

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

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).

Recebido em 15/05/84

**Abstract** - The extraction of nickel(II) from solutions of constant ionic strength by ricinoleic acid (HR) has been studied as a function of solution pH, metal and HR concentrations. The extracted species in toluene solution was identified as  $(NiR_2 \cdot 2HR)_2$ . The extractions generally follow the pattern of liquid cation exchange.

A extração de cátions metálicos pelos ácidos carboxílicos tem encontrado várias aplicações industriais<sup>1-9</sup>. Há diversos estudos de extração de Ni(II) com ácidos naftênicos  $(\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}) > CH-(CH_2)_n COOH$ <sup>6,9,11</sup>, "versático 911" (mistura de ácidos carboxílicos terciários de cadeia com 9-11 carbonos,  $R_3-\begin{matrix} R_1 \\ | \\ C \\ | \\ R_2 \end{matrix}-COOH$ )<sup>6-10</sup>, ácidos monocarboxílicos de cadeia longa<sup>6</sup> e misturas de ácidos graxos monocarboxílicos saturados com composições diversas<sup>4-6</sup>. Por outro lado, há poucos trabalhos na literatura relatando o uso de ácidos graxos insaturados<sup>12-14</sup>.

Esta comunicação apresenta os resultados do estudo do equilíbrio da extração de Ni(II) com ácido ricinoleico (ác.12-hidroxi-9-octadecênico), realizado a fim de identificar a espécie extraída permitindo uma comparação entre esta classe de extratores ácidos e os ácidos alquilfosfóricos e os ácidos sulfônicos aromáticos.

O ácido ricinoleico (técnico) usado apresentou um peso molecular médio de 283,4g/mol. Suas soluções em tolueno foram preparadas por pesagens da massa requerida e padronizadas por titulação com KOH padrão utilizando-se como indicador fenolftaleína a 1%. As soluções aquosas de níquel foram preparadas a partir do  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Merck) e suas forças iônicas ajustadas para 1,0 molar com  $NaNO_3$  e posteriormente padronizadas com uma solução padrão de EDTA. Como a concentração dos íons Ni(II) são bem menores que a concentração iônica total da solução, a força iônica pode ser considerada inalterada durante os estudos realizados.

Os estudos de equilíbrio foram realizados da seguinte maneira. A solução aquosa de níquel (10 ml)

foi pipetada e transferida a uma cela com termostatização e algumas gotas de solução de NaOH 1,0M eram adicionadas. Um volume igual da solução de ácido ricinoleico em tolueno era adicionado e as duas fases eram agitadas durante 30 minutos a  $25,0 \pm 0,2^\circ C$ . Após este tempo, as duas fases eram separadas, e o pH<sup>15</sup> da fase aquosa era medido e a concentração de Ni(II) não extraído, determinada por espectrofotometria de absorção atômica, encontrando-se desta forma a distribuição do metal entre as duas fases. Pela variação da quantidade de base adicionada inicialmente, foi possível estudar a extração em função do pH.

Para assegurar que, durante os testes de extração, a concentração do ácido ricinoleico pudesse ser considerada constante, tomou-se o cuidado para que a variação de sua concentração não fosse maior que 10% da concentração total, sendo que na maioria dos casos esta variação foi bem menor que este valor.

Para o tratamento dos resultados da extração a equação dada por Marcus e Marinsky<sup>16</sup> foi utilizada.

As curvas do gráfico da Fig. 1 mostram a linearidade entre o log D (onde D é a razão de distribuição do Ni(II) entre as duas fases) e o pH para o Ni(II)  $10^{-3} M$  em diferentes concentrações do ácido ricinoleico (0,1; 0,3; 0,6; 1,0 e 1,5M). Os valores dos coeficientes angulares iguais a 2 (ou próximos deste valor) indicam a relação de dois prótons por átomo metálico e o consumo de duas moléculas do ácido para neutralizar a carga de cada íon metálico. Os valores de  $pH_{0,5}$  (pH onde a extração é igual a 50%) foram obtidos dos gráficos de log D versus pH. Estes valores de  $pH_{0,5}$  quando lançados em gráficos em função do  $\log(\text{ácido})_0$  apresentaram uma variação linear com inclinação igual a  $-1,060.0$  fator  $-\frac{m}{2n}$  forneceu o valor de m igual a 4,24. Isto demonstra que o complexo de níquel tem 2 moléculas de solvatação por átomo do metal extraído.

Os gráficos de log D versus pH em diferentes concentrações do íon metálico ( $10^{-3}$ ,  $9,71 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,42 \cdot 10^{-2}$ ,  $2,41 \cdot 10^{-2}$  e  $4,82 \cdot 10^{-2} M$ ), revelaram que a extração do Ni(II) depende de sua concentração na solução aquosa (Fig. 2). O gráfico de  $pH_{0,5}$  versus  $\log(Ni)_0$  deverá apresentar, então, um valor do coeficiente angular diferente de zero. O valor de x da equação.

$$\left( \frac{\partial pH_{0,5}}{\partial \log [Ni]_0} \right)_{(H_2R_2)_0, x} = - \frac{(x-1)}{nx}$$

apresentará um valor inteiro maior que a unidade, implicando em uma associação molecular da espécie extraída na fase orgânica (x=2 (dímero), x=3 (trímero), etc...).

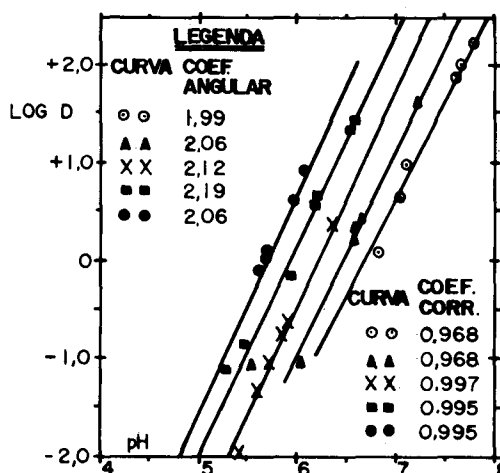


FIG. 1- EXTRAÇÃO DE NI (II) PELO ÁCIDO RICINOLEICO EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES (OO: 0,1; AA: 0,3; XX: 0,6; ■■: 1,0; ●●: 1,5 M) : EFEITO DO pH NO COEF. DE DISTRIBUIÇÃO

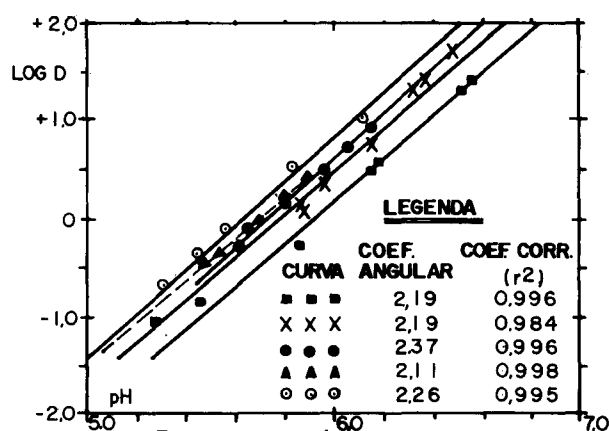
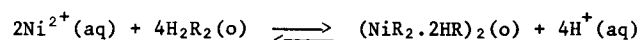


FIG. 2- EXTRAÇÃO DO NI (II) PELO ÁCIDO RICINOLEICO 1,0 M. EFEITO DO pH NO COEF. DISTRIBUIÇÃO EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE NI (II) (■: 1,0 · 10<sup>-3</sup>; XX: 9,7 · 10<sup>-3</sup>; ●: 1,42 · 10<sup>-2</sup>; ▲: 2,41 · 10<sup>-2</sup>; ○: 4,82 · 10<sup>-2</sup> M)

Os valores de  $pH_{0,5}$  obtidos das curvas da Fig. 2 foram lançados em gráfico em função do  $\log(Ni)_0$ , obtendo-se um valor do coeficiente angular igual a  $-0,22$ , e resolvendo-se o termo  $\frac{-(x-1)}{nx}$ , encontrou-se o valor de  $x$  igual a  $1,79$  (próximo de  $2,0$ ). Isto indica que as espécies foram extraídas na forma dimérica.

Baseando-se nos resultados obtidos, propõe-se o seguinte mecanismo de extração:



onde  $H_2R_2(o)$  representa a forma dimérica<sup>9</sup> do ácido ricinoleico em tolueno e a espécie  $(NiR_2 \cdot 2HR)_2(o)$  representa o dímero na fase orgânica. O mecanismo aqui proposto segue o modelo geral de extração catiônica líquida que é seguido por outros ácidos, tais como os alquilfosfóricos e os ácidos sulfônicos.

FLETCHER & FLETT<sup>11</sup> e TANAKA et al<sup>17</sup> estudando a extração do Ni(II) com ácido naftênico e ácido cáprico em benzeno, respectivamente, também obtiveram uma espécie similar àquela proposta por este trabalho.

Atualmente, estamos investigando o equilíbrio de extração do Co(II) com o mesmo ácido graxo com o objetivo de se conseguir a separação deste cátion metálico do Ni(II).

**Agradecimentos.** Agradecemos o apoio financeiro do CNPq (Processo nº 40.1349/83) para a realização deste trabalho.

#### Referências Bibliográficas

- P.W. West, T.G. Lyons e J.K. Carlton, *Analyt. Chim. Acta*, **6**, 400 (1952).
- A.K. Sandaram e S. Banerjee, *Analyt. Chim. Acta*, **8**, 526 (1953).
- S. Banerjee, A.K. Sandaram e H.D. Sharma, *Analyt. Chim. Acta*, **10**, 256 (1954).
- L.M. Gindin, P.I. Bobikov, E.F. Kouba e A.V. Bugaeva, *Russ. Journ. Inorg. Chem.*, **5**, 1146 (1960).
- L.M. Gindin, P.I. Bobikov, E.F. Kouba e A.V. Bugaeva, *Russ. Journal Inorg. Chem.*, **6**, 1412 (1961).
- F. Miller, *Talanta*, **21**, 685 (1974).
- U.S. Ray e S.C. Modak, *Indian J. Chem.*, **20A**, 933 (1981).
- J.M. Singh, S.K. Gogia e S.N. Tandon, *Indian J. Chem.*, **21A**, 333 (1982).
- A.W. Fletcher e J.C. Wilson, *Bull. Inst. Mining Met.*, **652**, 355 (1961).
- A.W. Ashbrook, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3243 (1972).
- A.W. Fletcher e D.S. Flett, *J. Appl. Chem.*, **14**, 250 (1964).
- N.M. Rice, *Hydrometallurgy*, **3**, 111 (1978).
- D. Khadzhev e G. Kyuchukov, *Izv. Khim.*, **14**, 192 (1981).
- G. Tels, patente alemã, 2.810.281 (1978), C. A.88: P 201.042b (1978).
- Calibrou-se o pHmetro com tampões de McIlvaine nos valores de pH igual a 2,4 e 8 a força iônica 1,0 molar a 25°C.
- 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, 22.
- M. Tanaka, N. Nakasuka e S. Sasane, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2591 (1969).