

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE EXTRACTION OF Ni(II) BY LAURIC ACID—PART IV

Orlando Fatibello Filho, Mara Silvia Castilho
(Grupo de Química Analítica do Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, C.P. 676, CEP 13.560, São Carlos, SP, Brasil) e Eduardo F.A. Neves (Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 20.780, CEP 01.498, São Paulo, SP, Brasil).

Abstract - The effect of temperature on the extraction of Ni(II) by lauric acid has been studied in the temperature range 293-323 K. The temperature dependence of the conditional constant of extraction is given in the form:

$$\ln K_{\text{ext}} = -5.97 - 8596.69 \left(-\frac{1}{T}\right) \text{ with } \Delta H_{\text{ext}}^{01} \text{ equal to } 71.4 \text{ KJ/mol.K (endothermic process).}$$

Em comunicação e trabalho anterior^{1,2} estudou-se o mecanismo de extração de Ni(II), em força iônica 1,0 M (NaNO₃), pelo ácido ricinolêico dissolvido em tolueno, a 25°C, em função do pH da solução e das concentrações do metal e do ácido graxo. Por outro lado, constatou-se que o ácido ricinolêico possui o mesmo poder de extração que o ácido láurico na extração de diversos cátions metálicos³.

Na presente comunicação, apresenta-se os resultados obtidos do efeito da temperatura sobre a extração de Ni(II) 1,90 · 10⁻² M, em força iônica 1,0 M (NaNO₃), pelo ácido láurico 0,98 M dissolvido em tolueno, no intervalo de temperatura de 293-323 K, em função do pH de equilíbrio da fase aquosa.

As soluções de Ni(II) e do ácido graxo foram preparadas e padronizadas semelhantemente ao trabalho anterior². Todas as substâncias utilizadas no presente trabalho foram de pureza analítica.

Os estudos de extração foram realizados em uma célula de vidro, com camisa para circulação de água de um banho termostático (Veb MLW Prufgerate-Werk Medingen/Sitz Freital, modelo U2C) acoplado a um circulador de água fria (Neslab Instruments, modelo Coolflow-33).

A extração de Ni(II) pelo ácido láurico no intervalo de temperatura supracitado foi realizado de forma análoga aos trabalhos anteriores²⁻⁴; a concentração do cátion metálico não extraído na fase aquosa foi determinada por titulação complexiométrica com o sal dissódico do EDTA em pH igual a 10 (tampão amônio-cloreto de amônio) usando-se murexida (sal de amônio do ácido purpúrico) como indicador⁵.

Utilizou-se a equação de Van't Hoff⁶:

$$\frac{d \ln K_{\text{eq}}}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_{\text{ext}}^0}{R} \quad (1)$$

onde R é a constante dos gases. Esta equação relaciona a variação da constante de equilíbrio (K_{eq}) com a temperatura absoluta (T), e para um intervalo de temperatura moderado, o coeficiente angular da curva de ln K_{eq} versus 1/T fornece o valor de ΔH_{ext}⁰/R para este processo.

A Termodinâmica mostra que a constante de equilíbrio está relacionada com a temperatura e com a variação de energia livre padrão (ΔG_{ext}⁰) através da equação:

$$\ln K_{\text{ext}} = \frac{-\Delta G_{\text{ext}}^0}{RT} \quad (2)$$

O valor de ΔG_{ext}⁰ obtido a 25°C e o valor de ΔH_{ext}⁰ obtido graficamente (Figura 2) permitem calcular o valor de ΔS_{ext}⁰, a 25°C, através da equação (3):

$$\Delta G_{\text{ext}}^0 = \Delta H_{\text{ext}}^0 - T\Delta S_{\text{ext}}^0 \quad (3)$$

Como os valores de K_{ext} encontrados são grandes condicionais (aparentes), os parâmetros termodinâmicos apresentados nas equações (1), (2) e (3) são também grandezas aparentes e serão representadas por:

$$\Delta H_{\text{ext}}^{01}, \Delta G_{\text{ext}}^{01} \text{ e } \Delta S_{\text{ext}}^{01}.$$

A Figura 1 mostra, o comportamento do logaritmo da razão de distribuição em função do pH da solução para a extração de Ni(II) pelo ácido láurico nas temperaturas de 293, 303, 313 e 323 K.

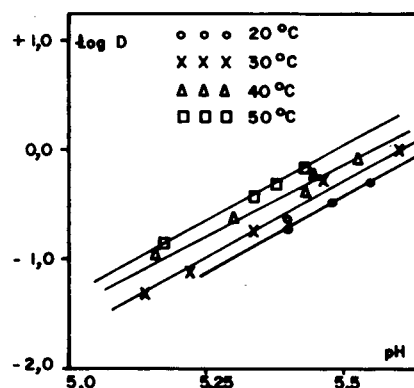


FIG. 1 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A EXTRAÇÃO DE Ni(II) PELO ÁCIDO LAÚRICO

A partir dos valores de pH_{0,5} (pH onde a extração é igual a 50%) obtidos desta Figura e dos valores de m e n, obtidos anteriormente¹, determinaram-se os respectivos valores de K_{ext} para cada temperatura estudada. A Tabela 1 mostra os valores destas constantes condicionais de equilíbrio encontradas.

Tabela 1 - Variação da constante condicional de equilíbrio de extração de Ni(II) pelo ácido láurico com a temperatura.

T/K	-1/T(10 ⁻³ .K)	K _{ext} */10 ⁻¹⁶
293	3,41	5,24±0,26
303	3,30	11,09±0,55
313	3,20	26,08±1,30
323	3,09	82,21±4,11

* erro estimado de 5%.

A Figura 2 mostra a variação de $\ln K_{ext}$ com o inverso da temperatura absoluta para a extração de Ni(II) pelo ácido láurico.

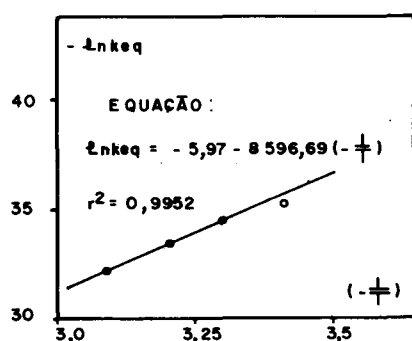


FIG. 2 - VARIAÇÃO LOGARÍTMICA DA CONSTANTE CONDICIONAL DE EQUILÍBRIO DE EXTRAÇÃO COM O INVERSO DA TEMPERATURA.

O valor do coeficiente angular obtido da curva, permitiu calcular o valor de ΔH_{ext}^{01} como sendo 71,4 KJ/mol.K. O valor positivo de ΔH_{ext}^{01} e/ou a família de curvas paralelas de $\log D$ versus pH (Figura 1) que são deslocadas para valores de pH menores (ou para valores de $\log D$ maiores) com o aumento de temperatura, mostra que o processo de extração é endotérmico. Consequentemente, um aumento de temperatura favorecerá o grau de extração deste cátion metálico.

MUKAI, SHIBATA & NISHIMURA⁷ estudaram a extração de Ni(II) pelo ácido Versático 911 (mistura de ácidos carboxílicos terciários de cadeia com 9-11 átomos de carbono) em benzeno, no mesmo intervalo de temperatura do presente estudo e obtiveram uma variação de entalpia igual a 60,62 KJ/mol.K. O valor encontrado neste trabalho é concordante com aquele obtido por

MUKAI et al⁶ e confirma a endotermicidade deste processo de extração.

Utilizando-se a equação (2) e o valor de K_{ext} a 298 K (obtido a partir da equação:

$\ln K_{ext} = -5,97 - 8596,69 (-1/T)$, calculou-se o valor de ΔG_{ext}^{01} que resultou em -86,27 KJ/mol. Substituindo-se este valor e o valor de ΔH_{ext}^{01} encontrado anteriormente na equação (3), obteve-se um valor de ΔS_{ext}^{01} de -0,05 J/mol.K.

O valor positivo de energia livre mostra a não espontaneidade da reação no sentido de formação dos produtos. Já, o valor negativo de entropia de extração indica uma maior organização (diminuição do grau de desordem) dos produtos em comparação a dos reagentes.

Estes resultados corroboram com o esquema geral de extração de Ni(II) pelo ácido ricinolêico, proposto anteriormente pelo nosso grupo¹⁻², uma vez que a espécie predominante extraída foi o dímero $(NiR_2.2HR)_2(O)$, onde HR representa o ácido ricinolêico usado.

Agradecimentos - Agradecemos o apoio financeiro do CNPq (processos n^{os} 40.0156/81 e 40.1349/83) e ao Dr. E. A. Dockal (USFCar) pelo uso do circulador de água fria.

Referências Bibliográficas

1. Uma comunicação preliminar deste trabalho foi apresentada no 6º Encontro Regional de Química, São Carlos, 21-23 de novembro de 1985 - p. 14.
2. O. Fatibello Filho e E.F.A. Neves, *Química Nova*, **7**, 183(1984).
3. O. Fatibello Filho, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1985.
4. O. Fatibello Filho e E.F.A. Neves, *Anal. Lett.*, **19(A6)**, 000(1985).
5. H.A. Flaschka, *EDTA Titration-An Introduction of Theory and Practice*, vol. 2, Perg. Press, London, 1964, p. 88.
6. G.N. Lewis & M. Randall, *Thermodynamics*, New York, McGraw-Hill, 1965, p. 173-174.
7. S. Mukai, J. Shibata & S. Nishimura, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, **39(9)**, 976(1975); Apud C.A., **84**, 7877j(1976).