

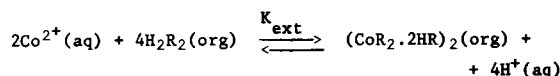
4. Ionescu, L.G. and Fung, D.S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, (1981), **77**, 2907.
5. Ionescu, L. G. and Fung, D.S., *Bull. Chem. Soc. Japan*, (1981), **54**, 2503.
6. Ionescu, L.G.; Romanesco, L.S. and Nome, F., in "Surfactants in Solution", K. L. Mittal and B. Lindman, Eds., Plenum Press, New York, 1984, Vol. 2, p. 1107.
7. Ionescu, L.G. and Wiederkehr, N.A., *Arq. Biol. Tecnol.*, (1986), **29**, 140.
8. Ionescu, L. G.; Romanesco, L.S. and Wiederkehr, N.A., *Arq. Biol. Tecnol.*, (1987), **30**, 16.
9. Barret, T.W.; Wohltjen, H. and Snow, A., *Nature*, (1983), **301**, 694.
10. Debe, M.K., *J. Appl. Phys.*, (1984), **55**, 3354.
11. Lever, A.B.P., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, (1965), **7**, 27.
12. Gouterman, M., in "The Porphyrins", D. Dolphin, Ed., Academic Press, New York, 1978, Vol. 3, Chapter 1.
13. Parker, A. J., *Chem. Rev.*, (1969), **69**, 1.
14. Dack, M. R. J., in "Techniques of Organic Chemistry", A. Weissberger, Ed., Interscience Publ., New York, 1976, Vol. 8, p. 95.
15. Gutman, V., "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Press, New York, 1978.
16. Sone, K. and Fukuda, Y., *Stud. Phys. Theoret. Chim.*, (1982), **27**, 251.

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE EXTRACTION OF Co(II) BY LAURIC ACID-PART V

Orlando Fatibello-Filho, Mara Sílvia Castilho (Grupo de Química Analítica do Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, C.P. 676, CEP 13.560, São Carlos, S.P., Brasil) e Eduardo Fausto de Almeida Neves (Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 20.780, CEP 01.498, São Paulo, S.P., Brasil).

Abstract - The effects of the temperature on the extraction of Co(II) $1.06 \cdot 10^{-3}$ mol/L by Lauric acid 0.53 mol/L has been studied in the temperature range 293-323 K. The temperature dependence of the conditional constant of extraction is given in the form: $\ln K_{\text{ext}} = 12.80 - 4000.00 (1/T)$ with ΔH_{ext}^0 equal to 33.24 KJ/mol (endothermic process).

O estudo da extração de Co(II), em força iônica $1,0 \text{ mol/L} (\text{NaNO}_3)$, pelo ácido ricinolêico em tolueno, a 25°C , foi recentemente investigado¹ em função do pH da solução aquosa, como também em função das concentrações deste cátion e do ácido graxo. Verificou-se que o ácido láurico possui o mesmo poder de extração do ácido ricinolêico², e segue o mesmo esquema de extração seguinte:



onde $\text{H}_2\text{R}_2(\text{org})$ representa o dímero do ácido graxo (ricinolêico ou láurico) em tolueno e $(\text{CoR}_2 \cdot 2\text{HR})_2(\text{org})$ o dímero com 2 moléculas de solvatação por átomo de Co(II) extraído.

Nesta comunicação descreve-se o estudo do efeito da temperatura sobre a extração de Co(II) $1,06 \cdot 10^{-3}$ mol/L, em força iônica $0,5 \text{ mol/L}$, pelo ácido láurico (ácido n-dodecanóico) $0,53 \text{ mol/L}$ dissolvido em tolueno, no intervalo de temperaturas de 293-323K, em função do pH da fase aquosa.

O ácido láurico utilizado (reagente técnico de pureza de 98% da AGF-Ácidos Graxos Fracionados Ltda.) apresentou uma massa molar média de $201,02 \text{ g/mol}$; sua solução foi preparada em tolueno e padronizada com KOH alcoólico.

A solução aquosa de Co(II) foi preparada a partir de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a. da Merck), sua força iônica ajustada para $0,5 \text{ mol/L}$ com NaNO_3 (p.a., Merck) e padronizada com solução do sal dissódico de EDTA (p.a., Merck) em pH igual a 10 (tampão amônio-cloreto de amônio) utilizando-se murexida como indicador³.

Todos os demais reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico.

As extrações de Co(II) pelo ácido láurico em tolueno foram realizadas pela agitação, durante 30 minutos, de 15 mL da solução aquosa deste cátion metálico com igual volume do ácido graxo em tolueno. Estas extrações foram realizadas em uma cela de vidro com camisa conectada a um banho termostático (Veb ML W Prufferate-Werb Medingen Sitz Freital, modelo U2 C) e este por sua vez ligado a um banho com circulação de água fria (Neslab Instruments, modelo Coolflow-33). Após este tempo, separou-se as duas fases em um funil de separação, mediu-se o pH da fase aquosa e a concentração de cobalto(II) não extraído desta fase foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica no comprimento de onda igual a $240,7 \text{ nm}$ (Perkin-Elmer, modelo 305). Subtraindo-se este valor de concentração do valor da concentração inicial de Co(II), encontrou-se o valor da concentração de Co(II) extraído na fase orgânica e então o valor de D (razão de distribuição) foi calculado.

A Figura 1 mostra o comportamento de $\log D$ em função do pH da solução aquosa (região linear) para a extração de Co(II) $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ por ácido láurico $0,53 \text{ mol/L}$ nas temperaturas de 293,303,313 e 323K. Pode-se observar que em valores de pH maiores do que 6,8, a percentagem de extração obtida foi maior ou igual a 99% (extração em um ciclo), para as quatro temperaturas estudadas.

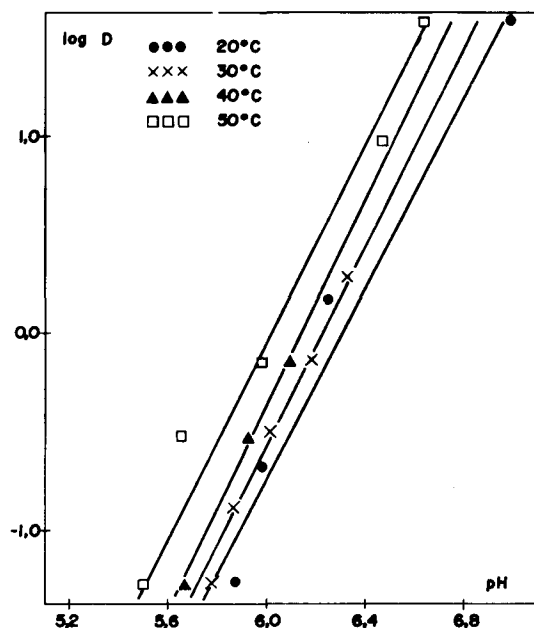


FIG. 1 - VARIACÃO DE $\log D$ COM O pH , PARA A EXTRAÇÃO DE $Co(II)$ $1,06 \cdot 10^{-3} M$ PELO ÁCIDO LÁURICO $0,53 M$ EM TOLUENO, EM VÁRIAS TEMPERATURAS.

Utilizando-se os valores de $pH_{0,5}$ (pH onde a extração é igual a 50%) obtidos da Figura 1 e usando-se os valores de m e de n anteriormente determinados¹, determinaram-se os valores de K_{ext} (constante condicional de equilíbrio de extração) para cada temperatura estudada pela seguinte equação^{2,4}:

$pH_{0,5} = -1/n \cdot \log K_{ext} - m/2n \cdot \log (H_2R_2)_0$, onde m representa o número total de moléculas de ácido carboxílico envolvidas no processo e n a carga da espécie extraída para a fase orgânica.

A Tabela 1 reúne os valores destas constantes de equilíbrios encontradas nas temperaturas supracitadas.

Tabela 1 - Variação da constante condicional de extração de $Co(II)$ por ácido láurico com a temperatura absoluta.

T/K	$-1/T(10^{-3}K^{-1})$	$K_{ext}^*/10^{-12}$	$-\ln K_{ext}$
293	3,41	$3,42 \pm 0,17$	26,40
303	3,30	$5,03 \pm 0,25$	26,02
313	3,20	$7,40 \pm 0,37$	25,63
323	3,09	$12,54 \pm 0,63$	25,10

*o erro estimado é de $\pm 5\%$.

Usando-se a equação de Van't Hoff e as equações Termodinâmicas que relacionam a energia livre de extração com o logaritmo natural de K_{ext} e àquelas que relacionam os parâmetros $\Delta H_{ext}^{0'}$, $\Delta G_{ext}^{0'}$ e $\Delta S_{ext}^{0'}$ de forma semelhante aos trabalhos anteriores^{4,5}, determinaram-se os respectivos valores destes parâmetros.

A Figura 2 mostra de como varia o $\ln K_{ext}$ com o inverso da temperatura absoluta para a extração de $Co(II)$ pelo ácido láurico. A partir do coeficiente angular obtido desta curva, encontrou-se o valor de $\Delta H_{ext}^{0'}$ como sendo $33,24 KJ/mol$. Este valor positivo de $\Delta H_{ext}^{0'}$ mostra que o processo de extração é endotérmico, implicando que um aumento de temperatura favorecerá o grau de extração deste cátion metálico.

MUKAI, SHIBATA & NISHIMURA⁶ estudaram a extração deste cátion metálico pelo ácido Versático 911 (mistura de ácidos carboxílicos terciários de cadeia com 9 a 11 átomos de carbono) em benzeno, no intervalo de temperatura de 283-333K e obtiveram um valor de entalpia igual a $79,1 KJ/mol$.

O valor obtido no presente trabalho confirma a endotermicidade deste processo de extração.

Através das mesmas equações Termodinâmicas utilizadas em trabalhos anteriores^{4,5}, calcularam-se os valores de $\Delta G_{ext}^{0'}$ e $\Delta S_{ext}^{0'}$, obtendo-se $64,94 KJ \cdot mol^{-1}$ e $-0,106 KJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, respectivamente. Estes valores encontrados são concordantes com aqueles obtidos para o $Ni(II)$ ⁵ e indicam a formação de dímero na fase orgânica, corroborando com o esquema geral de extração proposto mostrado inicialmente.

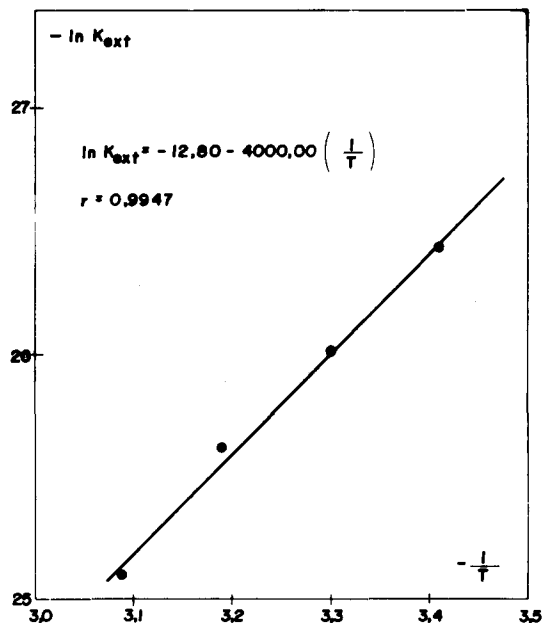


FIG. 2 - VARIACÃO DO $\ln K_{ext}$ COM O INVERSO DA TEMPERATURA PARA A EXTRAÇÃO DE $Co(II)$ PELO ÁCIDO LÁURICO: ENTPALPIA DE EXTRAÇÃO.

Agradecimentos - Agradecemos o apoio financeiro do CNPq (processos n^{os} 40.0156/81 e 40.1349/83) e a bolsa de iniciação científica do CNPq concedida a bolsista (processo n^o 13.4514-85/QU).

Referências Bibliográficas

1. O. Fatibello Filho e E.F.A. Neves, *Química Nova*, (1985), **8**, 358.
2. O. Fatibello Filho, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1985.
3. H.A. Flaschka, *EDTA Titration-An Introduction of Theory and Practice*, vol. 2, Pergamon Press, London, 1964, p. 88.
4. O. Fatibello Filho, J.C. Trofino and E.F.A. Neves, *Anal. Lett.*, (1986), **19(A18)**, p. 1705-1712.
5. O. Fatibello Filho, M.S. Castilho e E.F.A. Neves, *Química Nova*, (1986), **9**, p. 181-2.
6. S. Mukai, J. Shibata & S. Nishimura, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 39(9), 976 (1975); Apud C.A., **84**, 7877j (1976).