

SELECTIVE EXTRACTION OF NICKEL AND COBALT WITH A TERTIARY FATTY AMINE
 - PART VI -
 THE EFFECT OF HYDROCHLORIC ACID AND ORGANIC SOLVENT

Marco A. C. Bumba, Orlando Fatibello - F², Edward R. Dockal, Milton D. Capelato e Eduardo F. de A. Neves

(Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, C.P. 676, CEP 13560, São Carlos, SP, Brasil)

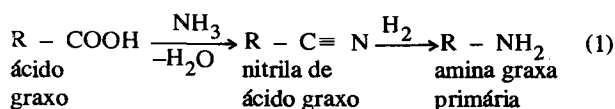
Recebido em 20/11/89

ABSTRACT

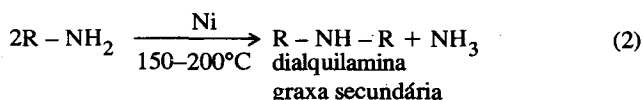
The separation of 1 mM Co(II) from Co(II) - Ni(II) solution by a tertiary fatty amine has been studied as a function of HCl concentration in the range 2 - 10M and organic solvent at 25°C. The best separation was found in 8 - 10M HCl and benzene with a separation coefficient ($\alpha_{Co/Ni}$) equal to 18400.

Em continuidade aos trabalhos desenvolvidos anteriormente pelo nosso grupo¹⁻⁸, estudou-se neste trabalho o efeito do ácido clorídrico no intervalo de concentração de 2 - 10M sobre a separação de Co(II) 1 mM de uma solução de Co(II) 1 mM - Ni(II) 1 mM pela amina graxa terciária de sebo (AGTS) 0,1M dissolvida em vários solventes (benzeno tolueno, xileno e querosene). A razão da escolha desses solventes deve-se ao fato deles apresentarem valores elevados de coeficientes de distribuição nos estudos de extração com aminas de alto peso molecular⁹.

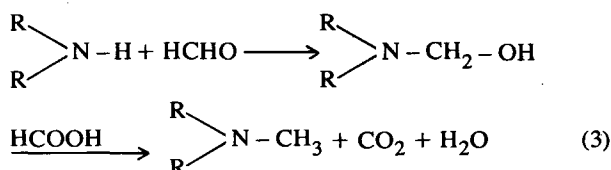
Essas aminas estão sendo fabricadas pelo parque industrial nacional desde 1985, em substituição às aminas importadas de alto custo, sendo muito utilizadas nas indústrias açucareira, farmacêutica, têxtil, de cosméticos, de defensivos agrícolas e outras. Sua síntese¹⁰ compreende inicialmente o tratamento do ácido graxo com amônia na presença de catalisador, formando nitrila correspondente, a qual sofre redução catalítica com hidrogênio gasoso (Equação 1):



Em seguida, a alquilamina primária sofre redução na presença de níquel de Raney em atmosfera de hidrogênio, formando a dialquilamina graxa secundária (Equação 2):



Finalmente, as aminas graxas terciárias podem ser obtidas por metilação com formaldeído e ácido fórmico (equação 3):



A amina graxa terciária de sebo (AGTS) (AKSO Chemie Brasil) utilizada possui fórmula estrutural $\text{CH}_3\text{NR}_1\text{R}_2$ com peso molecular igual a 525,0 g/mol, determinado por titulação potenciométrica com HCl padronizado em etanol. onde R_1 e R_2 são predominantemente os ânions palmitato (31,6% em massa) e estearato (62,5% em massa).

Cobalto e níquel possuem propriedades físicas e químicas muito semelhantes, sendo encontrados conjuntamente em diversos minérios. Desta forma, suas separações tanto por métodos físicos quanto químicos são tremendamente dificultadas, surgindo desta maneira grande interesse por este método de separação desses elementos por extração por solventes.

Sabe-se da literatura¹¹, que em altas concentrações de HCl (7 - 10M), o grau de complexão de Co(II) é muito maior do que ao de Ni(II). Sendo assim, separou-se quantitativamente a espécie CoCl_4^{2-} pela amina graxa terciária protonada para a fase orgânica, com formação de par iônico, permanecendo na fase aquosa o cátion Ni(II).

As soluções em meio clorídrico de Co(II) e Ni(II) foram preparadas a partir dos sais: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt), padronizadas com solução padrão de EDTA¹² e posterior adição de ácido clorídrico até obter as respectivas soluções de trabalho nas concentrações de 2 a 10M. A solução de AGTS foi preparada por pesagem da massa requerida e padronizada segundo método descrito anteriormente⁷.

Estudou-se a extração de cada cátion metálico conjuntamente nas concentrações iniciais de 1 mM cada um. Agitou-se durante 30 minutos em uma célula termostatizada (25°C), 10 ml de solução clorídrica desses cátions metálicos com igual volume de solução de amina graxa 0,1M dissolvido em um daqueles solventes orgânicos mencionados anteriormente. Após este tempo, separou-se as duas fases em um funil de separação e a concentração de cada espécie não extraída da fase aquosa foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica (Perkin-Elmer 305) nos respectivos comprimentos de onda: $\lambda_{\text{Co}} = 240,7 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{Ni}} = 232,0 \text{ nm}$.

A Tabela 1 mostra o efeito do solvente orgânico e da concentração inicial de ácido clorídrico na separação de Co(II) 1 mM e Ni(II) 1 mM pela AGTS 0,1M.

Os resultados mostrados na Tabela 1 permitem concluir que as melhores separações foram obtidas em benzeno e no intervalo de ácido clorídrico 8 - 10M. Estes valores altos de $\alpha_{\text{Co/Ni}}$ obtidos tanto em benzeno como tolueno, possibilitam separar estas duas espécies em apenas um ciclo de extração. Devido a alta toxicidade do benzeno, trabalha-se atualmente com tolueno com a finalidade de se conhecer o efeito de outros parâmetros sobre esta separação de Co(II) - Ni(II), tais como: concentrações destas espécies, concentração do extrator, da temperatura, e outros.

Os valores de coeficientes de separação determinados nesses solventes estão de acordo com aqueles encontrados na literatura¹³⁻¹⁶.

TABELA 1 – Separação de Co(II) 1 mM de Ni(II) 1 mM em função do solvente orgânico e da concentração de HCl pela AGTS 0,10M, a 25°C.

| Solvente | [HCl] | %E _{Co} | D _{Co} | %E _{Ni} | D _{Ni} | $\alpha_{Co/Ni}$ |
|-----------|-------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|
| Benzeno | 2 | 28,1 | 0,39 | 34,0 | 0,52 | 0,76 |
| | 4 | 28,1 | 0,39 | 34,0 | 0,52 | 0,76 |
| | 6 | 63,2 | 1,72 | 73,6 | 2,78 | 0,62 |
| | 8 | 99,5 | 184,19 | 1,0 | 0,01 | 18400 |
| | 10 | 99,5 | 184,19 | 1,0 | 0,01 | 18400 |
| Tolueno | 2 | 2,0 | 0,02 | 0,2 | ~ 0 | 10 |
| | 4 | 7,8 | 0,08 | 0,2 | ~ 0 | 42 |
| | 6 | 39,1 | 0,64 | 1,0 | 0,01 | 64 |
| | 8 | 92,0 | 11,43 | 1,0 | 0,01 | 1150 |
| | 10 | 97,8 | 44,45 | 1,0 | 0,01 | 4445 |
| Xileno | 2 | 31,8 | 0,47 | 1,0 | 0,01 | 47 |
| | 4 | 34,3 | 0,52 | 1,0 | 0,01 | 52 |
| | 6 | 39,0 | 0,64 | 1,0 | 0,01 | 64 |
| | 8 | 77,5 | 3,45 | 1,0 | 0,01 | 344 |
| | 10 | 90,2 | 9,19 | 1,0 | 0,01 | 920 |
| Querosene | 2 | 1,8 | 0,02 | 0,2 | ~ 0 | 9 |
| | 4 | 6 | 0,06 | 0,2 | ~ 0 | 31 |
| | 6 | 19,8 | 0,25 | 0,7 | 0,01 | 35 |
| | 8 | 24,7 | 0,33 | 1,0 | 0,01 | 33 |
| | 10 | 48,7 | 0,95 | 1,0 | 0,01 | 95 |

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro do CNPq e FAPESP para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Fatibello-Filho, O.; Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1985.
2. Fatibello-Filho, O.; Neves, E. F. A.; *Química Nova*, (1984) **7**, 183.
3. Fatibello-Filho, O.; Neves, E. F. A.; *Química Nova*, (1985) **8**, 358.
4. Fatibello-Filho, O.; Neves, E. F. A.; *Química Nova*, (1986) **9**, 111.
5. Fatibello-Filho, O.; Castilho, M. S.; Neves, E. F. A.; *Química Nova*, (1986) **9**, 181.
6. Fatibello-Filho, O.; Neves, E. F. A.; *Anal. Lett.*, (1986) **19** 565.
7. Fatibello-Filho, O.; Trofino, J. C.; Neves, E. F. A.; *Anal. Lett.*, (1986) **19**, 1705.
8. Fatibello-Filho, O.; Castilho, M. S.; Neves, E. F. A.; *Química Nova*, (1987) **10**, 248.
9. Lo, T. C.; Baird, M. H. I.; Hanson, C.; *Handbook of Solvent Extraction*, John Wiley & Sons, New York, 1983, p. 64-67.
10. Química e Derivados, "Aminas Graxas – Disputa Contra o Tempo", (1984) **212**, 22.
11. Cotton F. A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, vol. 3, John Wiley, N. York. p. 874.
12. Flaschka, H. A.; *EDTA Titration – An Introduction of to Theory and Practice*, vol. 2, Perg. Press, London, 1964. p. 49-55.
13. Sato, T. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1967) **29**, 547.
14. Good, M. L.; Bryan, S. E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1961) **20**, 140.
15. Sato, T.; *Anal. Chem. Acta*, (1969) **45**, 71.
16. Mahlman, H. A.; Leddicotte, G. W.; Moore, F. L.; *Anal. Chem.*, (1945) **26** 1939.