenadante (resina aniônica) é transferida por sucção para um frasco lavador, com o auxílio de uma trompa de água. Muitas vezes, uma parte da resina aniônica fica depositada sobre a catiônica (fato visível devido à diferença de cor). Caso isto ocorra, deve-se fazer a sua eliminação também por sucção para um frasco à parte, descartando-a. A resina catiônica remanescente no frasco de separação é também succionada para um frasco lavador para evitar que ela fique impurificada por resina aniônica, que muitas vezes fica aderida às paredes do recipiente. Finalmente, a solução salina em contacto com cada uma das resinas, é eliminada por filtração em funil büchner. As resinas assim separadas, após eliminação dos finos (lavagem por decantação), são purificadas e suas capacidades determinadas por métodos descritos na literatura<sup>2</sup>. Pode-se melhorar a separação das resinas injetando-se ar junto à base do recipiente.

b) Soluções-resíduo de paládio:

São soluções diluídas em paládio provenientes do processamento de ligas diversas, de onde o ouro e a prata, mais valiosos e fáceis de serem isolados, foram previamente retirados por métodos convencionais bem conhecidos. Essas soluções são analisadas por testes clássicos e reações de toque, para a

identificação dos metais e ânions presentes. Os íons presentes em maior quantidade são, normalmente, os de cobre, ferro, zinco e níquel, além dos ânions cloreto e nitrato, em maior acido. A detecção do paládio é feita pelo teste com dimetilglioxima em meio ácido, e a sua determinação quantitativa, por meio de titulação complexométrica com EDTA, após eliminação do excesso de íons interferentes com resina catiônica na forma  $H^+$ , segundo adaptação de método por nós introduzida<sup>3</sup>.

c) Montagem e carga da coluna:

Em uma experiência típica usamos coluna, tipo bureta (diâmetro interno 10 mm e comprimento 250 mm), provida de um abaulamento na parte superior, e de uma torneira, na parte inferior, junto à qual é colocado um chumaço de lã de vidro. Suspensão da resina aniônica recuperada e purificada segundo o método anteriormente descrito é colocada até atingir uma altura de cerca de 150 mm. Após condicionamento da resina com HCl 0,1 M, faz-se a carga com a solução problema, até ocorrer o derrame do paládio, detectado com dimetilglioxima. Quando tal fato ocorre, a adição da solução é interrompida, procedendo-se então à lavagem com HCl 0,1 M, até a solução efluente não acusar a presença de cobre (teste com amônia aquosa), íons presente normalmente em maior proporção; finalmente a coluna é lavada com água.

d) Remoção do paládio no extrator Soxhlet:

Nas condições descritas no item anterior pode-se usar um extrator de capacidade 50 ml, ao qual é colocada lã de vidro no fundo, para impedir que a resina seja sifonada para o balão contendo a solução extratora. A coluna contendo a resina car-

regada com paládio é desmontada e o seu conteúdo transferido para o extrator. Em um balão de 200 ml são colocados cerca de 150 ml do azeótropo HCl-H<sub>2</sub>O (cerca de 6M) e o sistema montado para entrar em funcionamento contínuo. Logo na primeira descarga verifica-se que a solução extratora fica amarelo-acastanhada, típica do cloreto de paládio. Continua-se a extração até que o extrato clorídrico, observado através do tubo de sifonação sob um fundo branco durante a descarga, não se apresente colorido.

#### e) Recuperação do paládio do extrato clorídrico:

O extrato clorídrico é destilado e o azeótropo recolhido é reciclado no processo. O resíduo da destilação é tratado com amônia aquosa até que o precipitado inicialmente formado se dissolva; adiciona-se, então, solução de HCl, quando então ocorre a precipitação do complexo diimidocloro paládio, de cor amarelo-alaranjada típica; este é isolado e purificado por recristalização, por adição sucessiva de amônia e HCl, e reduzido finalmente ao estado esponjoso com formiato de amônio.

## COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

Atualmente existem vários equipamentos comerciais para a produção de água desionizada, que usam fundamentalmente cartuchos de leito misto (resinas catiônica e aniônica fortes, misturadas). Os trocadores iônicos desses equipamentos não são regenerados, fazendo-se simplesmente a substituição do cartucho por um novo e descartando-se o exausto. Quando esses equipamentos se destinam à obtenção de água ultrapura, esses cartuchos, além de serem alimentados com água pré-tratada, são trocados com maior frequência para garantir a qualidade da água, de modo que mesmo quando considerados exaustos suas resinas se encontram em perfeitas condições de uso após uma regeneração adequada. Além disso nesses cartuchos são usadas resinas de "grau nuclear", o que significa resinas de alta qualidade, com granulometria bastante homogênea e conseqüentemente caras, o que por si só justifica a sua reutilização.

Apesar da regeneração simultânea das resinas por eletrodialise sem uma separação prévia ser possível, ela não se justifica devido ao seu custo proibitivo, principalmente para instalações de pequeno porte. Para regenerá-las quimicamente, é essencial uma separação inicial dos dois componentes. Esta pode ser conseguida por uma combinação de dois fatores, tamanho de partículas e diferença de densidade dos componentes. Quando esses fatores são favoráveis pode-se fazer a separação hidráulica, injetando-se, por exemplo, água em contracorrente na coluna de leito misto<sup>4</sup>. Entretanto, esta separação não é eficiente em todos os casos, apesar da vantagem de não se precisar desmontar a coluna. O método de flotação aqui descrito mostrou-se de fácil execução, com uma separação boa das resinas, e é adequado principalmente quando a escala de trabalho é pequena. Por exemplo, um cartucho TRIONEX do purificador de água MILLI-R/Q da MILLIPORE, contendo cerca de 1 l de resina mista, submetido ao tratamento descrito forneceu 250 ml de resina catiônica na forma H<sup>+</sup> e 500 ml de resina aniônica, na forma de Cl<sup>-</sup>, com capacidades de troca respectivamente de 2,0 e 1,4 meq/ml. Estas capacidades são superiores às das resinas Amberlite IR-120 H<sup>+</sup> e Amberlite IRA-400 Cl<sup>-</sup>, que são as resinas mais comuns disponíveis no comércio.

Mesmo quando o cartucho desionizador foi usado em con-

dições pouco ideais (desionizadores usados por longo tempo e alimentados com água destilada, ou até com água de torneira), estando portanto com suas resinas contaminadas ou parcialmente degradadas, é possível fazer-se a separação. Nesses casos convém fazer uma lavagem prévia das resinas antes da sua imersão na solução salina. Temos usado solução salina preparada a partir de *sal refinado* de uso doméstico, para baratear o processo. As resinas assim separadas podem ainda ser usadas para pré-tratamento da água, ou para trabalhos em que alta pureza das resinas não é essencial (como no caso de trabalhos de recuperação de metais de resíduos, que muitas vezes são soluções bastante corrosivas).

O método de recuperação de paládio aqui descrito, além da vantagem de usar resinas recuperadas, envolve operações simples e reagentes de fácil disponibilidade, e ainda reaproveita reagentes (resina e azeotrópico). O paládio obtido apresenta pureza alta (98-99%), a qual pode ser aumentada com a recristalização do sal diamin dicloro paládio, antes da sua redução ao estado esponjoso. Apesar do rendimento em um ciclo completo não ser alto (cerca de 70%), quando se considera que o método usa resinas recuperadas que ainda podem ser recicladas, suas vantagens se tornam evidentes. A principal causa que faz com que o rendimento não seja mais alto, se deve ao fato da troca entre o clorocomplexo de paládio e o cloreto não ser quantitativa. Por isso, nas reciclagens subsequentes da resina, verifica-se que a capacidade da coluna decresce (cerca de 20% em cada ciclo). A diminuição da capacidade de troca pode ser atribuída também à degradação parcial da resina, ocasionada pela temperatura relativamente alta a que fica sujeito o leito da resina (dentro do extrator Soxhlet). Quando a reciclagem da resina não se mostrar mais vantajosa, ela pode ser incinerada e por tratamento das cinzas obter-se a fração residual de paládio. Esse tratamento destrutivo, apesar de condenável, é ainda usado mesmo para resinas novas, quando o metal é suficientemente valioso para compensar a perda da resina. Outras alternativas, como o uso de complexantes que formam complexos neutros ou catiônicos, nem sempre disponíveis no comércio, têm sido por nós introduzidas<sup>5</sup>.

Por fim, cabe destacar a potencialidade didático-educativa da experiência aqui descrita. Ela pode ser considerada uma experiência interdisciplinar, em que o estudante tem oportunidade de aplicar ou de aprender conceitos e técnicas em um contexto aplicado, o que tem sido fator de motivação.

## AGRADECIMENTOS

À FINEP, pelo auxílio financeiro, ao CNPq pelas bolsas de iniciação científico-tecnológica (F. M. M. e M. Y. K.), à Hilda M. S. Leite e ao Otávio B. Pinto, pelo apoio técnico.

## REFERÊNCIAS

1. Berman, S. S.; McBryde, W. A. E.; *Can. J. Chem.* (1958), **36**, 835.
2. Marhol, M.; "Ion exchange in Analytical Chemistry, Their properties and use in inorganic chemistry", *Comprehensive Analytical Chemistry*, G. Svehla, (ed.) Elsevier, N. York (1982), vol. XIV, p. 85 e 98.
3. Kuya, M. K.; Sapiro, N. C.; *Ciência e Cultura*, (1988), **40** (nº 7, suplemento), 439.
4. Kunin, R.; "Ion Exchange Resins", R. E. Krieger, N. York (1972), p. 170.
5. Kuya, M. K.; Kawashita, M. Y.; II Congresso Iberoamericano e IX Congresso Nacional de la Academia Mexicana de Química Inorgánica (Memórias), (1989), p. 1135-138.