EXTRAÇÃO DE TUNGSTÊNIO UTILIZANDO MICROEMULSÃO

A.A Dantas Neto * T.N.de Castro Dantas ** A.C.S. Ramos *

Universidade Federal do Rio Grande do Norte**

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Campus Universitário - 59072-970 - Natal -RN

*** Professor DEQ ** Professora DQ *** Aluno PPGEQ**

ABSTRACT

In this work microemulsions are used for tungsten extraction. Experimental data for these systems are not available in the literature, so that this work presents new information for this process.

The parameters that may influence the region of microemulsion and Winsor phases have been studied.

The results showed that the best extraction is obtained with compositions in the Winsor II phase, rich in water. The volume ratio of these aqueous/microemulsion mixtures where the best extraction occurs is approximately 2:1.

RESUMO

Neste trabalho utilizou-se pela primeira vez microemulsões na extração de tungstênio.

Estudou-se alguns parâmetros que influenciam na região de micremulsão e nas outras fases de Winsor, com o objetivo de escolher as melhores condições de extração.

Os resultados obtidos mostram que as melhores extrações ocorrem nos pontos situados na parte rica em água da fase de Winsor II, para uma relação entre o volume das fases aquosa e microemulsão igual a 2:1, fornecendo um percentual de extração de 88,82%.

PALAVRAS - CHAVE: Microemulsão ; Extração ; Tungstênio ; Diagramas Pseudoternários ; Cloreto de dodecilamina.

1 - INTRODUÇÃO

Microemulsões são dispersões de gotículas líquidas microscópicas no seio de outro líquido, apresentam um aspecto homogêneo macroscopicamente,e são formadas por dois líquidos insolúveis e uma mistura ativa (tensoativo e/ou cotensoativo). Em geral, os líquidos imiscíveis são constituídos de uma fase aquosa (água ou solução aquosa de um eletrólito) e uma fase oleosa (composto orgânico). A simples mistura dessas substâncias em certas proporções pode resultar, sem nenhum fornecimento de energia, em uma solução monofásica (microheterogênea) e termodinamicamente estável. Nas microemulsões ricas em óleo, a água é solubilizada sob forma de pequenas gotículas envolvidas por uma membrana contendo moléculas de tensoativo e cotensoativo. As moléculas anfifílicas (tensoativos) são orientadas com a parte lipofílica voltada para o óleo e a parte hidrofílica voltada para a água. Nas microemulsões ricas em água temos uma estrutura semelhante com inversão de fase. Para teores intermediários temos uma estrutura dita bicontínua[1,2], na qual a água e o óleo são ao mesmo tempo fases contínuas, separadas por uma interface de tensoativo e cotensoativo muito móveis[3,4].

As microemulsões podem coexistir com outras fases, sejam aquosas e/ou orgânicas. Estes tipos de sistemas foram classificados por Winsor[5] como: sistema de Winsor I (microemulsão em equilíbrio com uma fase oleosa), Winsor II (microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa), Winsor III (microemulsão em equilíbrio com duas fases, aquosa e oleosa) e sistema de Winsor IV (microemulsão). Estes sistemas podem ser verificados em um diagrama de fases representado sob a forma de diagrama pseudoternário para microemulsões a quatro constituintes, onde a mistura anfifílica ocupa um dos vértices do diagrama. As zonas de Winsor são influenciadas mais especificamente por alguns parâmetros importantes na avaliação do resultado final da extração, como a salinidade da fase aquosa, quantidade de matéria ativa, razão cotensoativo/tensoativo, temperatura e natureza do cotensoativo.

Estudos anteriores[6,7] utilizaram as propriedades extratantes dos sais da dodecilamina, mais especificamente do cloreto de dodecilamina, na recuperação do tungstênio de uma fase aquosa por extração líquido-líquido. Ovejero Escudero [8] empregou microemulsões na pesquisa de cátions metálicos, tendo como objetivo a recuperação desses cátions numa fase aquosa de menor volume.

O emprego de microemulsões na extração é justificado pela grande dispersão dos dois meios de polaridades diferentes, existindo uma grande área interfacial, possibilitando um melhoramento cinético nas trocas entre as fases em contato.

Na extração por microemulsões, o soluto é adsorvido na interface água/óleo por interações elétrostáticas com a cabeça polar do tensoativo; o sistema então evolui de Winsor IV para Winsor II, onde ocorre a separação das fases. A água se encontra sob duas formas, na fase aquosa externa e dispersa na fase microemulsão. Posteriormente é feita a reextração mudando o pH do meio com a finalidade de recuperar o soluto numa nova fase aquosa.

2 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes Utilizados

- Tungstato de Sódio, P.A, - Dodecilamina, P.A.,
- Cloreto de Sódio, P.A. - Água Destilada,
- Cloreto de Dodecilamina ,- n-Butanol, P.A. ,
- 1-Octanol, P.A., - Querosene

2.2 - Diagrama de Fases

Os diagramas foram construídos partindo-se de várias proporções na base fase aquosa/fase oleosa (Figura 1) e titulando-se com as soluções de origem na região de microemulsão (P1,P2,P3). Nas transições WI→WIII e WIII→ WII o ponto de viragem é determinado deixando o sistema em repouso a cada gota da solução de origem adicionada, até que se possa verificar a formação ou desaparecimento de alguma fase. Nas transições WI→WIV e WII→ WIV, o ponto de viragem é bem determinado pelo aspecto translúcido e homogêneo que se sucede ao aspecto leitoso de uma emulsão sob agitação.

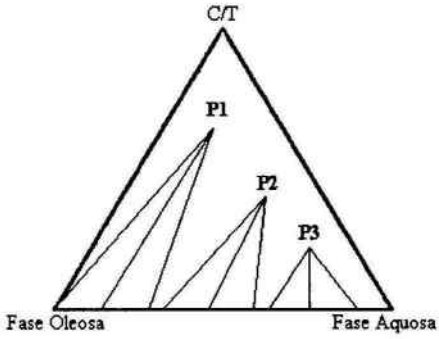

Figura 1 - Representação Gráfica de Pontos de Construção do Diagrama

Os pontos determinados são convertidos em frações mássicas e plotados com o auxílio de um editor gráfico. (Figura 2)

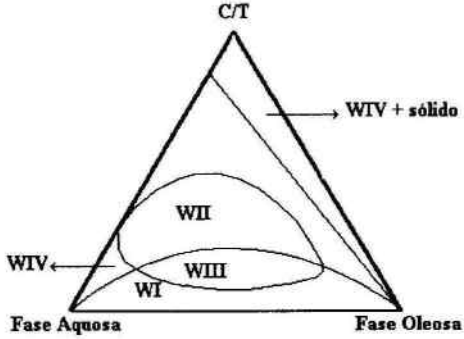

Figura 2 - Diagrama Genérico de Microemulsões

O vértice superior representa a mistura de moléculas anfifílicas (tensoativo+cotensoativo) a uma razão constante (C/T). O sólido representado no diagrama é o excesso de tensoativo que não se dissolve na fase aquosa. O equilíbrio das zonas de Winsor são mostrados a seguir na Figura 3.

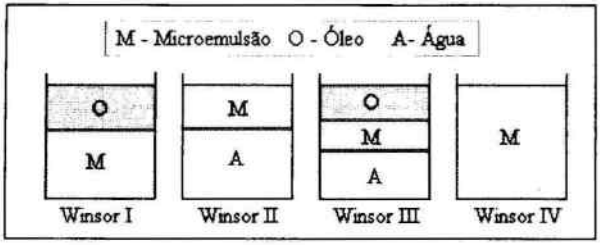

Figura 3- Zonas de Winsor

2.3 - Estudo de Alguns Parâmetros que Influenciam na Região de Microemulsão

Com o objetivo de verificar o comportamento das fases, foram realizados experimentos variando alguns parâmetros que influenciam as regiões de microemulsão e demais fases de Winsor, em particular a região de Winsor II. Os resultados são descritos sob forma de diagrama de fases variando: razão C/T (0,5; 1; 2), salinidade (0; 2%; 3%; 5%). O estudo da concentração de matéria ativa é apresentado conjuntamente com um estudo qualitativo da salinidade, e por fim alguns testes utilizando 1-octanol substituindo o n-butanol para o estudo da natureza do cotensoativo.

2.4 - Extração por Microemulsão

Partindo-se de alguns pontos pré-determinados na região de microemulsão (WIV) o sistema é deslocado através de um balanço de massa até a região de Winsor II, onde se promove a separação das fases (Figuras 4 e 5).

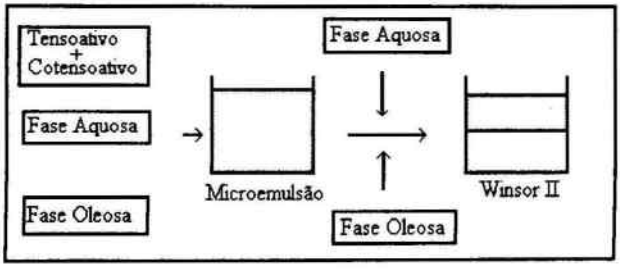

Figura 4 -Representação Esquemática da Extração por Microemulsões

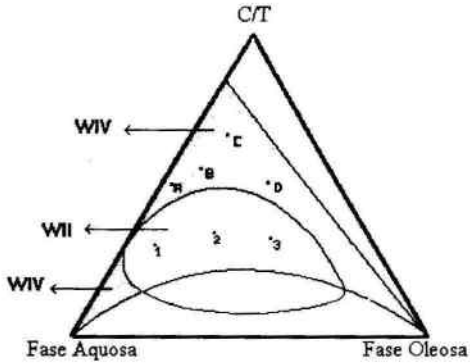

Figura 5 - Representação Esquemática das Composições para Extração

A metodologia utilizada parte de pontos situados em proporções distintas na região de microemulsão (A,B,C,D) em direção ao pontos situados na região de Winsor II (1,2,3...). É verificado então o percentual de extração em cada etapa (A1,A2,A3, B1,B2...) através da análise do teor de tungstênio na fase aquosa ou na fase microemulsão, conforme o caso, selecionado os maiores índices de extração.

2.5 - Método de Análise

A análise do teor de tungstênio foi realizada na fase aquosa do sistema de Winsor II.

- Método: Espectrometria de Absorção Atômica
- Equipamento: Espectro Absorção Atômica - 10 Plus (VARIAN)
- Faixa de trabalho: 10 a 800 ppm
- Comprimento de onda: 400.9 nm
- Chama: Acetileno-Óxido Nitroso, redutora.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Determinação e Análise dos Parâmetros

Os resultados apresentados a seguir representam a análise dos principais parâmetros que influenciam sobre a região de microemulsão. O objetivo é definir um sistema onde posteriormente se fará a extração por microemulsões. Apesar de trabalharmos com um sistema específico, variando basicamente a relação entre as quantidades de algumas substâncias, o comportamento apresentado nos diagramas pseudoternários apresenta propriedades semelhantes comparados com outros sistemas.

3.1.1 - Razão Cotensoativo/Tensoativo

Para razão C/T=1, a região de Winsor IV é sensivelmente maior que a razão C/T=2, o que indica que a maior proporção de tensoativo favorece a formação de microemulsões. Para razões $C/T \rightarrow 0$, nosso sistema seria formado exclusivamente por tensoativo, conduzindo a formação de emulsões bem estáveis. Para razões $C/T \rightarrow \infty$ a quantidade de cotensoativo é muito maior que a massa de tensoativo, nosso sistema se separa em duas fases, não obtendo-se a fase microemulsão. À medida que aumentamos um pouco a relação C/T , temos a formação de géis, até aproximadamente a razão C/T=0.7, esse último dado foi verificado na prática, porém sem nenhum estudo detalhado, uma vez que não consiste o objetivo da extração.

Razões menores que a unidade, para o nosso caso, se tornam inviáveis, uma vez que o custo do tensoativo é bem superior ao do cotensoativo. Razões maiores que a unidade representam uma menor concentração do agente extratante na fase microemulsão. Por esse motivo escolhemos a razão C/T=1 como ponto de partida nos sistemas utilizados.

3.1.2 - Estudo Qualitativo da Salinidade versus Concentração de Matéria Ativa

O gráfico representado pela Figura 6 mostra curvas aproximadas para o comportamento das fases de Winsor em função do aumento da salinidade e da concentração de matéria ativa. O experimento foi realizado para a razão C/T=1 e razão O/A=1, onde os

volumes das duas fases são aproximadamente iguais, implicando uma maior dificuldade na formação da microemulsão. O gráfico tem como objetivo inicial situar a zona entre 1% e 3% de NaCl como a região de trabalho ideal, pois, permite favorecer tanto a região de Winsor IV, quanto a região de Winsor II, implicando consequentemente favorecer também as demais zonas de Winsor. Para baixas salinidades (abaixo da faixa de trabalho), iremos favorecer a região de Winsor IV e para altas salinidades, o sistema favorecido é o do tipo Winsor II.

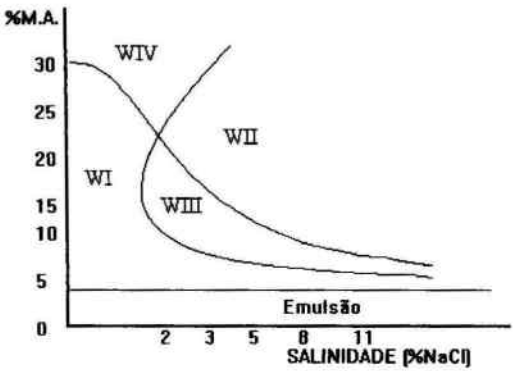

Figura 6 : Estudo Qualitativo: Salinidade x Concentração de Matéria Ativa

Na concentração de matéria ativa igual a zero, temos um sistema bifásico de água ou solução de um eletrólito e óleo, uma vez que as fases são imiscíveis. Para concentrações baixas, menores que 3% aproximadamente, temos a formação de emulsões, a partir das quais se formam as demais zonas de Winsor. O aumento da concentração de matéria ativa favorece o sistema de Winsor IV a baixas salinidades e Winsor II para altas salinidades.

3.1.3 - Influência da Salinidade

Através dos diagramas (Figura 7) podemos verificar de uma maneira quantitativa a influência da salinidade nas fases de Winsor, em especial na região de Winsor II. Para o nosso sistema adotaremos a salinidade de 2% para a etapa de extração, uma vez

que associa uma boa região de Winsor IV (ponto de partida) com uma boa região de Winsor II (zona de extração).

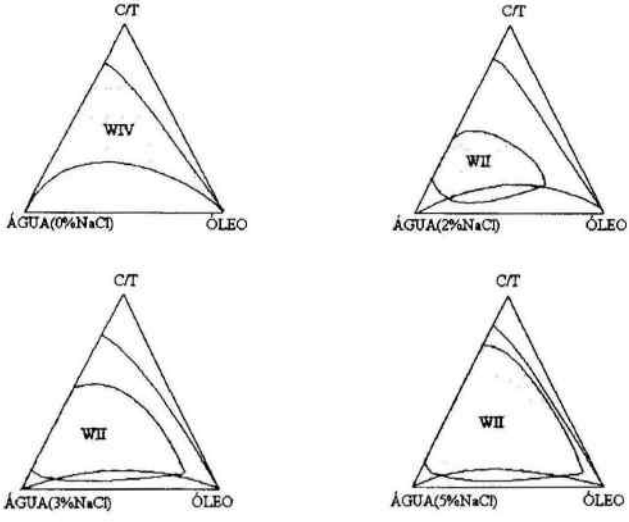

Figura 7: Estudo da Influência da Salinidade Sobre as Fases de Winsor.

3.1.4 -Influência da Natureza do Cotensoativo

O aumento do tamanho da cadeia do álcool é acompanhado por uma redução significativa da região de microemulsão[9]. O emprego do 1-octanol neste, como possível substituto do n-butanol, tem como referência trabalhos anteriores[10], onde um sistema utilizando este álcool forneceu bons resultados de extração de tungstênio. No nosso caso, a utilização do 1-octanol não foi favorável, pois, não foi possível obter sistemas microemulsionados dentro dos parâmetros especificados.

3.1.5 - Definição do Sistema

Os parâmetros para o sistema ficam assim defi. ›ara a etapa de extração:

- Razão C/T=1
- Salinidade: 2% em NaCl e 0.3% $Na_2WO_4 .2H_2O$
- Porcentagem de Matéria Ativa: 10% a 35%
- Cotensoativo: n-Butanol
- Temperatura: 30° C (ambiente)

3.2 - Extração por Microemulsão

O diagrama de microemulsões (Figura 8) ilustra os pontos utilizados como origem (A,B,C) e os pontos situados na zona de WII (a,b,c,d,e,f,g,h). Estes pontos foram escolhidos de maneira a fornecer diferentes composições de microemulsões e diferentes volumes de fases (Tabela I).

Talela I: Volume das Fases nos Pontos de Extração

Ponto	Volume da Microemulsão (ml)	Volume da Fase Aquosa (ml)
a	3	1
b	5	1
c	7	1
d	10	1
e	1.5	1
f	2	1
g	2	1
h	2	1

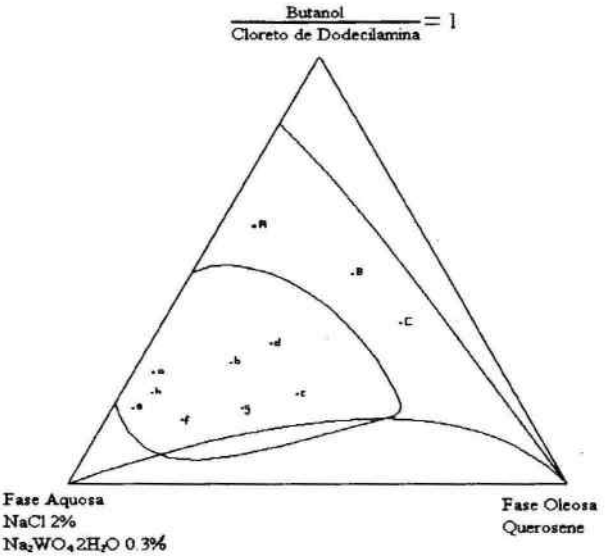

Figura 8: Diagrama pseudoternário representando os pontos utilizados na extração

Realizou-se a extração nos pontos **a** à **h** e determinou-se o teor de tungstênio na fase aquosa . A concentracão inicial de tungstênio na fase aquosa foi de 1672,22 ppm. Os resultados de extração são apresentados na Tabela II.

Tabela II : Resultados da Extração de Tungstênio nos pontos **a** à **h**

Pontos	Composição do Sistema (xa;xo;xc/t)	Percentual de Extração
a	(0,7;0,04;0,26)	89,08
b	(0,5;0,22;0,28)	92,64
c	(0,36;0,39;0,25)	87,03
d	(0,27;0,37;0,37)	82,50
e	(0,78;0,04;0,18)	85,68
f	(0,74;0,12;0,14)	86,84
g	(0,54;0,28;0,14)	87,13
h	(0,72;0,05;0,23)	88,82

* xa;xo;xc/t - frações mássicas dos componentes água,óleo,matéria ativa respectivamente

Podemos verificar que os pontos **e,f,g,h** situados na parte mais rica em água da região de Winsor II representam os melhores percentuais de extração, uma vez que a relação entre os volumes das fases são menores. Quanto maior o volume da fase aquosa e quanto maior a concentração de tungstênio na fase microemulsão,tanto melhor será a extração. Este fato pode ser observado no ponto "h" onde foi obtido o maior percentual de extração com a relação de volume das fases igual a 2, o que significa uma excelente recuperação do tungstênio na fase microemulsão.

4 - CONCLUSÕES

- Os parâmetros C/T, salinidade, natureza do cotensoativo e concentração de matéria ativa influenciam sobre as regiões de Winsor, de forma a causar o aumento, a diminuição, o surgimento e o desaparecerecimento de uma determinada fase.

- A salinidade da fase aquosa é o fator que determina a formação da região de Winsor II

- A salinidade referente ao Tungstato de Sódio deve estar associada à presença de cloreto de sódio.

- Pode-se concluir que o melhor resultado de extração ocorreu no ponto "h", onde a composição do sistema é :xa=0,72, xo= 0,05 e xc/t=0,23 , para uma relação entre os volumes das fases aquosa e microemulsão igual a 2:1. O percentual de extração neste ponto foi de 88.82%.

- Os resultados deste estudo mostraram-se bastante interessantes e sugere o prosseguimento com a modelagem do sistema e estudo da viabilidade econômica.

V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]- LINDMAN, B.; STIBS, P.; MOSELEY, M.E.; "Fourier transform NMR self-diffusion and microemulsion structure", J. Colloid Interface Sci., 83,(2), 569-582, 1981.

[2] - LINDMAN, B.; KAMENKA, N.; KATHOPOULIS,T.M.; BRUN,B.; NILSSON,P.;"Translational diffusion and solution structure of microemulsions", J. Phys.Chem., 84, 2485-2490, 1980.

[3] - TALMON, Y.; PRAGER,S.; "Statistical thermodynamics of phase equilibria in microemulsions", J. Chem. Phys., 69(7), 2984-2991, 1978.

[4] - TALMON, Y.; PRAGER,S., "The statitical thermodynamics of microemulsions. II. The interfacial region", J. Chem. Phys., 76(3), 1535-1538, 1982.

[5] - WINSOR, P.A.; "Solvente Properties of Amphiphilic Compounds", Butterworths, London, 1954.

[6] - SOUZA, C.P.; "Tecnologia e Desenvolvimento de Produtos Regionais: Extração de tungstênio utilizando derivado do óleo de babaçu". Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal,1987.

[7] - ALMEIDA, P.M.; "Extração de tungstênio contido em rejeitos de scheelita lixiviados com EDTA utilizando agentes extratantes não convencionais", Dissertação de Mestrado, UFRN-PPGEQ, Natal, 1993.

[8] - OVEJERO ESCUDERO, F.J.; "Extraction de cations metalliques avec des microemulsions; Diagrammes de phases, modélisation des equilibres, simulation des procédé, INP, Toulouse, France, 1987.

[9] - ROBINSON, B.H.; "Microemulsions - Properties and Novel Chemistry" Chemistry in Britain, 1990.

[10] - AVELINO,S.; "Estudo de um processo contínuo de extração de tungstênio: utilizando o Extrator Morris", Dissertação de Mestrado, UFRN-PPGEQ, Natal,1991.