

ESTUDO ESPECTROMÉTRICO DA EXTRAÇÃO DE CÁTIOS Co^{2+} EM SISTEMA BIFÁSICO CONTENDO D2EHPA

Giovanna Cassimiro Fontes ¹; Silvéria Neves de Paula e Souza²; Marcel Felipe Alves de Souza³; Fernando Mota de Oliveira⁴

1 Giovanna Cassimiro Fontes, Bolsista (IFMG), Química, Instituto Federal de Minas Gerais, Betim– MG.

2 Silvéria Neves de Paula e Souza: Professora/Pesquisadora do IFMG, Campus Betim; silveria.souza@ifmg.edu.br

3 Marcel Felipe Alves de Souza: Professor/Pesquisador do IFMG, Campus Betim; marcel.souza@ifmg.edu.br

4 Fernando Mota de Oliveira: Professor/Pesquisador do IFMG, Campus Betim; fernando.mota@ifmg.edu.br

RESUMO

A determinação de cobalto é necessária pela utilização industrial desse metal e por sua toxicidade quando presente em água em concentrações elevadas o suficiente. Há diferentes métodos para determinação de cobalto descritos na literatura, contudo, demandam laboratórios de alto custo ou tratamentos matemáticos complexos dos sinais obtidos. O sistema bifásico de extração de metais utilizando extratantes ácidos tem sido amplamente empregado na indústria metalúrgica a fim de separar e recuperar esses metais. No presente trabalho tal sistema foi avaliado com o objetivo de, além de separar o metal cobalto, avaliar a possibilidade de sua quantificação via absorção molecular do complexo formado com o extratante. A extração do cátion de cobalto (Co^{2+}) foi realizada utilizando um sistema bifásico contendo na fase orgânica o extratante D2EHPA (ácido di-(2-etilhexil) fosfórico), um ácido organofosforado. Variando-se o valor de pH da fase aquosa, a concentração de D2EHPA na fase orgânica e a concentração inicial do metal na fase aquosa, avaliou-se o comportamento da absorbância da fase orgânica. Com o aumento do pH da fase aquosa observou-se maior absorbância da fase orgânica, indicando mais intensa extração e complexação dos cátions. O valor ótimo de pH escolhido foi igual a 6,0. Concentrações de D2EHPA iguais ou maiores que 10 vezes a concentração do cátion em fase aquosa não apresentaram alterações significativas nos sinais de absorbância, logo há extratante disponível de maneira semelhante para extração e complexação. Além disso, relações lineares entre absorbância da fase orgânica e concentração inicial do metal na fase aquosa foram obtidas no intervalo de $1,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Em diferentes dias, duplicatas de curvas analíticas foram construídas apresentando regressões lineares semelhantes, explicitando a repetibilidade do método. A seletividade da extração, a capacidade de controle das condições experimentais, fazendo com que a porcentagem de extração seja constante, e a linearidade observada para as curvas analíticas evidenciam a possibilidade de aplicação do sistema para realizar quantificações seletivas em amostras de interesse.

Palavras-chave: Cobalto; Extração; D2EHPA; Espectrometria.

Área do Conhecimento (CNPq): Química Analítica.

INTRODUÇÃO

O cobalto é um metal de transição, sólido à temperatura ambiente, ferromagnético e tem baixo potencial de oxidação. Está na natureza o minério de cobalto eritrosina, calcita de cobalto ou skutterudite, que junto com ferro e níquel podem ser usados para produzir ligas metálicas de alta resistência. O cobalto também é o elemento mais pesado na composição da vitamina B12, que é essencial para a maturação dos glóbulos vermelhos humanos (ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA 2019). O cobalto é usado em radioterapia e raios-X de forma a esterilizar medicamentos ou tratamento de doenças, visto que o Cobalt-60 emite uma radiação gama que o torna uma alternativa ao uso do rádio, no entanto, produz um resíduo poroso extremamente tóxico cuja exposição prolongada pode vir a causar danos ao organismo, mais acentuados nos pulmões em forma de asma brônquica e fibrose. Além disso, a presença de cobalto em água pode ser benéfica ou tóxica para o organismo dos seres humanos, dependendo de sua concentração (STOICA et al., 2004; BARRAS, FONTECAVE, 2011). Logo, há a necessidade de se quantificar o cátion deste metal em água.

Na literatura encontra-se diferentes métodos para determinação de cobalto, os quais podem apresentar complexas etapas de separação e pré-concentração (ZHOU, XING, ZHAO, 2014; ALTUNAY, ELIK, GÜRKAN, 2019), demandar equipamentos de alto custo e manutenção (ZHOU, XING, ZHAO, 2014; ARAIN, YILMAZ, SOYLAK, 2016) ou tratamento matemático complexo dos sinais obtidos (ZHOU et al., 2019).

O cobalto é comumente um subproduto da extração do níquel. A separação desses metais se faz necessária devido à utilidade de cada metal, no entanto, ambos apresentam comportamento químico similar quando em soluções aquosas, o que torna a separação hidrometalúrgica mais difícil, adotando-se então a tecnologia de extração por solventes (SANTANILA, 2017; WILSON et al., 2014).

A extração de cobalto e de níquel pode ser realizada utilizando o D2EHPA, ácido bis- (2-etilhexil) fosfórico, um composto organofosforado de fórmula $(C_8H_{17}O)_2PO_2H$, solúvel em solventes orgânicos. Com isso, através de um sistema bifásico que contenha na fase orgânica o D2EHPA, que está em contato com soluções aquosas contendo o cátion do metal em questão, é possível realizar a extração pela troca com cátions H^+ (WILSON et al., 2014). Como resultado da complexação com alguns metais (o cobalto é um exemplo) tem-se a fase orgânica colorida, o que permite a utilização do espectrofotômetro ultravioleta-visível para análise (SANTANILA, 2017). Sendo essa técnica (UV-Vis) uma ferramenta utilizada para compreender melhor as características de complexação dos diferentes íons metálicos, estudar mudanças do comportamento de complexação do íon que aconteça durante o processo de extração por solventes, além de possibilitar detecções e quantificações.

Portanto, o presente estudo tem o objetivo de avaliar a dependência da resposta de absorção de luz, na região UV-vis, da fase orgânica contendo os complexos de D2EHPA e Co^{2+} , com relação à concentração de extratante e à concentração do cátion na fase aquosa, visando construir uma metodologia para determinação seletiva de cobalto.

METODOLOGIA

Extração de cátions utilizando sistema bifásico e análise em função do pH

As extrações dos cátions Co^{2+} foram realizadas utilizando 50 mL de duas soluções: 1) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, com diferentes concentrações dependendo do estudo, em água destilada; 2) extratante D2EHPA, com diferentes concentrações dependendo do estudo, em heptano PA. Após o preparo, as soluções 1 e 2 foram transferidas para um béquer de 100 mL, o qual foi posicionado acima de uma chapa com agitação magnética. As fases foram agitadas, com o auxílio da chapa e uma barra magnética de 15 mm, enquanto adicionava-se solução de $NaOH$ $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ ou $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ até que o valor de pH de equilíbrio da fase aquosa fosse igual ao desejado. O valor de pH foi monitorado utilizando um medidor de pH. Após a extração, a absorbância da fase orgânica foi determinada para diferentes valores de pH da fase aquosa, utilizando um espectrômetro UV-vis (FEMTO Cirrus 80) e uma cubeta de quartzo (4,0 mL), no intervalo de comprimentos de onda igual a 400 até 900 nm.

Análise da absorção molecular em função da concentração de D2EHPA

O procedimento de extração, descrito acima, foi realizado mantendo-se a concentração de Co^{2+} na fase aquosa constante ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e variando-se a concentração de extratante (D2EHPA) na fase orgânica de acordo com os seguintes valores: 0,005; 0,010; 0,015 e 0,020 mol L^{-1} . Após a extração, a

absorbância da fase orgânica foi determinada, utilizando um espectrômetro UV-vis (FEMTO Cirrus 80) e uma cubeta de quartzo (4,0 mL), no intervalo de comprimentos de onda igual a 400 até 900 nm.

Análise da absorção molecular em função da concentração de Co^{2+} na fase aquosa

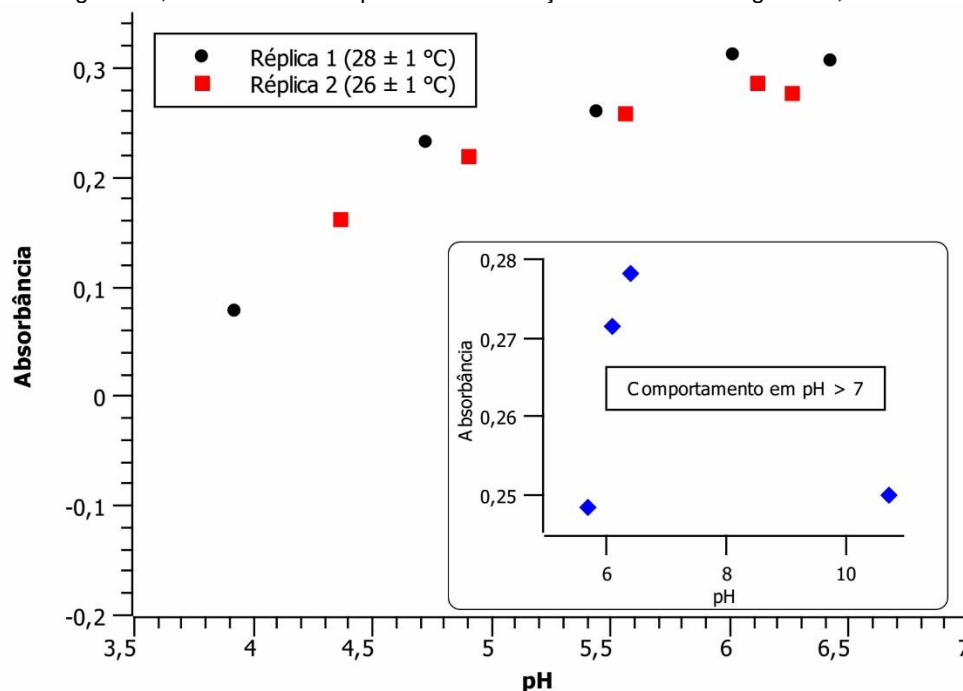
O procedimento de extração, descrito acima, foi realizado mantendo-se a concentração de extratante (D2EHPA) na fase orgânica constante e variando-se a concentração de Co^{2+} na fase aquosa de acordo com os seguintes valores: $1,0 \times 10^{-5}$; $2,0 \times 10^{-5}$; $6,0 \times 10^{-5}$; $1,2 \times 10^{-4}$; $4,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} . Após a extração, a absorbância da fase orgânica foi determinada, utilizando um espectrômetro UV-vis (FEMTO Cirrus 80) e uma cubeta de quartzo (4,0 mL), no intervalo de comprimentos de onda igual a 400 até 900 nm. Essa análise foi feita quatro vezes, em dois dias diferentes, duas vezes por dia.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Extração de cátions utilizando sistema bifásico

Para as extrações realizadas foi possível determinar as condições ótimas de pH a partir das análises no espectrômetro UV-vis. Os valores de absorbância foram comparados no comprimento de onda igual a 624 nm, pois trata-se do pico máximo do espectro. Em uma primeira análise, observou-se aumento de absorbância da fase orgânica até valores de pH próximos de 6,0. Já em valores mais altos de pH (> 7), houve formação de hidróxidos, diminuindo a porcentagem de extração e, dessa forma, a absorbância (Figura 1, inserida). Ademais, estando a solução aquosa básica, maior tempo foi necessário para separação das fases após extração, o que inviabiliza a análise. Portanto, em seguida, outros estudos foram realizados (réplicas 1 e 2) a fim de confirmar o valor ótimo de pH em termos de absorbância máxima. Sendo assim, inferiu-se que o valor de pH no qual ocorre a maior absorção encontra-se próximo a 6,0 (Figura 1). Na Figura 1, cada réplica foi obtida em um dia diferente, então, as diferenças nas intensidades dos sinais podem ser explicadas pelas diferentes temperaturas ambientes de cada dia.

Figura 1: Absorbância da fase orgânica após extração em função do valor de pH da fase aquosa. Concentração de D2EHPA igual a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ em heptano. Concentração inicial de Co^{2+} igual a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

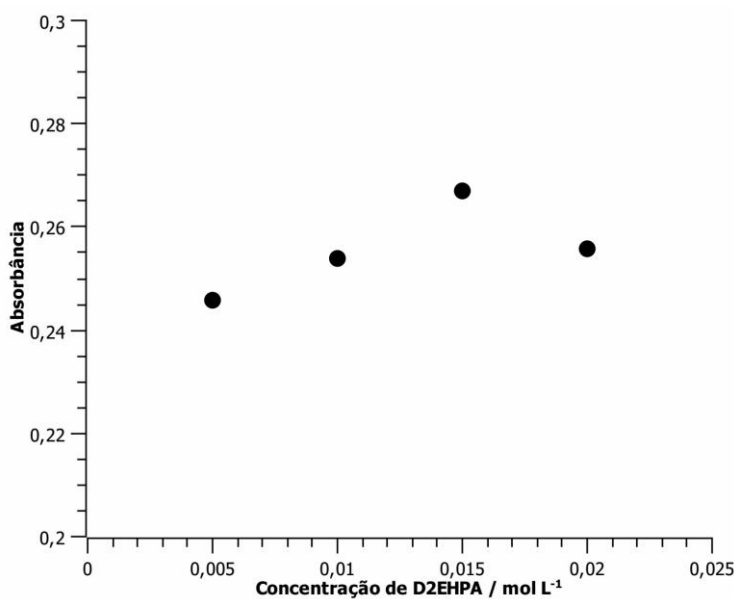


Fonte: Autores

Análise da absorção molecular em função da concentração de D2EHPA

Para o intervalo de concentrações de D2EHPA utilizado, não foram observadas diferenças significativas para os valores de absorbância (Figura 2) a partir da concentração 0,01 mol L⁻¹. Isto ocorre pelo fato de que, de acordo com a literatura, cada cátion é complexado por apenas duas moléculas desse extratante (VAN DE VOORDE et al., 2006). Logo, há extratante suficiente para que a complexação ocorra. Sendo assim, nas análises posteriores fixou-se a concentração de D2EHPA em 0,01 mol L⁻¹.

Figura 2: Absorbância da fase orgânica após extração em função da concentração de D2EHPA. Concentração inicial Co²⁺ igual a 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹, pH = 6 ± 0,1. Temperatura ambiente igual a 24 ± 1 °C.



Fonte: Autores.

Análise da absorção molecular em função da concentração de Co²⁺ na fase aquosa

Com os parâmetros valor de pH e concentração ótima de D2EHPA determinados, isto é, 6,0 e 0,01 mol L⁻¹, foi possível verificar, a partir das curvas analíticas representadas nas Figuras 3 e 4, a relação entre a absorbância e a concentração do metal em fase aquosa. Essa relação se mostrou linear, indicando que uma função simples pode ser testada a fim de quantificar o metal, na forma de cátion, presente inicialmente em fase aquosa.

A relação linear é consequente da extração ocorrer em condições de pH da fase aquosa, razão entre os volumes das fases, concentração de extratante e temperatura que podem ser consideradas constantes. Sendo assim, a porcentagem de extração é a mesma em todos os pontos das curvas de um mesmo dia. Portanto:

$$[\text{Co}]_{\text{comp}} = k_1[\text{Co}^{2+}]_{\text{aq},0} \quad (1)$$

Onde $[\text{Co}]_{\text{comp}}$ representa a concentração de metal complexado na fase orgânica, k_1 uma constante de proporcionalidade de valor máximo igual a 1 e $[\text{Co}^{2+}]_{\text{aq},0}$ representa a concentração inicial de cátions na fase aquosa. De acordo com a lei de Beer (SKOOG et al., 2014):

$$A = k_2[\text{Co}]_{\text{comp}} \quad (2)$$

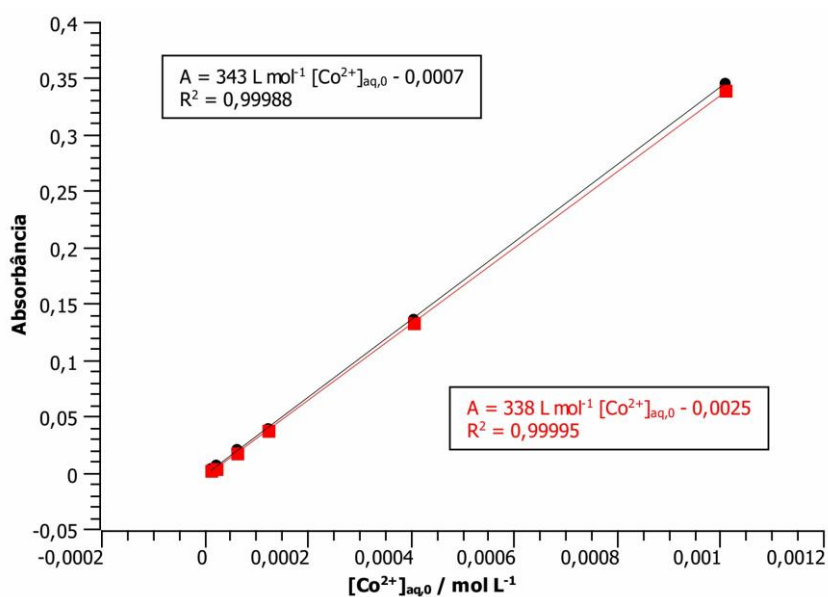
Onde k_2 é uma constante obtida pelo produto da absorvidade molar pelo caminho óptico.

Logo:

$$A = k_2 k_1[\text{Co}^{2+}]_{\text{aq},0} \quad (3)$$

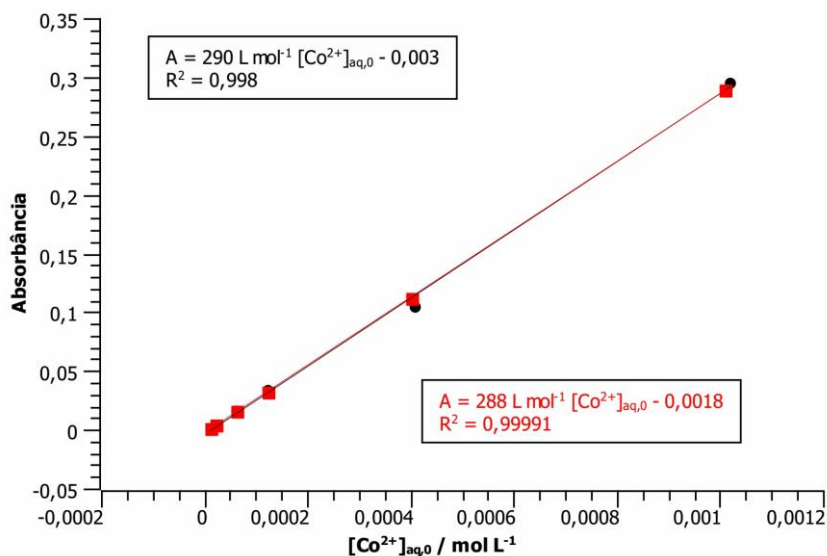
Cabe ainda destacar que cada duplicata foi realizada em diferentes dias. De acordo com os valores observados para as equações de reta (inseridas nas Figuras), a metodologia gerou resultados reprodutíveis em um mesmo dia. As diferenças observadas entre as Figuras 3 e 4 podem ser explicadas pela diferença de temperatura ambiente de cada dia, no qual as análises foram realizadas. Então, uma maior sensibilidade foi observada em temperatura mais alta.

Figura 3: Absorbância da fase orgânica após extração em função da concentração inicial do cátion metálico em fase aquosa (pH = 6,0 ± 0,1) no primeiro dia de análise. Concentração de D2EHPA igual a 0,01 mol L⁻¹ em heptano. Temperatura ambiente igual a 28 ± 1 °C.



Fonte: Autores

Figura 4: Absorbância da fase orgânica após extração em função da concentração inicial do cátion metálico em fase aquosa no segundo dia de análise. Concentração de D2EHPA igual a 0,01 mol L⁻¹ em heptano. Temperatura ambiente igual a 24 ± 1 °C.



Fonte: Autores

CONCLUSÕES

A porcentagem de extração pode ser controlada fixando a concentração de D2EHPA na fase orgânica, a razão entre os volumes das fases e o valor de pH da fase aquosa em uma mesma temperatura. Por meio das curvas analíticas é possível observar que há uma relação linear entre a absorvância da fase orgânica e a concentração inicial de Co^{2+} na fase aquosa. Curvas obtidas no mesmo dia (mesma temperatura ambiente) apresentaram resultados semelhantes, portanto reproduzíveis. Logo, os resultados obtidos até o momento são evidência da potencialidade desse sistema para separar e determinar os cátions de cobalto.

Como perspectiva, pretende-se fazer estudos acerca da adição e recuperação de Co^{2+} , além de analisar a interferência de outros metais durante a extração e quantificação. Ademais, pretende-se avaliar a necessidade de etapas de pré-concentração e aplicar a metodologia desenvolvida na quantificação de cobalto em amostras de interesse.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTUNAY, N.; ELIK, A.; GÜRKAN, R. Vortex assisted-ionic liquid based dispersive liquid liquid microextraction of low levels of nickel and cobalt in chocolate-based samples and their determination by FAAS. **Microchemical Journal**, v. 147, n. March, p. 277–285, 2019.

ARAIN, M. B.; YILMAZ, E.; SOYLAK, M. Deep eutectic solvent based ultrasonic assisted liquid phase microextraction for the FAAS determination of cobalt. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 538–543, 2016.

BARRAS, F.; FONTECAVE, M. Cobalt stress in Escherichia coli and Salmonella enterica: molecular bases for toxicity and resistance, **Metalomics**, v. 3, p. 1130–1134, 2011.

ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Cobalt: CHEMICAL ELEMENT. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/cobalt-chemical-element>. Acesso em: 27 set. 2019.

SANTANILA, M.; JOHANNY, A. Estudo dos complexos organometálicos formados na etapa de extração de níquel e cobalto, através do uso de extratantes ácidos. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 9ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2014. 2.

STOICA, A. I.; PELTEA, M.; BAIULESCU, G.E.; IONICA M. Determination of cobalt in pharmaceutical products, **J. Pharm. Biomed. Anal.**, v. 36, p. 653–656, 2004.

VAN DE VOORDE, I.; PINOY, L.; COURTIJN, E.; VERPOORT, F. Equilibrium Studies of Nickel(II), Copper(II), and Cobalt(II) Extraction with Aloxime 800, D2EHPA, and Cyanex Reagents. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 24, p. 893–914, 2006.

WILSON, A. M.; BAILEY, P. J.; TASKER, P. A.; TURKINGTON, J. R.; GRANT, R. A.; LOVE, J. B. Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, p. 123-134, 2014.

ZHOU, F. et al. A spectrophotometric method for simultaneous determination of trace ions of copper, cobalt, and nickel in the zinc sulfate solution by ultraviolet-visible spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 223, p. 117370, 2019.

ZHOU, Q.; XING, A.; ZHAO, K. Simultaneous determination of nickel, cobalt and mercury ions in water samples by solid phase extraction using multiwalled carbon nanotubes as adsorbent after chelating with sodium diethyldithiocarbamate prior to high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1360, p. 76–81, 2014.



ISSN: 2358-6052

Participação em Congressos, publicações e/ou pedidos de proteção intelectual: