

Orlando Fatibello Filho (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 F.A. Neves (Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 20.780, CEP 01.498, São Paulo, S.P., Brasil).

Abstract - The distribution of Cu(II) between an aqueous phase and a toluene phase containing dehydrated fatty acids found in distilled castor oil (AGDOMD) has been studied. Using the slope technique the conditional equilibrium constant of extraction was determined and the main species present in the organic phase was identified.

Dando continuidade aos estudos sistemáticos de extração por solventes de cátions metálicos pelos ácidos graxos¹⁻², estudou-se neste trabalho o equilíbrio de extração de Cu(II), em força iônica 1,0 mol/dm³ (NaNO₃), por AGDOMD (ácido graxo desidratado de óleo de mamona destilado) em tolueno, a 25°C, em função do pH da solução e das concentrações do metal e do ácido orgânico.

O AGDOMD usado (reagente técnico, Ceralit S/A Indústria e Comércio) apresentou uma massa molar média de 283,4 g/mol; suas soluções foram preparadas em tolueno e padronizadas com KOH alcoólico. A Tabela 1, apresenta a composição média dos ácidos graxos presentes em AGDOMD, obtida pelo método cromatográfico recomendado pela American Oil Chemist's Society³.

Tabela 1. Composição do ácido graxo desidratado de óleo de mamona destilado (AGDOMD).

ácido graxo	percentagem em massa
ácido palmítico	1,5
ácido esteárico	2,0
ácido oléico	4,0
ácido linoléico	92,4

As soluções aquosas de Cu(II) foram preparadas a partir de Cu(NO₃)₂.3H₂O (p.a., Mallinckrodt), suas forças iônicas ajustadas para 1,0 mol/dm³ com NaNO₃

(p.a., Merck) e padronizadas com solução de EDTA (p.a., Merck) em pH igual a 5 (Tampão acetato) utilizando-se PAN (1-(2-piridiazol)-2-naftol)⁴ como indicador.

A extração deste cátion metálico por AGDOMD, bem como o tratamento dos dados obtidos, foi realizada de forma análoga aos trabalhos anteriores^{1-2,5}; a espécie catiônica não extraída na fase aquosa foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica em 324,8 nm (Perkin-Elmer, modelo 305).

A Figura 1 mostra o comportamento do logaritmo da razão de distribuição (D) em função do pH da solução para Cu(II) 9,99.10⁻⁴ mol/dm³ por AGDOMD em várias concentrações analíticas iniciais. Os valores dos coeficientes angulares obtidos, sugerem que há uma relação de dois prótons do ácido por íon metálico extraído na fase orgânica. Em outras palavras, há o consumo de duas moléculas do ácido graxo para neutralizar a carga de cada íon metálico.

Os valores de pH de meia extração (pH_{0,5}), obtidos das curvas apresentadas na Figura 1 no valor de log D igual a zero, quando lançados em gráficos em função de log (AGDOMD)₂ inic., apresentaram uma variação linear com coeficiente angular igual a -0,646, como mostra a Figura 2. Para este valor, determinou-se m igual a 2,6, o que indica que a espécie extraída pre-

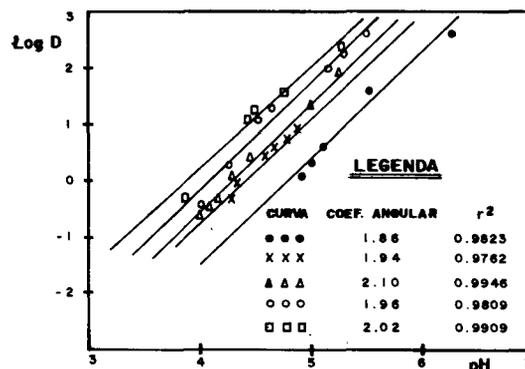


FIG. 1 - EXTRAÇÃO DE Cu(II) 9,99 · 10⁻⁴ M POR AGDOMD EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES (●●●: 0,1; XXX: 0,3; △△△: 0,6; ○○○: 1,0 M e □□□: 1,5 M); EFEITO DO pH NO COEF. DE DISTRIBUIÇÃO

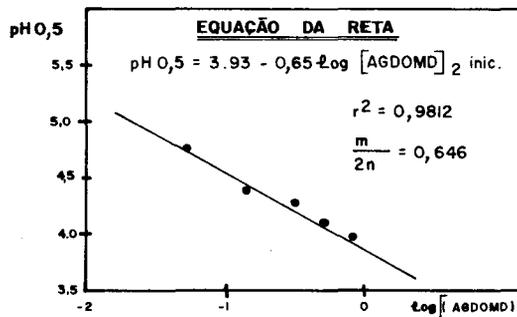


FIG. 2 - VARIAÇÃO DE pH_{0,5} COM O LOGARITMO DA CONCENTRAÇÃO DO DÍMERO DO ÁCIDO GRAXO PARA A EXTRAÇÃO DE Cu(II) 9,99 · 10⁻⁴ M, I = 1,0 M, POR AGDOMD

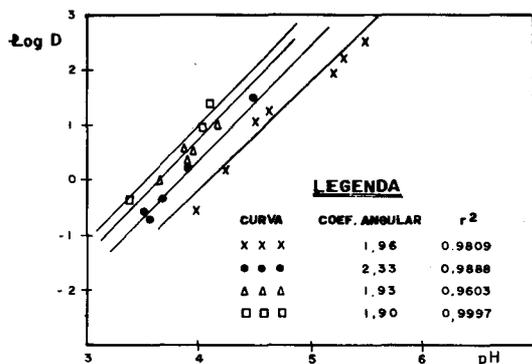


FIG. 3 - EXTRAÇÃO DE Cu(II) (XXX : $9,99 \cdot 10^{-4}$; ••• : $1,53 \cdot 10^{-2}$; ΔΔΔ : $2,58 \cdot 10^{-2}$ e □□□ : $5,10 \cdot 10^{-2}$ M) POR AGDOMD 1,0 M : VARIÇÃO DO $\log D$ COM O pH.

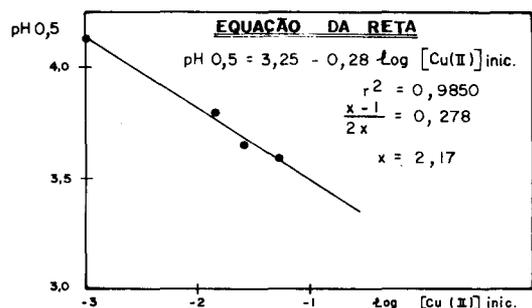


FIG. 4 - VARIÇÃO DE pH 0,5 COM O LOGARITMO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE Cu(II), PARA A EXTRAÇÃO DE Cu(II) POR AGDOMD 1,0, A 25°C

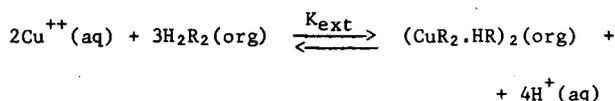
dominante possui uma molécula de solvatação por átomo do metal extraído na fase orgânica.

A Figura 3 mostra os gráficos de $\log D$ versus pH em diferentes concentrações do cátion metálico com o AGDOMD 1,0 mol/dm³, mostrando claramente que sua extração depende da sua concentração, implicando em uma associação molecular da espécie extraída na fase orgânica (tolueno).

Os valores de pH_{0,5} obtidos desta figura foram lançados em gráfico em função do logaritmo de $[\text{Cu(II)}]_{\text{inic.}}$ (Figura 4), obtendo-se um valor do coeficiente angular igual a -0,27; calculando-se o valor de x do termo $(x-1)/nx$, encontrou-se um valor igual a 2,17, o que indica que as espécies foram extraídas, preferencialmente, na forma dimérica.

A partir do valor do coeficiente linear do gráfico da Figura 2, obteve-se um valor para a constante

de equilíbrio condicional de extração (K_{ext}) igual a $1,4 \cdot 10^{-8}$, correspondente ao seguinte processo global de extração:



onde a presença da espécie dimerizada extraída em tolueno foi confirmada através de espectro obtido na região do visível (Espectrofotômetro de absorção molecular VARIAN TECHTRON, Cary 219), o qual apresentou um pico em 680 nm e um ombro em 376 nm, que segundo LEVER⁶ e GRADDON⁷ correspondem ao dímero binuclear proposto no esquema mostrado acima.

Agradecimentos. Agradece-se o apoio financeiro do CNPq (processos n^{os} 40.0156/81 e 40.1349/83) e ao Grupo de Química Analítica do IFQSC-USP pelo uso do espectrofotômetro de absorção atômica.

Referências Bibliográficas

- O. Fatibello Filho e E.F.A. Neves, Química Nova, **7**, 183 (1984).
- O. Fatibello Filho e E.F.A. Neves, Química Nova, **8**, 000 (1985).
- AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY, Official and Tentative Methods of analysis of AOCS, Illinois, USA, 1974.
- H.A. Flaschka, EDTA Titration-An Introduction of Theory and Practice, Vol. 2, Perg. Press, London, 1964, p. 85.
- O. Fatibello Filho, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1985.
- A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Pub., New York, 1968, p. 360-361.
- D.P. Graddon, Nature, **186**, 715 (1960).