

ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE COBALTO POR D2EHPA EM ISOPARAFINA (17/21) EM MEIO SULFÚRICO.



Carolina Bogéa da Costa

Aluna de Graduação da Eng^a. Metalúrgica, 8^o período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM : julho de 2010 a julho de 2011,
ccosta@cetem.gov.br

Regina Coeli Casseres Carrisso

Orientadora, Eng. Metalúrgica, D.Sc.
rcarrisso@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

Os derivados alquil do ácido fosfórico (H_3PO_4) podem ser usados como trocadores de cátion em extração líquido/líquido (MONHEMIUS, 1975). Na figura 1 é apresentada a fórmula química estrutural do Di-2-ethylhexil phosphoric acid (D2EHPA), o qual tem sido empregado com sucesso para extrair vários íons metálicos divalentes em meio sulfato. A reação de extração do metal com D2EHPA pode ser escrita como mostrada na Reação 1.

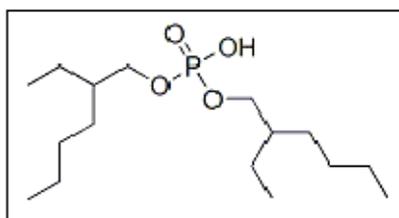
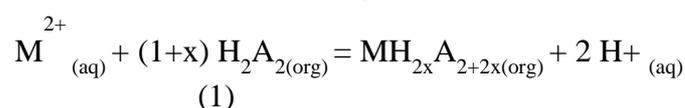


Figura 1. Fórmula estrutural do di-2-etilhexilfosfórico (D2EHPA).

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é determinar a constante de equilíbrio da reação de extração e determinar a espécie do complexo da fase orgânica durante a extração de cobalto.

3. METODOLOGIA

Os testes foram realizados com amostras de solução de sulfato de cobalto, preparadas com a dissolução do $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ em água destilada. O pH da solução aquosa foi controlado com a adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4). O extratante utilizado nos experimentos foi o ácido D2EHPA fornecido pela RHODIA e o diluente foi o hidrocarboneto alifático isoparafina 17/21 fornecida pela UNIPAR, que não sofreu nenhum processo de purificação.

Foram realizados diversos ensaios de contato, em escala de bancada, utilizando soluções de sulfato de cobalto e solvente orgânico em concentrações pré-determinadas. Esses ensaios foram realizados em um becher de vidro com auxílio de uma placa de agitação, marca IKA, e um pHmetro M.S. Mistura – 210, com um eletrodo Ag/AgCl.

Todos os ensaios consistiram de contatos entre 25 ml da solução aquosa e 25 ml da solução orgânica, relação A/O (volume de aquoso/volume de orgânico) de 1/1, por 5 minutos, agitados magneticamente em velocidade adequada para a não visualização das fases separadamente. Posteriormente, as fases imiscíveis, a orgânica e a aquosa, foram decantadas em funis de

decantação e separadas após 40 minutos. Em seguida, as concentrações de cobalto nas fases aquosas foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica (AA).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação de equilíbrio da extração do cobalto com D2EHPA pode ser escrita como:



O coeficiente de distribuição (D), mostrado na Equação 3, é a medida de quanto um solvente irá extrair um determinado metal de uma solução aquosa.

$$D = \frac{[\text{CoH}_{2x}\text{A}_{2+2x}]}{[\text{Co}^{+2}]} \quad (3)$$

A constante de equilíbrio:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CoH}_{2x}\text{A}_{2+2x}]}{[\text{Co}^{+2}] [\text{H}_2\text{A}_2]^{(1+x)}} \quad (4)$$

Inserindo a Equação 3 na 4 e aplicando-se o logaritmo em ambos os lados, obtém-se a Equação 8.

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot D}{[\text{H}_2\text{A}_2]^{(1+x)}} \quad (5)$$

$$-\log K_{\text{eq}} = -2 \log [\text{H}^+] - \log D + (1+x) \log [\text{H}_2\text{A}_2] \quad (6)$$

$$-\log K_{\text{eq}} = 2 \text{pH} - \log D + (1+x) \log [\text{H}_2\text{A}_2] \quad (7)$$

$$\log D - 2 \text{pH} = (1+x) \log [\text{H}_2\text{A}_2] + \log K_{\text{eq}} \quad (8)$$

Onde, $[\text{H}_2\text{A}_2]$ é a concentração de D2EHPA após a extração no equilíbrio, Equação 9.

$$[\text{H}_2\text{A}_2] = [\text{H}_2\text{A}_2]^i - 2 (1+x) [\text{CoH}_{2x}\text{A}_{2+2x}] \quad (9)$$

Para se determinar a constante de equilíbrio da reação de extração é necessário primeiramente determinar a forma do complexo $\text{CoH}_{2x}\text{A}_{2+2x}$. De acordo com LEE et. al (2001), foi utilizado um método gráfico e atribuídos valores para x de 0 a 1,5. Para cada valor determinado calculou-se a concentração de D2EHPA no equilíbrio pela Equação 9, e um gráfico de $\log D - 2 \text{pH}$ vs $\log [\text{H}_2\text{A}_2]$ será levantado. Com o melhor ajuste foi possível determinar a forma do complexo que será obtido através do coeficiente angular da Equação 8, (1+x), enquanto que a constante de equilíbrio será determinada pelo coeficiente linear. Os resultados desse teste serão apresentados nos gráficos a seguir.

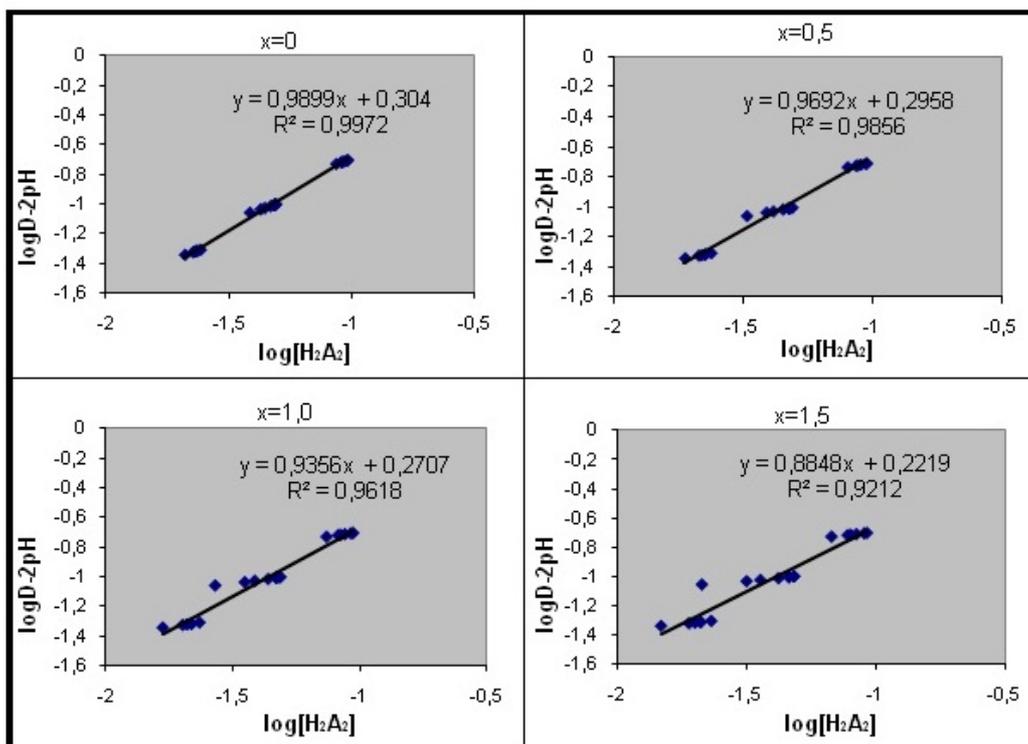
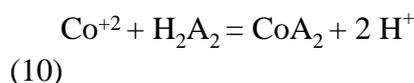


Figura 2. Ajuste linear para valores de x variando de 0 a 1,5.

A espécie de cobalto encontrada na fase orgânica foi CoA_2 , pois essa mostrou melhor ajuste como mostrado nas figuras anteriores e a reação de extração do cobalto com D2EHPA pode ser representada pela Equação 10,



A partir do valor de x determinado, a constante de equilíbrio da Reação 10 é:

$$\log K_{\text{eq}} = 0,304 \quad (11)$$

$$K_{\text{eq}} = 2,01 \quad (12)$$

5. AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora, por ter me dado essa oportunidade. A Marisa Nascimento, pelo valioso apoio. Aos meus amigos de laboratório, Jorge Moura, Ana Lúcia e Clenilson pela amizade e por terem me ajudado durante a realização dos testes. Além disso, gostaria de agradecer ao CETEM pela infraestrutura, aos demais funcionários deste centro e ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LEE, M. S.; AN, J. G.; SON, S. H.; Modeling of solvent extraction of Zinc from sulphate Solutions with D2EHPA. **Materials Transactions**, v.42, p. 2548-2552, 2001.

MONHEMIUS, A. J. An introduction to metallurgical solvent extraction. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: COPPE/UFRJ, 1975, p.156. Rio de Janeiro, Brasil.