

MODELO TERMODINÂMICO PARA EXTRAÇÃO DE MANGANÊS UTILIZANDO D2EHPA



Karina Rodrigues Paiva Ranauro do Nascimento
Aluna de Graduação da Eng. Química, 5º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2010 a julho de 2011,
knascimento@cetem.gov.br

Roberta Gaidzinski
Orientadora, Química Industrial, D.Sc.
rgaidzinski@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

Mais do que uma operação unitária, a extração por solventes, quando associada a ferramentas de modelagem matemática e simulação, e também a estudos das diversas variáveis independentes capazes de influenciar o processo extrativo, pode transformar-se em um artifício para elaboração de operações de extrações com maiores rendimentos e custos reduzidos. A modelagem de uma extração, além de permitir seu aperfeiçoamento, é capaz de esclarecer o modo como ocorrem processos de separação e purificação de elementos ou compostos minerais com elevado grau de pureza.

Neste trabalho determinou-se que o manganês poderia ser o metal estudado devido a disponibilidade de literatura sobre dados termodinâmicos. E também o D2EHPA foi escolhido por se tratar de um agente extratante catiônico de grande uso comercial.

2. OBJETIVOS

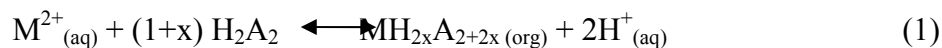
Desenvolver uma metodologia para a modelagem da extração de manganês em meio sulfúrico, utilizando o extratante D2EHPA dissolvido em isoparafina e realizando o controle de pH.

3. METODOLOGIA

Alíquotas iguais de 25 mL das soluções aquosas de sulfato de manganês e D2EHPA em isoparafina com 20% dodecanol foram postas em contato e submetidas à agitação constante sendo ajustado o pH final por adição de solução de NaOH. Ao final do tempo de contato (10 minutos), a mistura foi transferida para um funil de separação e mantida em repouso de modo a permitir a separação das fases e o posterior recolhimento para análise química em absorção atômica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No caso da extração utilizando D2EHPA em isoparafina, solvente alifático, tem-se que este estará presente sob a forma de um dímero (Ritcey e Ashbrook, 1979), de modo que a equação de extração pode ser escrita como:



A constante de equilíbrio será dada assim sob a forma:

$$K_{eq} = \frac{[MH_{2x}A_{2+2x}] \cdot [H^+]^2}{[M^{2+}] \cdot [H_2A_2]^{(1+x)}} \times \frac{\gamma_{MH_{2x}A_{2+2x}} \cdot \gamma_{H^+}^2}{\gamma_{M^{2+}} \cdot \gamma_{H_2A_2}^{(1+x)}} \quad (2)$$

Aplicando-se o logaritmo de ambos os lados da equação, temos:

$$\log D - 2pH = (1+x) \log[H_2A_2] + \log K_{eq} - \log \frac{\gamma_{MH_{2x}A_{2+2x}} \cdot \gamma_{H^+}^2}{\gamma_{M^{2+}} \cdot \gamma_{H_2A_2}^{(1+x)}} \quad (3)$$

Tendo conhecimento de que a concentração de H_2A_2 é dada pela concentração de equilíbrio:

$$[H_2A_2] = [H_2A_2]_{inicial} - 2(1+x)[MH_{2x}A_{2+2x}] \quad (4)$$

Ao substituir a concentração e aplicar a relação acima demonstrada na equação anterior a esta obtém:

$$\log D - 2pH = (1+x) \log\{[H_2A_2]_{inicial} - 2(1+x)[MH_{2x}A_{2+2x}]\} + \log K_{eq} \quad (5)$$

Após a análise dos testes realizados foi possível determinar a constante de equilíbrio da reação entre manganês e D2EHPA, bem como o coeficiente estequiométrico desta. Estes valores puderam ser determinados através dos resultados de concentração final e inicial das amostras, obtidos por análise espectrofotométrica das soluções empregando-se o método de estimativa não-linear Quasi-Newton. Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - Resultados da análise da extração do manganês

Coeficiente estequiométrico (x)	-0,1747
Constante de equilíbrio (K_{eq})	$5,15 \times 10^{-6}$
Coeficiente de determinação (R^2)	0,8768
Equação de extração do manganês	$Mn_{(aq)}^{2+} + H_2A_{2(or)} \rightarrow MnA_{2(org)} + 2H_{(aq)}^+$

4.1. Modelo de extração

O número de solutos na fase aquosa antes da extração é de dez (Mn^{2+} , $MnSO_4$, $MnHSO_4^+$, $Mn(OH)^+$, $Mn(OH)_2$, H^+ , OH^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- e H_2O) e as constantes utilizadas para a construção do modelo termodinâmico podem ser verificadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Equilíbrio químico dos solutos e equações de balanço de massa e carga para as espécies de manganês

Reações	Constante de Equilíbrio	Referências
$H_2O = H^+ + OH^-$	$K_1 = 1.0 \times 10^{-14}$	Smith & Martell. 1982
$H^+ + SO_4^{2-} = HSO_4^-$	$K_2 = 98.5$	Smith & Martell. 1982
$Mn^{2+} + SO_4^{2-} = MnSO_{4(aq)}$	$K_3 = 190$	Bjerrum et al. , 1958
$Mn^{2+} + HSO_4^- = MnHSO_4^+$	$K_4 = 181.97$	Smith & Martell. 1982
$Mn^{2+} + OH^- = MnOH^+$	$K_5 = 6.27 \times 10^3$	Shock et al., 1997
$Mn^{2+} + 2OH^- = Mn(OH)_2$	$K_6 = 6.31 \times 10^{12}$	Landolt-Börnstein. 1999
Equação de Balanço de Massa		
$[Mn]_i = [Mn^{2+}] + [MnSO_4] + [MnHSO_4^+] + [MnOH^+] + [Mn(OH)_2] + (V_{or}/V_{aq}) [MnH_{2x}A_{2+2x}]$		
Equação de Balanço de Carga		
$[H^+] + [MnHSO_4^+] + [MnOH^+] + 2[Mn^{2+}] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$		

Dez equações independentes são necessárias para resolver as dez variáveis desconhecidas. Primeiramente, a atividade de água é considerada um como uma aproximação, igual a 1. Em segundo lugar, a atividade do hidrogênio é obtida a partir do valor de pH inicial. As atividades dos oito solutos restantes são calculadas pela solução das equações de seis equilíbrios químicos, um balanço de massa do metal divalente e um balanço de carga simultaneamente.

Os valores dos coeficientes de atividade e a força iônica foram determinados a partir da equação de Davies modificada para cada íon.

$$\ln \gamma = \frac{-A_i^2 \sqrt{I}}{1 + 3 \times 10^{-10} B \sqrt{I}} + \frac{((-4,17 \times 10^{-15})I + 0,2) A z_i^2 I}{\sqrt{1000}} \quad (6)$$

Os parâmetros A e B da equação acima são apresentados nas seguintes equações:

$$A = \frac{\sqrt{2F^2 e_0}}{8\pi(RT)^{3/2}} \quad (7)$$

$$B = \frac{\sqrt{2F^2}}{\varepsilon RT} \quad (8)$$

onde e_0 é a carga do elétron ($e_0 = 1,602 \times 10^{-19}$ C); $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ é a permissividade do meio, dada pela constante dielétrica da água (ε_r) que varia com a temperatura e pela permissividade do vácuo ($\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ C²/J.m); F é a constante de Faraday ($9,64846 \times 10^4$ C/mol); R é a constante universal dos gases ($8,3144$ J/mol.K) e T é a temperatura em Kelvin.

Então, um total de oito variáveis e 8 equações forma o sistema que foi resolvido pelo método de Newton-Raphson para sistemas de equações lineares. Este procedimento foi aplicado para determinar a distribuição das espécies na solução, no equilíbrio, antes da extração.

Depois de definir todos os coeficientes de atividade iguais a 1, as oito equações são resolvidas e as oito variáveis determinadas. A força iônica é calculada e os coeficientes de atividade também são calculados pela equação de Davies modificada. Todas as etapas são repetidas até que o critério de convergência (coeficiente calculado igual ao coeficiente estimado) é satisfeito.

Após extração com D2EHPA as espécies químicas são treze (Mn^{2+} , $MnSO_4$, $MnHSO_4^+$, $MnOH^+$, $Mn(OH)_2$, H^+ , OH^- , SO_4^{2-} , HSO_4^+ , H_2O , H_2A_2 , MA_2 e diluente). Os valores de coeficiente de atividade para todas as espécies incluindo H_2O na fase orgânica foram considerados iguais a 1, devido à ausência de dados na literatura. Então, onze equações independentes são necessárias para calcular a atividade das onze espécies químicas e será obtida a partir de sete equilíbrios químicos e um balanço de massa e um balanço da carga. O método de Newton-Raphson é novamente utilizado e a metodologia do cálculo é a mesma descrita acima. Para verificar a validade do modelo, os valores de log D e pH obtidos experimentalmente e aqueles calculados pelo modelo estão dispostos graficamente na Figura 1 e na Figura 2. A análise estatística mostra um bom ajuste dos modelos termodinâmicos quando são comparados com os dados experimentais, com um nível de confiança de 95% e, um coeficiente de correlação de 0,99 e 0,97, respectivamente, para logDcalc versus LogDexp e pHcalc versus pHexp.

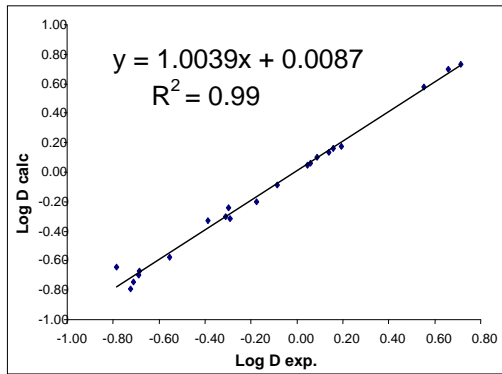


Figura 1 - Log D experimental X Log D calculado

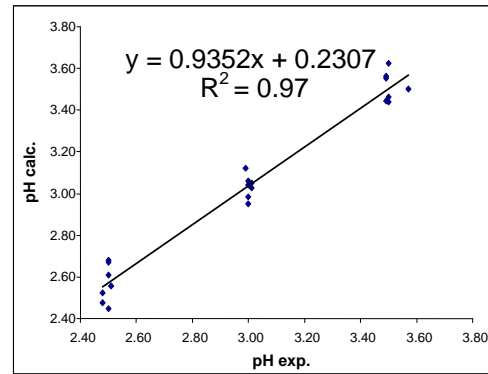


Figura 2 - pH experimental X pH calculado

5. AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora Marisa Nascimento pela motivação e dedicação ao longo do desenvolvimento do projeto, ao Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento, CNPq, pela bolsa de iniciação científica concedida, ao doutorando Cleilson da Silva Sousa Junior pelo auxílio na elaboração do projeto e à Caroline dos Santos Silva pela paciência e amizade na rotina de laboratório.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Sousa Junior, C.S.; Nascimento, M., Masson, I.O.C., Cunha, O.G.C.; Hydrometallurgy 2010, 103, 114.

Ritcey, M.G.; Ashbrook, A.W.; Solvent Extraction: principles and applications to process metallurgy, 1a, ed., Elsevier Scientific Publishing Company: Netherlands, 1979.