

EQUILIBRIA STUDIES ON SOLVENT EXTRACTION OF Co(II)
WITH RICINOLEIC ACID-PART II

Orlando Fatibello Filho (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, C.P. 676, CEP 13560, São Carlos, SP, Brasil) e Eduardo F.A. Neves (Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 20.780, CEP 01498, São Paulo, SP, Brasil).

Abstract - Solvent extraction behaviour of Cobalt (II) from solutions of constant ionic strength by ricinoleic acid (HR) has been investigated as a function of solution pH, as well as metal and HR concentrations. The extracted species in toluene solution was identified as $(\text{CoR}_2\cdot\text{HR})_2$.

Há dois anos que se iniciaram em São Carlos estudos de extração por solventes de diversos cátions metálicos com ácidos graxos industriais. Inicialmente realizou-se um estudo sistemático de diversos cátions (Fe(III) , Ag(I) , Al(III) , $\text{UO}_2(\text{II})$, etc.) com ácido oleico a 50% V/V em tolueno a 25°C ¹⁻². Posteriormente estudou-se a tendência à extração de cátions monovalentes (Li(I) , Na(I) , K(I) , Cs(I) , Ag(I) , $\text{NH}_4(\text{I})$) e divalentes (Mg(II) , Ca(II) e Ba(II)) por medidas dos valores de pHs inicial e de equilíbrio, determinando-se as respectivas constantes de equilíbrio destes processos³. Recentemente estudou-se a extração do Ni(II) em força iônica 1,0M com ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxí-9-octadecenoico)⁴ e com o ácido oleico (ácido cis-9-octadecenoico)⁵⁻⁶ em tolueno.

No presente trabalho, apresenta-se os resultados do estudo do equilíbrio de extração do Co(II) com o ácido ricinoleico em tolueno.

O ácido ricinoleico usado apresentou um peso molecular médio de 283,4 g/mol. Suas soluções em tolueno foram preparadas por pesagens da massa requerida e padronizada segundo método descrito anteriormente⁵. As soluções aquosas de Co(II) foram preparadas a partir do sal $\text{Co(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, suas forças iônicas ajustadas para 1,0M com adição de NaNO_3 e padronizadas com solução padrão de EDTA⁷.

As extrações do Co(II) pelo ácido ricinoleico em tolueno foram realizadas em uma célula com termos tatização, a 25°C com a agitação de 10 ml da solução aquosa de Co(II) com 10 ml do ácido graxo em tolueno durante 30 minutos. Após este tempo, as duas fases foram separadas e o cobalto não extraído da fase aquosa foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica em 240,7 nm (Perkin-Elmer 305).

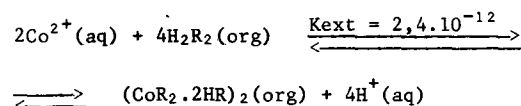
Uma descrição mais detalhada do procedimento experimental destas extrações, bem como do tratamento dos resultados empregados nesta comunicação encontram-se em nossos trabalhos anteriores⁴⁻⁵.

A Figura 1 mostra a linearidade entre o $\log D$ (onde D é a razão de distribuição do Co(II) entre a fase orgânica e a fase aquosa) e o pH para o Co(II) $1,65\cdot 10^{-3}\text{M}$ em diferentes concentrações do ácido ricinoleico (0,3; 0,6; 1,0 e 1,5M). Os respectivos valores dos coeficientes angulares destas curvas: 2,63; 2,05; 1,97 e 2,25, indicam a relação de dois prótons por átomo metálico e o consumo de duas moléculas de ácido para neutralizar a carga de cada íon metálico. O valor do coeficiente angular relativamente alto em contradição no estudo com o ácido ricinoleico 0,3M, pode estar relacionado com a coextração do íon sódio. Shikheeva⁸ ao estudar a extração do Co(II) com ácidos naftênicos, no mesmo intervalo de pH do presente estudo, observou a coextração de sódio na forma de $\text{Na[CoR}_2(\text{HR}_2)]$ e $\text{Na}_2[\text{CoR}_2(\text{HR}_2)_2]$ em éter de petróleo. Testes de chama realizados na fase orgânica (tolueno) em nosso trabalho confirmaram a sua presença.

Os valores de pH 0,5 (pH onde a extração é igual a 50%) obtidos das curvas da Figura 1, quando lançados em gráficos em função do $\log|\text{ácido}|_0$ apresentaram uma variação linear com inclinação igual a -1,066 (Figura 2). A partir deste valor determinou-se⁹ que a participação do ácido graxo é de 4 moléculas por átomo do metal extraído, indicando que o complexo deve possuir 2 moléculas de solvatação.

A Figura 3 mostra as curvas obtidas do $\log D$ versus o pH em diferentes concentrações do íon cobalto (II) ($1,65\cdot 10^{-3}$; $9,77\cdot 10^{-3}$; $1,45\cdot 10^{-2}$; $2,44\cdot 10^{-2}$ e $4,72\cdot 10^{-2}\text{M}$) com o ácido ricinoleico 1,0M em tolueno. Os valores de pH 0,5 obtidos da Figura 3 versus o $\log|\text{Co(II)}|_0$ mostra que a extração do Co(II) depende de sua concentração inicial na fase aquosa. A partir do valor do coeficiente angular da Figura 4, conclui-se que as espécies são extraídas preferencialmente na forma dimérica ($x = 2,23$).

Os resultados obtidos, permitem propor o seguinte esquema de extração:



onde $\text{H}_2\text{R}_2(\text{org})$ representa o dímero do ácido ricinoleico em tolueno. A espécie $(\text{CoR}_2\cdot 2\text{HR})_2(\text{org})$ é o dímero com 2 moléculas de solvatação por átomo de cobalto extraído e K_{ext} a constante de equilíbrio do processo, obtida a partir dos coeficientes lineares das curvas representadas nas Figuras 1 e 3.

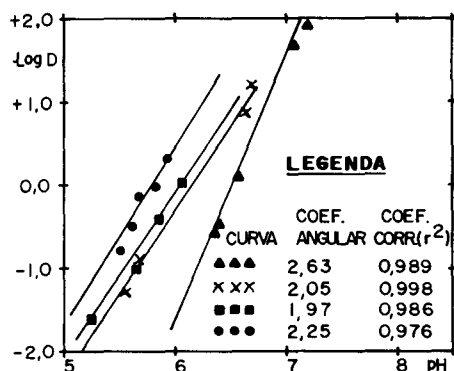


FIG. 1 - EXTRAÇÃO DE Co(II) $1,65 \cdot 10^{-3} M$ PELO ÁC. RICINOLEICO EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES (▲▲: 0,3; xxx: 0,6; ■ ■ ■: 1,0; ● ●: 1,5m): EFEITO DO PH NO COEF. DE DISTRIBUIÇÃO.

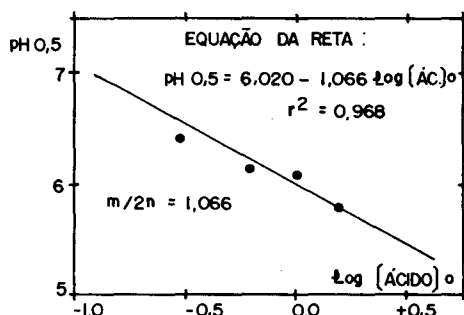


FIG. 2 - EXTRAÇÃO DO Co(II) PELO ÁCIDO RICINOLEICO: RELAÇÃO ENTRE O PH DE 50% DE EXTRAÇÃO (PH0,5) E A CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO RICINOLEICO, A 25°C

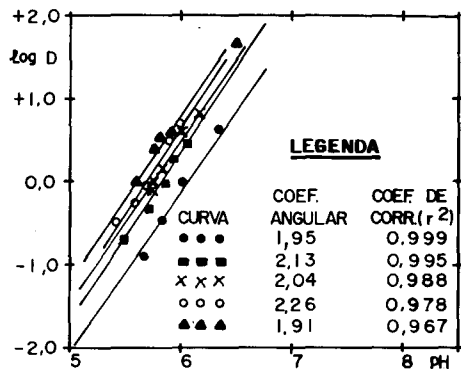


FIG. 3 - EXTRAÇÃO DO Co(II) (●●: $1,65 \cdot 10^{-3}$; ■ ■ ■: $9,77 \cdot 10^{-3}$; xxx: $1,45 \cdot 10^{-2}$; ○ ○ ○: $2,44 \cdot 10^{-2}$; ▲ ▲ ▲: $4,72 \cdot 10^{-2} M$) PELO ÁCIDO RICINOLEICO 1,0M: EFEITO DO PH NO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO.

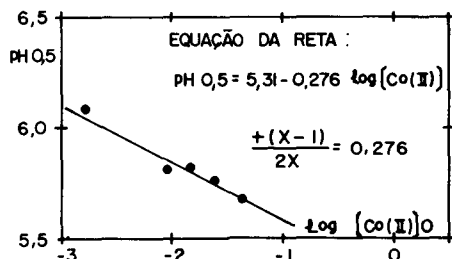


FIG. 4 - EXTRAÇÃO DO Co(II) PELO ÁC. RICINOLEICO 1,0M: RELAÇÃO ENTRE O PH 0,5 (PH ONDE A EXTRAÇÃO É IGUAL A 50%) E A CONCENTRAÇÃO DO Co(II), A 25°C.

A comparação do valor da constante de equilíbrio encontrada para o Co(II) com aquela obtida para o Ni(II), $K_{ext} = 4,2 \cdot 10^{-12}$ (O. Fatibello Filho, resultado não publicado), mostra que o Ni(II) apresenta uma extratibilidade apenas ligeiramente superior ao Co(II), não sendo então viável a separação destes dois metais nas condições estudadas.

No momento, nos dedicamos a extração das espécies $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$, $[Co(NH_3)_5Cl]^{++}$ e $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ com o mesmo ácido graxo com a finalidade de se estabelecer condições que possam viabilizar esta separação.

Agradecimentos. Agradecemos o apoio financeiro do CNPq (processo nº 40.1349/83) para a realização deste trabalho e também o Grupo de Química Analítica do IFQSC-USP pelo uso do espectrofotômetro de absorção atômica.

Referências Bibliográficas

1. E.F.A. Neves e O. Fatibello Filho - "Extração de cátions metálicos com ácido graxos" - 4º Encontro Regional de Química, São Carlos, 8-11 de novembro de 1982 - Q.A.16.
2. O. Fatibello Filho e E.F.A. Neves - "Extração de cátions metálicos com ácidos graxos industriais" - I Encontro Nacional de Química Analítica, Rio de Janeiro, 18-19 de novembro de 1982 - p. 19.
3. O. Fatibello Filho e E.F.A. Neves - Resultados não publicados de nosso laboratório.
4. O. Fatibello Filho e E.F.A. Neves, *Química Nova*, 7, 183 (1984).
5. R.F.P. Nogueira, O. Fatibello Filho, M.C.C. Butzer e E.F.A. Neves - "Estudo do Equilíbrio de Extração por Solventes do Ni(II) com Ácido Oleico" - 2º Encontro de Química, SBQ/Sul, Florianópolis, 30/05 a 01/06 de 1984 - p. 2.
6. O. Fatibello Filho, R.F.P. Nogueira e E.F.A. Neves - "Estudo do Equilíbrio de Extração por Solventes do Ni(II) com Ácido Oleico" - XVI Congresso Latinoamericano de Química, Rio de Janeiro, 14-20 de outubro de 1984, p. 231.
7. H.A. Flaschka, *EDTA Titration - An Introduction of to Theory and Practice*, Vol. 2, Perg. Press, London, 1964.
8. L.V. Shikheeva, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 10, 808 (1965).
9. D.S. Flett e M.J. Jaycock, *Ion Exchange and Solvent Extraction - A series of advances*, Vol. 3, edited by J.A. Marinsky e Y. Marcus (Marcel Dekker, New York), 1973, p. 22.
10. A.W. Fletcher e J.C. Wilson, *Bull. Inst. Mining. Met.*, 652, 355 (1961).