

Diogo Vieites Amoedo

Recuperação de metais pesados de efluentes industriais por resinas de permuta iónica impregnadas com líquidos iónicos

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química

Coimbra, Fevereiro 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Diogo Vieites Amoedo

Recuperação de metais pesados de efluentes industriais por resinas de permuta iónica impregnadas com líquidos iónicos

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, orientada pelo Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira, e pela Doutora Isabel Maria Almeida Fonseca, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Doutor Licínio Ferreira

Doutora Isabel Fonseca

Instituição:

Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Coimbra, Fevereiro 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Agradecimentos

Após a realização deste trabalho gostaria de registrar o meu agradecimento a todas as pessoas que de uma forma ou de outra ajudaram à sua realização.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus orientadores, o Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira e à Professora Doutora Isabel Maria Almeida Fonseca, por toda a disponibilidade demonstrada e que de uma forma incansável prestaram as suas orientações. Deixar também o meu agradecimento por todo o conhecimento que me transmitiram.

Agradeço também aos meus colegas de laboratório, que nos momentos mais complicados sempre me apoiaram e ajudaram e agradecer também por toda a ajuda no desenvolvimento do trabalho laboratorial.

Um agradecimento especial a toda a minha família, pelo apoio incondicional, carinho e esforços realizados em toda a minha vida, para que eu pudesse usufruir das melhores condições possíveis. Agradecer ao meu pai por todos os valores que me transmitiu, e sei que ficaria orgulhoso por me ver a ultrapassar esta etapa da minha vida. À minha mãe agradecer por toda a paciência, compreensão e por toda a ajuda dada nos momentos mais difíceis. Ao meu irmão um obrigado muito especial, por toda a ajuda dada durante a minha vida, e também pela ajuda incansável durante a realização desta dissertação.

Gostaria também de agradecer à Manuela Oliveira por todo o apoio dado, o carinho demonstrado, e pela extrema paciência nos momentos mais difíceis. Um muito obrigado também pela enorme ajuda durante a realização deste trabalho.

Agradecer também aos meus amigos por todos os bons momentos que me fizeram passar e que me acompanharam durante esta etapa da minha vida.

Em geral, obrigada a todos, sem vocês não teria sido possível.

Resumo

Atualmente políticas ambientais cada vez mais restritivas obrigam ao desenvolvimento de sistemas de remoção de metais pesados cada vez mais eficientes. Os líquidos iônicos (ILs) são uma nova classe de solventes que oferecem oportunidades únicas como alternativas ambientalmente sustentáveis aos processos químicos tradicionais no tratamento de efluentes industriais.

O presente trabalho investiga a adsorção de íons de Cr (III) e Cd (II) usando a resina Amberlite XAD-7 impregnada com os líquidos iônicos (ILs) butilmetilimidazólio tetrafluoroborato (Bmim BF₄) e butilmetilimidazólio hexafluorofosfato (Bmim PF₆), bem como com a mistura dos ILs + agente extratante comercial Cyanex 272.

Foi estudada a influência de vários parâmetros operatórios (pH, quantidade de resina, concentração inicial dos metais, tempo de contato e temperatura) que influenciam a capacidade de adsorção da resina XAD-4 com o IL e a resina XAD-4 com IL+ Cyanex 272, na remoção de íons de crômio e cádmio em soluções aquosas. A impregnação dos ILs e do Cyanex na resina Amberlite XAD-4 foi confirmada qualitativamente pelas técnicas de FTIR e microscopia eletrônica de varrimento (SEM).

No estudo da resina impregnada com IL Bmim BF₄ +Cyanex 272 verificou-se ser a mais eficiente na extração de crômio, a pH 5. Na extração de cádmio foi estudado principalmente o IL Bmim BF₄, pois apresenta melhores eficiências de extração que o IL Bmim PF₆. Os resultados mostraram que o equilíbrio de adsorção no sistemas Cd (II)/Amberlite XAD-4 Bmim BF₄ foi atingido entre 40 e 60 min. O modelo cinético de pseudo segunda ordem é o que descreve melhor a cinética de adsorção.

As isotérmicas de adsorção de Langmuir mostram que a capacidade máxima de adsorção para o sistema Cr (III)/Amberlite XAD-4 Bmim BF₄ + Cyanex foi de 8.8 mg/g a 50°C; para o sistema Cd (II)/Amberlite XAD-4 Bmim BF₄ foi de 28.3 mg/g a 25°C; e para o sistema Cd (II)/Amberlite XAD-4 Bmim BF₄ + Cyanex foi de 44 mg/g a 25°C. Estudos termodinâmicos permitiram concluir que a adsorção de crômio pela resina impregnada é de natureza endotérmica, já a adsorção de cádmio é de natureza exotérmica.

Palavras-chave: Crômio trivalente; Cádmio; Líquidos iônicos de imidazólio; Amberlite XAD-4; Cyanex 272.

Abstract

Currently increasingly restrictive environmental policies require the development of more effective systems for the removal of heavy metals from aqueous solutions. Ionic liquids (ILs) are a new class of solvents that offers unique opportunities as environmentally friendly alternatives to traditional chemical processes in the treatment of industrial effluents. The present study investigates the adsorption of Cr (III) and Cd (II) ions into a synthetic resin (Amberlite XAD-7) impregnated with a butyl-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid (bmim BF₄) or a butyl methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid (bmim PF₆), as well with the mixture of commercial IL's and extractant agent (Cyanex 272).

The influence of various operating parameters (pH, amount of resin, initial concentrations of the metals, contact time and temperature) on the adsorption capacity of XAD-4 resin IL and XAD-4 resin IL + Cyanex 272 towards to removal of chromium and cadmium ions from aqueous solutions was investigated. The impregnation of ILs and Cyanex on Amberlite XAD-4 resin was confirmed qualitatively by FTIR and scanning electron microscope (SEM) techniques.

In the study concerning to resin impregnated with IL Bmim + BF₄ with Cyanex 272, it was found to be the most effective in chromium extraction at pH 5. The cadmium extraction was studied mostly with IL bmim BF₄, since it presents better extraction efficiencies than IL bmim PF₆. The results showed that the adsorption equilibrium for the system Cd (II) / Amberlite XAD-4 bmim BF₄ was reached between 40 and 60 min. Moreover, it was observed that the pseudo second order kinetic model is one that better describes the adsorption kinetics.

The Langmuir adsorption isotherm enabled to get maximum adsorption capacities corresponding to 8.8, 28.3 and 44 mg/g for the systems Cr (III)/Amberlite XAD-4 Bmim BF₄ + Cyanex (at 50 °C), Cd (II)/Amberlite XAD-4 Bmim BF₄ (at 25 °C) and Cd (II)/Amberlite XAD-4 Bmim BF₄ + Cyanex (at 25 °C).

Thermodynamic studies have concluded that the chromium adsorption with the impregnated resin is endothermic process, but the adsorption of cadmium presents an exothermic nature.

Keywords: Trivalent chromium; cadmium; imidazolium ionic liquid; Amberlite XAD-4; Cyanex 272.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract.....	iv
Índice	v
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	xi
Acrónimos	xiii
1. Introdução.....	1
2. Metais Pesados	3
2.1. Crómio.	3
2.2. Cádmio	7
3. Métodos de tratamento físico-químico de efluentes.....	11
3.1. Precipitação Química	11
3.2. Separação por membranas.....	13
3.3. Permuta iónica.....	15
3.4. Adsorção	18
4. Métodos de extração com IL: Estado da arte	21
4.1. Extração Líquido - Líquido.....	23
4.1.1. Extração de metais com ILs.....	23
4.2. Extração Sólido - Líquido	33
5. Materiais e métodos.....	43
5.1. Reagentes químicos e materiais	43
5.2. Metodologia experimental	46
5.2.1. Impregnação da resina	46
5.2.2. Testes em descontínuo de otimização de parâmetros.....	48
5.3. Métodos analíticos	49
6. Apresentação e discussão de resultados	51
6.1. Impregnação da resina Amberlite XAD-4	51
6.1.1. Impregnação com líquido iónico puro.....	51
6.1.2. Impregnação com líquidos iónicos e Cyanex 272.....	52
6.2. Caracterização estrutural da resina e dos agentes extratantes.....	53
6.2.1. Análise de FTIR	53
6.2.2. Análise com Scanning Electron microscope (SEM).....	56

6.3. Estudos de sorção de Cr (III) e Cd (II)	59
6.3.1. Efeito do pH na extração de Cr (III) usando resina impregnada com IL puros .	59
6.3.2. Efeito do pH na extração de Cr (III) usando resina impregnada com IL + Cyanex 272.....	61
6.3.3. Efeito do pH na extração de Cd (II) usando resina impregnada com IL puro ...	62
6.3.4. Efeito da massa da resina na extração de Cd (II)	64
6.3.5. Efeito do tempo de contacto na extração de Cd (II)	65
6.4. Extração líquido- líquido do Crómio (III) usando líquidos iónicos puros e mistura de líquidos iónicos com Cyanex 272.....	68
6.5. Isotérmicas de sorção.....	69
6.5.1. Sistema de Cr (III)/resina XAD 4 impregnada com IL e Cyanex 272.....	69
6.5.2. Sistema de Cd (II)/resina XAD-4 impregnada com IL puro.....	72
6.5.3. Sistema de Cd (II)/resina XAD 4 impregnada com IL e Cyanex 272	73
7. Conclusões e trabalhos futuros	77
8. Bibliografia	79
Anexos	89

Índice de Figuras

Figura 2.1: - Distribuição de Cr (III) em meio aquoso (adaptado de Richard & Bourg 1991) .xi	
Figura 2.2: Emissões de cádmio na EU (ton/ano) ao longo dos anos (adaptado do site http://www.eea.europa.eu).....9	9
Figura 4.1:Exemplo de ILs mais comuns usados em processos de separação21	21
Figura 4.2: Representação de ILs contendo catiões com anéis azotados na sua constituição (adaptado de (Moosavi 2013)).....23	23
Figura 4.3: Exemplos de ILs de fosfônio mais usados em extração líquido-líquido (adaptado30	30
Figura 4.4: Representação de ILs de tarefa específica, (TSIL) sendo os grupos acoplados no catião de imidazólio , 1-tioeter, 2 e 3- derivados de tiourea e 4 a 6- derivados de ureia (adaptado de Visser et al. 2001).32	32
Figura 4.5: Representação de TSLI's acoplados a catiões de piperidínios, piridínios e pirolínio (adaptado de (Lee 2012)32	32
Figura 4.6: Esquema da impregnação da resina Merrifield com o LI e o extratante Cyanex 923.34	34
Figura 5.1: Estrutura química do Amberlite XAD-4.....44	44
Figura 5.2: Estrutura química do Cyanex 272.....45	45
Figura 6.1: Quantidade de líquido iônico imobilizado na resina Amberlite XAD-4 (q_{LI}) em função da quantidade de IL usado na impregnação (W_{LI}).....51	51
Figura 6.2: Quantidade de IL com Cyanex 272 imobilizado na resina Amberlite XAD-4 (q_{LI}) em função da quantidade de IL usado na impregnação (W_{LI}).....52	52
Figura 6.3: Espectro de FTIR representando a transmitância de Amberlite XAD-4 (a), Bmim BF ₄ (b), Bmin BF ₄ + Cyanex 272 (c).54	54
Figura 6.4: Espectro de FTIR representando a transmitância de Amberlite XAD-4 (a), Bmim PF ₆ (b), Bmin PF ₆ + Cyanex 272 (c).55	55
Figura 6.5: Imagem SEM da resina Amberlite XAD-4 com resolução de 200 µm a), 50 µm b) 20 µm c).....57	57
Figura 6.6: Imagem SEM da resina Amberlite XAD-4 impregnada com o IL Bmin BF ₄ com resolução de 50 µm a), 20 µm b) e resina Amberlite XAD-4 impregnada com o IL Bmin PF ₆ com resolução de 200 µm c) 50 µm d).57	57
Figura 6.7: Imagem SEM da resina Amberlite XAD-4 impregnada com o IL Bmin BF ₄ em conjunto com o Cyanex 272 com resolução de 200 µm a), 50 µm b) e resina Amberlite XAD-	

4 impregnada com o IL Bmin PF ₆ em conjunto com o Cyanex 272 com resolução de 200 μm c) 50 μm d).....	58
Figura 6.8: Imagem SEM da resina Amberlite XAD-4 impregnada com o IL Bmin BF ₄ em conjunto com o Cyanex 272 depois de sujeita à extração de Cr (III) com ampliação até 200 μm a), e 20 μm b) e resina Amberlite XAD-4 impregnada com o IL Bmin BF ₄ puro com resolução de 200 μm c) e 20 μm d).....	59
Figura 6.9: Percentagens de extração de Cr (III) obtidas entre os valores de pH de 1 a 5 (m resina impregnada=0,2 g; t=6h; L/S= 500; V _s = 100mL; C ₀ = 100 mg/L;T=25°C).....	60
Figura 6.10: Percentagens de extração de Cr (III) obtidas entre os valores de pH entre 1 e 5 (m resina impregnada= 0,2 g; t= 6h; L/S= 500; V _s = 100mL; C ₀ = 100 mg/L;T=25°C).....	60
Figura 6.11: Percentagens de extração de Cr (III) obtidas entre os valores de pH entre 1 e 5 (m resina impregnada = 0,2 g; t= 6h; L/S= 400; V _s = 80mL; C ₀ = 100 mg/L;T=25°C).	61
Figura 6.12: Percentagens de extração de Cd (II) obtidas entre os valores de pH entre 1 e 8 (m resina impregnada= 0.2 g; t= 6h; L/S= 400; V _s = 80mL; C ₀ = 100 mg/L;T= 25°C;q _{il} BF ₄ =0.67g IL/g resina; q _{il} PF ₆ =0.75 g IL/g resina).	62
Figura 6.13: Percentagens de extração de Cd (II) obtidas entre os valores de pH entre 1 e 8 (m resina impregnada= 0.2 g; t= 6h; L/S= 400; V _s = 80mL; C ₀ = 200 mg/L;T= 25°C; q _{il} =0.67g IL/g resina.).....	63
Figura 6.14: Quantidade adsorvida de Cd (II) obtidas entre os valores de pH entre 1 e 8 (m resina impregnada= 0.2 g; t= 6h; L/S= 400; V _s = 80mL;;T= 25°C;q _{il} BF ₄ =0.67g IL/g resina; q _{il} PF ₆ =0.75 g IL/g resina).....	64
Figura 6.15: Percentagens de extração e quantidades adsorvidas de Cd III) obtidos alterando os valores de S/L entre 2 e 50 (t= 6h; V _s = 80mL; C ₀ = 200 mg/L;T= 25°C, pH= 6; q _{il} =0.67g IL/g resina).....	65
Figura 6.16: Representação dos modelos cinéticos de pseudo primeira e segunda ordem na adsorção de Cd III) obtidos alterando os valores de tempo entre 0 e 240 min (L/S:400, V _s : 80mL; C ₀ : 200 mg/L;T:25°C, pH:6, m _{resina} :0.2 g; q _{il} =0.67g IL/g resina).	67
Figura 6.17: Resultados da extração líquido/líquido de crómio em soluções de ILs puros e ILs com Cyanex 272 (V _s = 2mL; C ₀ = 100 mg/L;T=25°C, pH=5,t=2min).	68
Figura 6.18: Estudo da capacidade de adsorção de Cr (III) usando Bmim BF ₄ com Cyanex impregnado em Amberlite XAD-4, a diferentes temperaturas (m resina impregnada: 0,2 g; t: 6h; L/S: 400; V _s : 80mL; C ₀ :entre 10 e 400 mg/L; pH: 5; q _{il} =0.66 g IL+ Cyanex/g resina).	69
Figura 6.19: Estudo da capacidade de adsorção de Cd (II) usando Bmim BF ₄ impregnado em Amberlite XAD-4, a diferentes temperaturas (m resina impregnada: 0,2 g; t: 6h; L/S: 400; V _s : 80mL; C ₀ :entre 10 e 400 mg/L; pH: 5; q _{il} =0.67g IL/g resina).....	72

Figura 6.20: Estudo da capacidade de adsorção de Cd (II) usando Bmim BF₄ com Cyanex impregnado em Amberlite XAD-4, a diferentes temperaturas ($m_{\text{resina impregnada}}$: 0,2 g; t : 6h; L/S : 400; V_s : 80mL; C_0 :entre 10 e 400 mg/L; pH: 5; $q_{il}=0.66$ g IL+ Cyanex/g resina)..... 74

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Concentração de crómio na natureza (Adaptado de (Quintelas 2000)).....	4
Tabela 2.2: Emissões mundiais de crómio (adaptado de (Thornton 1995)).....	5
Tabela 2.3: Quantidades de emissões de crómio em Portugal (dados do INE 2013).....	6
Tabela 2.4: Produção mundial de cádmio no ano 2010 (adaptado do site http://www.mapsofworld.com).....	8
Tabela 2.5: Emissões de cádmio em Portugal (toneladas), dados disponibilizados pelo INE ...	9
Tabela 3.1: Exemplos de reações de precipitação química aplicando diferentes agentes precipitantes.....	12
Tabela 3.2: Remoção de metais pesados através de precipitação química (adaptado de (Fu & Wang 2011) (Kurniawan et al. 2006)).....	12
Tabela 3.3: Exemplos de remoção de Cr (III) e Cd (II) por UF e RO (adaptado de (Kurniawan et al. 2006; Fu & Wang 2011)).....	14
Tabela 3.4: Exemplos de remoção de Cr (III) e Cd (II) através de NF	15
Tabela 3.5: Capacidade de absorção de Cr (III) e Cd (II) utilizando resinas de permuta iónica	17
Tabela 3.6: Capacidades de adsorção de adsorventes de baixo custo na remoção de crómio e cádmio	19
Tabela 4.1: Revisão bibliográfica da extração líquido-líquido utilizando IL na extração de metais.....	25
Tabela 4.2: Revisão bibliográfica da extração sólido-líquido usando IL impregnados em matrizes sólidas (SIL).....	36
Tabela 5.1: Reagentes utilizados no trabalho experimental	43
Tabela 5.2: Propriedades da resina Amberlite XAD-4.....	44
Tabela 5.3: Principais parâmetros dos líquidos iónicos em estudo	45
Tabela 5.4: Principais propriedades do extratante Cyanex 272.....	46
Tabela 5.5: Parâmetros medidos e equipamento necessário para a sua medição	46
Tabela 6.1: Parâmetros cinéticos na adsorção de Cádmio (II) com Amberlite impregnada com BF ₄	67
Tabela 6.2: Valores dos parâmetros das isotérmicas (Langmuir e Freundlich) para a mistura de Cr (III) / resina impregnada XAD-4	70
Tabela 6.3: Parâmetros termodinâmicos obtidos na sorção de crómio (III) com a resina Amberlite XAD-4 impregnada com Bmim BF ₄	71

Tabela 6.4: Valores dos parâmetros das isotérmicas (Langmuir e Freundlich) para a mistura de Cd (II) / resina impregnada XAD-4	72
Tabela 6.5: Parâmetros termodinâmicos obtidos na sorção de cádmio (II) com a resina Amberlite XAD-4 impregnada com Bmim BF ₄	73
Tabela 6.6: Valores dos parâmetros das isotérmicas (Langmuir e Freundlich) para a mistura de Cd (II) / resina impregnada XAD-4	74

Acrónimos

IL- Líquidos iónico (*Ionic liquid*)

SIL-Líquidos iónicos suportados em matrizes sólidas (*Supported ionic liquid*)

RTIL- Líquidos iónicos à temperatura ambiente (*Room temperature ionic liquids*)

TSIL- Líquidos iónicos de tarefa específica (*Task Specific Ionic Liquids*)

VOC- Compostos orgânicos voláteis (*Volatile organic compounds*)

OMS – Organização mundial de saúde

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

SEM - Microscopia Eletrónica de Varrimento (*Scanning Electron Microscope*)

Ppm- Partes por milhão

VLE- Valor limite de emissão

INE- Instituto nacional de estatística

IARC- Agencia internacional de investigação do cancro (*International Agency for Research on Cancer*)

UF- Ultrafiltração

MEUF - Ultrafiltração melhorada com micelas (*Micellar enhanced ultrafiltration*)

PEUF- Ultrafiltração melhorada com polieletrólitos (*Polyelectrolyte enhanced ultrafiltration*)

NF- Nanofiltração

RO- Osmose inversa

MWCO- Massa molecular de Cut-off (*molecular weight of Cut-off*)

[bmim]- 1-butil-3-metil imidazólio

[beim]- 1-butil-3-etil imidazólio

[eeim] - 1-etil-3-etil imidazólio

[heim]- 1-hexil-3-etil imidazólio

[hmim]- 1-hexil-3-metil imidazólio

[pmim]- 1-pentil- 3-metil imidazólio

[omim]- 1-octil-3-metil imidazólio

[C16mim] -1-hexadecil-3-metil imidazólio

[MPS2PIP] - 1-metil-1-[4,5-bis(metilsulfido)] pentilpiperidínio

[MPTPIP] - 1-metil-2-pentenopiperidínio

[MBCNPIP] - 1-butironitrilo-1-metilpiperidínio

[MOPIP] - 1-metil-1-octilpiperidínio
[MPIPCN]- 1-butironitrilo-1-metilpiperidínio
[MPIPS₂]- 1-metil-1-[4,5-bis(metilsulfido)]pentilpiperidínio
[MPS2PYRRO] - 1-metil-1- [4,5-bis(metilsulfido)]pentilpirrolidínio
[MPTPYRRO] - 1-metil-2-pentenopirrolidínio
[MOPYRRO] - 1-metil-1- octilpirrolidínio
[MBCNPYRRO] - 1-butironitrilo -1-metilpirrolidínio
[MPYRROS₂]- 1-metil-1-[4,5-bis(metilsulfido)]pentilpirrolidínio
[4MBCNPYR] - 1-butironitrilo -4-metilpiridínio
[3MOPYR]- 1-octil-3-metilpiridínio
[4MOPYR]- 1-octil-4-metilpyridínio
[4MPYRCN]- 1-butironitrilo-4-metilpiridínio
[A336]- Trióctilmetilamónio
ALiCY- Metiltrióctil/decilamónio bis2,4,4-(trimetilpentil)fosfinato
TOABr- Tetraoctilamónio brometo
[PR4]- Trihexil(tetradecil) fosfónio
[BF₄] - Tetrafluoroborato
[PF₆] - Hexafluorofosfato
[NTf₂] - Bis{(trifluorometil)sulfonil}imida
[Cl] - Cloreto
[Br]- Brometo
[TS] – Tiosalicilato
[BA] - Benzoato
[Hex] - Hexanoato
[SCN] - Tiocianato
[NO₃] -Nitrato
[CA-100]- Sec-nonil fenoxi acetato
[NfO]-Nonafluorobutanosulfonato
[MTBA] - 2-(metiltiol) benzoato
[Sal] - Salicilato
[TfO]- Trifluorometanossulfonato
[C272]- Bis-2,4,4-trimetilpentilfosfinato
TEOS- Tetraetoxisilano

1. Introdução

O fulgurante desenvolvimento tecnológico a que se tem assistido nas últimas décadas, não oferece apenas benefícios, vindo lamentavelmente acompanhado por uma crescente degradação do meio ambiente à escala global e aumentando os problemas de saúde pública.

O aumento da produção de resíduos e efluentes industriais, tem sido cada vez mais uma grande parte deste problema. A contaminação com metais pesados, assume cada vez mais um papel marcante na degradação ambiental, impondo-se por isso a necessidade de grandes investimentos aplicados diretamente na investigação de novas tecnologias, desenvolvimento e otimização de processos para o tratamento das contaminações causadas por metais pesados. Os metais pesados são contaminantes que têm merecido especial atenção, pois não sendo compatíveis com a maioria dos sistemas de tratamentos biológicos de efluentes existentes, são extremamente tóxicos para uma variedade de organismos, mesmo a muito baixas concentrações.

A existência de uma política ambiental cada vez mais restritiva obriga ao desenvolvimento de sistemas de remoção de metais pesados que visem a redução e a reutilização dos mesmos. Os métodos habitualmente usados para a remoção de metais pesados incluem precipitação química, permuta iónica, adsorção ou filtração por membranas (Fu & Wang 2011).

Contudo estes métodos apresentam algumas desvantagens: produção de um grande volume de lamas (precipitação), custos operacionais elevados (resinas de permuta iónica), assim como a dificuldade de tratamento de grandes volumes de águas residuais contendo baixas concentrações de metais pesado (precipitação) (Kikuchi & Tanaka 2012).

Os líquidos iónicos (ILs) são uma nova classe de solventes que oferecem oportunidades únicas como alternativas ambientalmente sustentáveis aos processos químicos tradicionais no tratamento de efluentes industriais. Os processos de extração que utilizam ILs como agentes de remoção de metais pesados de efluentes industriais têm tido grande sucesso e por isso apresentados como uma alternativa bastante promissora às técnicas convencionais.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um sistema híbrido, combinando a permuta iónica com um processo de extração por ILs com elevada afinidade para a recuperação de cromo trivalente e cádmio divalente.

As principais etapas de desenvolvimento deste trabalho são: seleção do IL com afinidade para Cr (III) e Cd (II); impregnação de resina de permuta iónica do tipo Amberlite XAD-4 com os ILs selecionados e sua caracterização físico-química; realização de estudos de equilíbrio e cinéticos para avaliação da eficiência da resina impregnada na remoção de Cr (III) e Cd (II).

Esta tese está estruturada em nove capítulos, sendo o primeiro capítulo esta nota introdutória, sendo em seguida no capítulo 2 abordado o tema dos metais pesados, onde se efetua uma breve introdução, detalhando-se as suas propriedades, produção e emissão para o meio ambiente, assim como os problemas causados ao ambiente e saúde humanos dos dois metais em estudo (Cr (III) e Cd (II)). No capítulo 3 são abordadas as metodologias dos quatro métodos de tratamento mais utilizados no processamento de efluentes contaminados com metais pesados, apresentando-se as suas vantagens e desvantagens, e expondo-se os principais resultados obtidos para o tratamento do Cr (III) e do Cd (II). No capítulo 4, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o funcionamento da extração de metais pesados por ILs, abordando-se especificamente os casos líquido-líquido e sólido-líquido. Pretende-se desta forma determinar os ILs com maior afinidade para o Cr (III) e Cd (II), assim como os métodos de impregnação mais adequados para os mesmos. No capítulo 5, é feita uma descrição dos materiais utilizados, os métodos experimentais executados, assim como uma pequena abordagem e explicação dos métodos analíticos aplicados. No capítulo 6, são apresentados os resultados obtidos assim como a sua interpretação. No último capítulo 7, são expostas as principais conclusões desta tese e apresentadas propostas de trabalhos futuros.

2. Metais Pesados

Os metais pesados são utilizados pelos seres humanos há milhares de anos. Apesar dos efeitos adversos para a saúde serem conhecidos há muito tempo, a exposição aos mesmos permanece, tendo inclusivamente verificado um aumento nos países menos desenvolvidos (Järup, 2003)

Os metais pesados são elementos químicos com massas atômicas que variam desde 63.55 a 200.6 e massa específica superior a 5 g/cm^3 (Järup, 2003). Com base na suposição da inter-relação entre a massa molecular e toxicidade dos elementos, metaloides como o arsênio, que são tóxicos mesmo a baixos níveis de exposição, são também incluídos no grupo de metais pesados (Tchounwou et al., 2012). A apreensão que existe atualmente com os metais pesados deve-se não só à sua alta toxicidade, mas também à sua bioacumulação nos ecossistemas (Hu et al. 2012).

Nos últimos anos, existe numa escala global uma crescente preocupação ecológica e de saúde pública associadas à contaminação ambiental por metais pesados. Contudo e como resultado de um aumento exponencial da utilização em aplicações industriais, agrícolas, domésticas e tecnológicas, a exposição humana a estes elementos aumentou dramaticamente (Tchounwou et al. 2012).

Os métodos convencionais para remoção de metais pesados em águas residuais baseiam-se em métodos de precipitação química, adsorção, permutas iónicas, extração com membranas e extração com solventes. O seu custo relativamente elevado, aliado ao potencial de contaminação secundária limitam a sua aplicação (Hu et al. 2012). A contaminação ambiental por metais pesados é muito proeminente em áreas como a mineração, fundição e outras operações industriais à base de metais (Tchounwou et al. 2012).

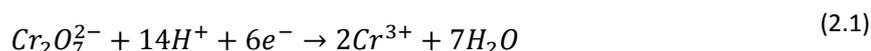
2.1. Crómio

Crómio advém da palavra grega “chroma” que significa cor, foi descoberto na Rússia em 1765 por P.S. Pallas, mas foi apenas isolado 32 anos mais tarde pelo químico francês Louis-Nicholas Vauquelin (Silva & Pedrozo 2001). O metal puro tem cor cinza, forma cristalina cubica, sem odor e é muito resistente à corrosão (Silva & Pedrozo 2001). O crómio existe em todos os estados de oxidação desde o -2 até ao +6, sendo os estados 3 e 6 os mais frequentes. Crómio trivalente (III) e crómio hexavalente (VI) são as formas mais estáveis.

Crómio hexavalente é a segunda forma mais estável e um forte agente oxidante, especialmente em meio ácido. O crómio hexavalente está ligado ao oxigénio na forma de

cromatos (CrO_4^{2-}) ou dicromatos ($Cr_2O_7^{2-}$). O crómio na forma hexavalente atravessa facilmente membranas biológicas, reagindo com os componentes proteicos e ácidos nucleicos do conteúdo celular. O potencial cancerígeno do crómio advém precisamente da sua interação na forma hexavalente com o material genético até a sua desoxigenação para a forma trivalente.

Em organismos vivos o crómio trivalente é o estado de oxidação mais estável na qual o crómio é encontrado, pois contrariamente ao Cr (VI), não tem capacidade de atravessar membranas celulares e tem uma baixa reatividade (Pechova & Pavlata 2007). A relação entre o estado hexavalente e trivalente é descrita pela seguinte fórmula:



Esta oxidação nunca ocorre em sistemas biológicos. Existem na natureza várias fontes de crómio no seu estado trivalente, sendo que a sua forma hexavalente ocorre quase exclusivamente devido às atividades humanas (Dayan & Paine 2001; Silva & Pedrozo 2001). Em termos de abundancia, o crómio ocupa o 21º lugar entre os elementos constituintes da crosta terrestre, sendo o sétimo entre os metais, a sua distribuição total no planeta está descrita na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Concentração de crómio na natureza (Adaptado de (Quintelas 2000))

Material	Concentração (ppm)
Água doce	0.001-0.08
Água do mar	$5 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-5}$
Plantas terrestres	0.23
Plantas marinhas	1
Animais terrestres	0.075
Animais marinhos	0.2-1

Apesar de ser encontrado de forma ubíqua na natureza, a concentração de crómio no ar atmosférico é inferior a $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e entre 2 a 60 mg/Kg para os solos (Silva & Pedrozo 2001).

Na natureza o crómio (III) encontra-se disponível sobre a forma de ligas metálicas, como dióxido de crómio (Cr_2O_3), cloreto de crómio ($CrCl_3$), e mais frequentemente como complexos trivalente estáveis, com ligantes orgânicos e inorgânicos (Dayan & Paine 2001)

Os maiores produtores mundiais de crómio são a África do sul (73,5% das reservas mundiais), a Turquia o Cazaquistão e a Índia (Silva & Pedrozo 2001).

O crómio trivalente é atualmente reconhecido como um elemento essencial à nutrição humana, atuando como um potenciador da insulina, interferindo portanto diretamente no metabolismo da glicose. Uma alimentação deficitária em crómio pode causar sérias perturbações na saúde como diabetes e problemas cardiovasculares.

A toxicidade do crómio trivalente nos mamíferos e organismos aquáticos é menor quando comparada com os efeitos de outros metais pesados, devido à baixa solubilidade dos compostos de Cr (III), á sua baixa mobilidade e disponibilidade limitada no meio ambiente. Contudo a possibilidade de ligantes orgânicos e diminuições de pH podem aumentar a mobilidade do Cr (III) no ambiente, a presença de dióxido de manganês (MnO_2) nos solos favorece a oxidação de Cr (III) para a sua forma mais móvel Cr (VI) (Petruzzelli et al. 1995; Leyva-Ramos et al. 1995).

No estado de oxidação VI, o crómio é classificado como composto mutagénico e carcinogénico em animais (Ferreira 2001). O Cr (VI) afeta a fisiologia humana, acumula-se na cadeia alimentar e causa graves problemas de saúde que vão desde a simples irritação da pele até carcinoma nos pulmões (Fu & Wang 2011). Existem dois tipos de fontes de contaminação ambiental, as naturais, que podem ser causadas por incêndios florestais e erupções vulcânicas, e as antropogénicas, que tem diversas fontes, como a fabricação de cimento, soldagens de ligas metálicas, fundições, manufatura de aço e ligas metálicas, indústria de galvanoplastia, estações de tratamento de superfícies com metais, indústrias de curtumes e fertilizantes, pigmentos, conservantes da madeira, entre outros (Alguacil et al. 2004; Silva & Pedrozo 2001).

Tabela 2.2: Emissões mundiais de crómio (adaptado de (Thornton 1995))

Atmosfera		Água		Solo	
Fonte	Quantidade	Fonte	Quantidade	Fonte	Quantidade
Combustão de óleo	105-652	Água residencial	14-78	Cinzas de carvão	149-446
Indústrias de transformação	2800-28400	Indústrias de transformação	18-124	Biomassa de animais	10-60
Incineração de resíduos	248-1430	Partículas radioativas da atmosfera	2-16	Produtos comerciais	305-610
Produção de cimento	890-1780	Águas residuais	6-32	Resíduo urbano	7-33
				Outros	12-160

*Quantidades em toneladas (ton/ano)

Desta forma, é importante identificar a quantidade de crómio que está a ser libertado na natureza sem tratamento (ver Tabela 2.2), de forma a avaliar a magnitude do problema.

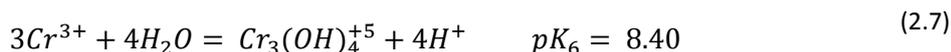
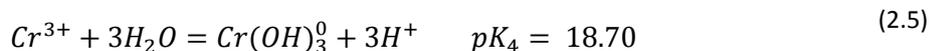
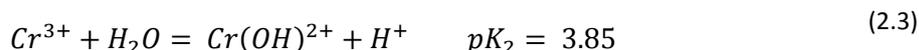
Em Portugal, os valores limites de emissão (VLE) na descarga de águas residuais contendo crómio são de 2.0 mg/L para o Crómio total e 0.1 mg/L para o Cr (VI), de acordo com o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto-ANEXO XVIII. Assim, é de extrema importância o tratamento deste tipo de efluentes antes de serem despejados nos recursos hídricos. Na Tabela 2.3: Quantidades de emissões de crómio em Portugal (dados do INE 2013), está representada a

evolução do total de emissões de crómio ao longo dos anos em Portugal. Analisando os dados desta tabela, observa-se que os valores totais de emissões tem vindo a diminuir.

Tabela 2.3: Quantidades de emissões de crómio em Portugal (dados do INE 2013)

Ano	Total de emissões (ton)
1995	13,9
2005	13,6
2010	10,9
2011	10,4
2012	10,4

Como foi visto anteriormente, os valores de resíduos de crómio nos efluentes que são descarregados pelas indústrias são muito elevados. Entender o comportamento do crómio em sistemas aquáticos naturais é, portanto, de extrema relevância para a proteção do ambiente (Leyva-Ramos et al. 1995). O crómio trivalente em solução aquosa forma os seguintes complexos:



De acordo com o diagrama representado na **Erro! Auto-referência de marcador inválida.**, as espécies predominantes abaixo de pH 2 é o ião Cr^{3+} , e entre pH 6,5 e 10 a espécie predominante é o hidróxido de crómio (III) ($Cr(OH)_3$). A pH 4, o Cr^{3+} e hidróxido de crómio (II) ($Cr(OH)_2$) estão presentes numa distribuição aproximada de 40% e 60%, respetivamente. A pH 5 a espécie $Cr(OH)^{2+}$ domina e corresponde a quase 70% do crómio presente, enquanto a forma $Cr_3(OH)_4^{5+}$ representando cerca de 20% do crómio dissolvido. A pH 6 os complexos $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$ e $Cr_3(OH)_4^{5+}$ representam, aproximadamente, 40%, 35% e 25% do crómio dissolvido (Leyva-Ramos et al. 1995).

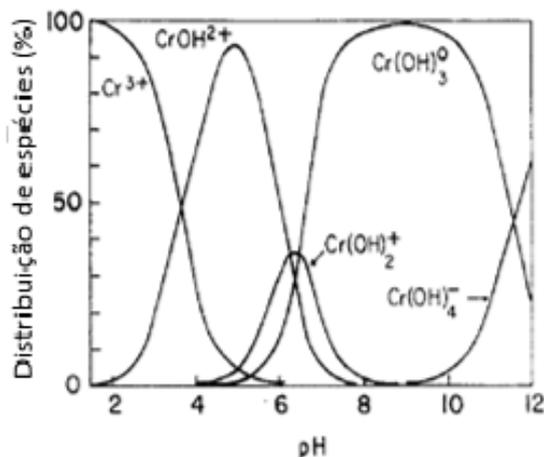


Figura 1: - Distribuição de Cr (III) em meio aquoso (adaptado de Richard & Bourg 1991)

2.2. Cádmio

O seu nome advém da palavra latina "cádmia", que significa "calamina" (carbonato de zinco, $ZnCO_3$) e da palavra grega "kadmeia" com o mesmo significado. O cádmio foi descoberto por Friedrich Stromeyer em 1817 a partir de impurezas em algumas amostras de carbonato de zinco, $ZnCO_3$.

Este metal é quimicamente semelhante aos outros dois metais estáveis do grupo 12, zinco e mercúrio. Assim como o zinco, prefere estado de oxidação +2, e como o mercúrio mostra um ponto de fusão baixo em comparação com os outros metais de transição. O cádmio é maleável, dúctil, resistente à corrosão e por isso é usado como uma camada protetora, quando depositado sobre outros metais. O cádmio é insolúvel em água e não inflamável, contudo quando apresentado em forma de pó pode ser queimado e originar liberação de gases tóxicos

A concentração média de cádmio na crosta Terrestre é de 0.1 a 0.5 partes por milhão (ppm). Comparado com o elemento mais abundante, o zinco, que tem concentração média de 65 ppm, o cádmio é considerado raro. O cádmio aparece no meio ambiente naturalmente pelo processo de erosão e abrasão gradual de rochas e solos, e de eventos singulares, como incêndios florestais e erupções vulcânicas. O mineral de cádmio mais conhecido é a *greenockite*, sulfureto de cádmio (77% de Cd (II)), estando quase sempre associado à *sphalerite* (ZnS). Outros minerais são *otavite*, carbonato de cádmio (61% de Cd (II)) e óxido de cádmio (87% de Cd (II)).

O cádmio é produzido principalmente como um subproduto da mineração, fundição e refinação de minérios de sulfureto de zinco (Rao et al. 2011), sendo isolado a partir do zinco metálico através de destilação a vácuo (Tchounwou et al. 2012).

As principais aplicações industriais de cádmio incluem a produção de ligas metálicas, pigmentos e baterias. Em 2009, 86% de cádmio produzido foi usado em baterias, principalmente em baterias de níquel-cádmio recarregáveis. Embora a utilização de cádmio em baterias tenha

apresentado um crescimento considerável nos últimos anos, o seu uso comercial tem diminuído nos países desenvolvidos em resposta às preocupações ambientais (Tchounwou et al. 2012). Seis por cento da produção mundial de cádmio é utilizado para galvanizar aço e protegê-lo contra a corrosão. É ainda utilizado para proteger componentes críticos de aviões e plataformas de petróleo, barreira para controlar neutrões na fissão nuclear. Além das principais utilizações referidas anteriormente, é também utilizado como pigmento, estabilizador em produtos de PVC, e várias ligas metálicas. O cádmio também está presente como poluente em fertilizantes fosfatados (Järup 2003).

Tabela 2.4: Produção mundial de cádmio no ano 2010 (adaptado do site <http://www.mapsofworld.com>)

País	Produção (ton)
China	5600
Correia	3200
Japão	1900
Cazaquistão	1700
Canadá	1500
México	1300
Rússia	750
Polónia	670
Outros países	2300

A produção de cádmio nos Estados Unidos começou em 1907, mas só depois da Primeira Guerra Mundial é que o cádmio começou a ser produzido em larga escala. Em 2004, a produção mundial foi de cerca de 17 800 toneladas/ano. A produção mundial de cádmio no ano 2010 é apresentada na Tabela 2.4. A sua utilização em países desenvolvidos tem vindo a diminuir devido à sua toxicidade (Bertin & Averbek 2006).

Apesar da redução nos países desenvolvidos, a produção, consumo e emissões de cádmio para o meio ambiente tem aumentado dramaticamente em todo o mundo. Produtos e componentes contendo cádmio raramente são reciclados, sendo muitas vezes despejados com o lixo doméstico, contaminando o meio ambiente, especialmente se os resíduos forem incinerados (Järup 2003).

As emissões de cádmio diminuíram cerca de três quartos desde 1990 na União Europeia (UE), segundo informação da Agência Europeia do Ambiente (EEA- *European Environment Agency*). Esta redução deve-se principalmente à melhoria nas tecnologias de tratamento, à eliminação gradual de produtos, como as baterias de Ni-Cd, e à implementação de legislação ambiental mais rigorosa (Diretiva 91/338 / CEE) (Järup 2003) que impõe reduções nos limites para as emissões de metais pesados na EU. Nos últimos anos, o maior emissor de cádmio na UE foi a Polónia, sendo responsável por 24% do total de emissões. Na Figura 2 apresenta-se a evolução das emissões no espaço europeu.

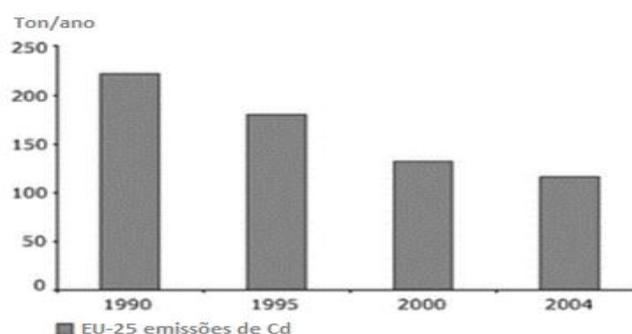


Figura 2: Emissões de cádmio na EU (ton/ano) ao longo dos anos (adaptado do site <http://www.eea.europa.eu>).

Em Portugal, dados disponibilizados pelo INE em 2016 sobre as emissões de cádmio, mostram a redução que tem sido conseguida ao longo dos anos (Tabela 2.5).

Tabela 2.5: Emissões de cádmio em Portugal (toneladas), dados disponibilizados pelo INE

Ano	Total de Emissões
2005	6,8
2007	5,8
2008	5,6
2010	4,4
2012	2,8
2013	4,3

Globalmente a contaminação de águas residuais e efluentes por cádmio, ocorre através da produção direta do mesmo ou através de fontes secundárias. De acordo com a recomendação da OMS, o limite permissível de cádmio na água potável é de 0.005 mg/L (Rao et al. 2011).

Contudo as concentrações de cádmios presentes nos efluentes industriais são muito superiores aos limites estabelecidos, aumentando desta forma os riscos para a saúde humana e a consequente degradação ambiental. A exposição humana ao cádmio é feita através de variadas fontes, indústrias de metais primários, mineração, fundição, produção de baterias, pigmentos, estabilizadores, galvanoplastia, fabricação de ligas metálicas, plásticos, e produção de têxteis. Esta exposição também é possível através da ingestão de alimentos contaminados, através da aplicação de fertilizantes e de lamas de depuração para cultivo que levam à contaminação dos solos (Tchounwou et al. 2012; Järup 2003; Rao et al. 2011).

A alimentação é a fonte mais importante de exposição ao cádmio na população de não-fumadores na maioria dos países. O cádmio está presente na maioria dos alimentos (Järup 2003; Bertin & Averbeck 2006). Já na população de fumadores foi demonstrado o efeito do tabagismo no aumento significativo dos níveis de cádmio no sangue (Järup 2003).

O cádmio é altamente tóxico, cancerígeno e teratogénico (perturba o desenvolvimento normal de embriões ou fetos). Com um tempo de vida biológica extremamente longa (15- 20

anos), o cádmio acumula-se principalmente no fígado e nos rins (Michael P 2000). Não existem até à data tratamentos com eficácia comprovada para a intoxicação crónica de cádmio.

A toxicidade do cádmio foi descoberta em 1955 no Japão com a doença *Itai-Itai*. Pela primeira vez, a poluição com cádmio demonstrou ter consequências graves para a saúde humana. Os efeitos mais importantes foram lesões renais, deficiências imunológicas, apatias, lesões ósseas (osteomalacia e osteoporose), e deformidades do esqueleto (Bertin & Averbek 2006).

A intoxicação aguda é responsável por lesões nos testículos, fígado e pulmões (Bertin & Averbek 2006). A exposição crónica obstrutiva leva a doenças respiratórias, enfisema, falhas renais crónicas, complicações diabéticas e renais, pressão arterial desregulada, doenças ósseas e imunossupressão. A inalação de fumos ou partículas de cádmio podem ser fatais, e embora os efeitos pulmonares agudos e óbitos sejam raros, casos esporádicos ocorrem. Estudos europeus têm mostrado sinais de que o cádmio induz lesões renais na população em geral (Järup 2003).

O IARC (*International Agency for Research on Cancer*) e o Programa Nacional de Toxicologia dos EUA, concluíram que há provas suficientes de que o cádmio é uma substância cancerígena. Esta designação foi motivada principalmente pelos resultados de uma associação entre a exposição ocupacional ao cádmio e cancro de pulmão (Michael P 2000). Em alguns estudos, a exposição ocupacional ou ambiental ao Cd (II) também tem sido associada ao desenvolvimento de cancros da próstata, dos rins, fígado, do sistema hematopoético e estômago (Tchounwou et al. 2012; Järup 2003).

3. Métodos de tratamento físico-químico de efluentes

Metais pesados são considerados poluentes tóxicos não biodegradáveis que podem contaminar os ecossistemas por via de descarga de efluentes provenientes de várias atividades industriais, e portanto, a sua remoção representa um dos maiores desafios ambientais (Alguacil et al. 2012). Considerando os regulamentos ambientais mais rigorosos, os metais pesados, nos dias de hoje, são poluentes ambientais prioritários. Em todo o mundo, a indústria está a ser forçada a diminuir para níveis aceitáveis a quantidade de metais pesados na água e efluentes industriais (Dąbrowski et al. 2004). No caso de efluentes líquidos, existem muitos métodos disponíveis para a remoção destes metais: precipitação química, coagulação, extração com solventes, filtração por membranas, permuta iônica, adsorção e tecnologias de tratamento eletroquímico (Alguacil et al. 2012; Fu & Wang 2011). Estes métodos são eficientes no tratamento de efluentes com metais pesados, mas apresentam custos operacionais e de capital elevado, ou requerem *a posteriori* o tratamento e eliminação das lamas metálicas produzidas (Rengaraj et al. 2001).

Nas seções seguintes serão discutidos os métodos de tratamento mais utilizados, e serão ainda referidos os melhores resultados obtidos para a remoção de Cr (III) e Cd (II), assim como as principais vantagens e desvantagens de cada método.

3.1. Precipitação Química

A precipitação química é o método mais antigo e mais utilizado para remover metais de uma solução aquosa. Metais solúveis podem ser concentrados, e separados da água por precipitação de metais insolúveis (Leyva-Ramos et al. 1995). A precipitação química é eficaz sendo também relativamente simples de operar e com custos relativamente baixos. A precipitação de metais como hidróxidos insolúveis, carbonatos, sulfuretos é usado em cerca de 75% das instalações de galvanoplastia para o tratamento de águas residuais (Rao et al. 2011).

Nos processos de precipitação, produtos químicos reagem com iões metálicos pesados para formar precipitados insolúveis. Os precipitados formados podem ser separados da água por sedimentação ou filtração (Fu & Wang 2011). Para a precipitação ser eficaz são requeridas condições apropriadas de pH e temperatura (Dąbrowski et al. 2004).

A técnica de precipitação química mais utilizada é a precipitação com hidróxidos. Existe uma grande variedade de hidróxidos que são usados na precipitação de metais (Fu & Wang 2011). Após ajuste do pH para as condições básicas, os iões metálicos dissolvidos são convertidos para a fase sólida insolúvel por meio de uma reação química com um agente

precipitante. Tipicamente, o metal precipitado a partir da solução está na forma de um hidróxido. O mecanismo reacional de remoção de metais pesados por precipitação química é genericamente apresentada na Eq. 3.1.



onde M^{2+} representa o metal dissolvido, $(OH)^-$ o agente precipitante, enquanto que o $M(OH)_2$ é o hidróxido metálico insolúvel (Kurniawan et al. 2006). Na Tabela 3.1 apresentam-se reações de precipitação com diferentes agentes precipitantes.

Tabela 3.1: Exemplos de reações de precipitação química aplicando diferentes agentes precipitantes

Agentes precipitantes	Formação de hidróxidos metálico
NaOH	$M^{2+} + 2NaOH \leftrightarrow M(OH)_2 + 2Na^+$
Ca(OH)₂	$M^{2+} + Ca(OH)_2 \leftrightarrow M(OH)_2 + Ca^{2+}$
Mg(OH)₂	$M^{2+} + Mg(OH)_2 \leftrightarrow M(OH)_2 + Mg^{2+}$

A remoção de crómio (III) a partir de águas residuais é frequentemente conseguida pela adição de cal num meio básico para precipitar como $Cr(OH)_3$. Os principais problemas deste processo são, o grande volume de resíduos produzidos e o metal não poder ser recuperado de forma a poder ser rentabilizado economicamente (Petruzzelli et al. 1995). A percentagem máxima de precipitação no crómio (III) ocorre a pH de 8.7 com a adição de $Ca(OH)_2$, obtendo-se uma eficiência de mais de 99% (Fu & Wang 2011). No caso do cádmio o pH ótimo de precipitação é de 11, e apresenta também uma grande eficiência (99%) usando o $Ca(OH)_2$ como agente precipitante (Tabela 3.2).

Tabela 3.2: Remoção de metais pesados através de precipitação química (adaptado de (Fu & Wang 2011) (Kurniawan et al. 2006)

Espécies	Concentração inicial (mg/L)	Agente precipitante	pH ótimo	Eficiência de remoção (%)
Zn²⁺	32	CaO	9-10	99-99.3
Cr³⁺	30	Ca(OH) ₂	8.7	99
Cd²⁺	37	Fe(OH) ₃	11	96
Mn²⁺	108.5	Ca(OH) ₂	11	99.3

Embora amplamente utilizada, a precipitação tem algumas desvantagens, especialmente a necessidade de tratar grandes volumes de efluentes com baixas concentrações e consequentemente produzir grandes volumes de lamas como mencionado anteriormente. Alguns hidróxidos metálicos são anfotéricos, sendo que compostos de metais mistos criam um problema, pois o pH ideal para um metal pode voltar a solubilizar o outro metal. Além disso, a presença de agentes complexantes em águas residuais poderá inibir a precipitação (Dąbrowski et al. 2004; Fu

& Wang 2011). Uma dosagem excessiva de precipitantes também pode levar à diminuição da qualidade do efluente, assim como a lama gerada não ser adequada para a recuperação do metal. Hidróxidos facilmente se re-solubilizam face a alterações no pH, e o processo não é seletivo para a remoção de diferentes metais de uma mistura.

3.2. Separação por membranas

Tecnologia de filtração por membrana com diferentes tipos de membranas mostram grande potencial para a remoção de metais pesados, devido à sua alta eficiência e facilidade de operação. Os processos de membranas mais utilizados para a remoção de metais em águas residuais são: ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (RO) (Fu & Wang 2011). A filtração por membranas tem sido utilizado para remover os iões de Cd (II), Ni (II), Zn (II) e Cr (III) de águas residuais contaminadas (Kurniawan et al. 2006).

A ultrafiltração utiliza membranas permeáveis para separar metais pesados, macromoléculas e sólidos em suspensão de solução inorgânica com base nos tamanhos de poros (5-20 nm) e peso molecular dos compostos na mistura (1000-100000 Da). Estas especificações únicas possibilitam à UF permitir a passagem de água e solutos de baixo peso molecular, enquanto retém as macromoléculas que têm um tamanho maior do que o tamanho de poro da membrana (Kurniawan et al. 2006). Para melhorar a eficiência de remoção de iões metálicos, novos processos de ultrafiltração têm sido estudados: a ultrafiltração auxiliada por micelas de tensoativos (MEUF-*micellar enhanced ultrafiltration*) e a ultrafiltração ajudada por polieletrólitos (PEUF-*Polyelectrolyte enhanced ultrafiltration*) (Fu & Wang 2011).

A MEUF é uma técnica de separação assente na adição de surfactantes nas águas residuais. Quando a concentração de surfactantes em soluções aquosas está acima da concentração micelar crítica (CMC), as moléculas de surfactante agregam-se formando micelas que se conseguem ligar aos iões metálicos. As micelas contendo iões metálicos podem em seguida ser retidas nas membranas de UF, com tamanhos de poros menores que o das micelas (Fu & Wang 2011).

A PEUF utiliza polímeros solúveis em água para formar complexos com os iões metálicos e do qual resultam macromoléculas com peso molecular mais elevado do que o Cut-off (MWCO) da membrana. A macromolécula será retida quando esta é forçada a atravessar a membrana de UF. Após este processo, o conteúdo retido pode ser tratado de modo a recuperar os iões metálicos e a reutilizar o agente polimérico (Fu & Wang 2011).

A Osmose Inversa utiliza uma membrana semipermeável, permitindo que o fluido que está a ser purificado passe através da membrana, rejeitando os contaminantes. A RO é uma das

técnicas capazes de remover uma grande variedade de espécies dissolvidas a partir de água e, por isso, tem sido uma opção de tratamento de efluentes cada vez mais popular (Fu & Wang 2011).

Na Tabela 3.3 apresentam-se estudos efetuados na remoção de Cr (III) e Cd (II). Explorando o potencial de membranas de UF de baixo custo, foi testada uma membrana de $ZnAl_2O_4-TiO_2$ para a remoção de Cr (III) e Cd (II), sendo os resultados de rejeições de 86%, e 93% respetivamente (Kurniawan et al. 2006). Com a membrana Carbosep M2 para a remoção de Cr (III), obtém-se valores de rejeição de 95%. Através da técnica de osmose inversa, o Cd (II) foi removido com percentagens de rejeição de 99%, usando uma membrana de poliamida. Fu & Wang (2011) reportaram estudos de remoção de crómio usando o processo PEUF. Nestes estudos, a utilização de membranas de polisulfona e poli(acrilato de amónio) conduziu a rejeições de 99% e 82%, respetivamente. Para melhorar as taxas de rejeição de metais foram realizadas alterações nas membranas utilizando polietilenoimina, um macroligante solúvel em água, para remover iões de Cr (III) a partir de uma solução sintética. Para condições ótimas (pH 6,0, pressão de 3 bar e 2 g/L de PEI) obteve-se uma taxa de rejeição de 95% de Cr (III) com uma concentração inicial de metal de 20 mg/L (Kurniawan et al. 2006).

Tabela 3.3: Exemplos de remoção de Cr (III) e Cd (II) por UF e RO (adaptado de (Kurniawan et al. 2006; Fu & Wang 2011))

Processo	Membrana	Metal extraído	Concentração inicial (mg/L)	Percentagem de rejeição (%)
UF	Carbosep M2	Cr (III)	20	95
UF	$ZnAl_2O_4-TiO_2$	Cd (II)	112	93
		Cr (III)	52	86
RO	Poliamida	Cd (II)	200	99
PEUF	Polisulfona e Poli(amónio acrilato)	Cd (II)	112.4	99
PEUF	Amicon 8440/poliacrilato de sódio	Cr (III)	5	82
PEUF	Polietersulfona / metil celulose	Cr (III)	10	99.5
MEUF	Polisulfona com SDS	Cd (II)	50	92
MEUF	Amicon com SDS	Cd (II)	56.2	99

A Nanofiltração (NF) é o processo intermediário entre a ultrafiltração e a osmose inversa. O seu mecanismo de separação envolve efeitos estéreos (baseado na exclusão de tamanhos) e elétricos (Donnan). O potencial de Donnan é criado entre os aniões carregados da membrana e os iões que devem ser separados do efluente. NF é uma tecnologia promissora para a rejeição de iões metálicos. O processo de NF apresenta benefícios como a facilidade de operação, fiabilidade e baixo consumo de energia quando comparado com outros processos de separação. Além destas vantagens apresenta também alta eficiência de remoção. Em geral, as membranas de NF podem tratar efluente com uma concentração de metais até 2000 mg / L (Kurniawan et al. 2006).

Tabela 3.4: Exemplos de remoção de Cr (III) e Cd (II) através de NF

Referência	Membrana	Metal extraído	Concentração inicial (ppm)	Pressão (bar)	Porcentagem de rejeição (%)
(Religa et al. 2011)	Acetato de celulose	Cr (III)	2000	16	90
(Religa et al. 2013)	Poli(piperazina-amida)	Cr (III)	2500	14	97
(Chaudhari & Murthy 2008)	Perma-TFC-NF-300	Cd (II)	5	20	97
(Saljoughi & Mousavi 2012)	Polissulfona	Cd (II)	0.05	10	95
(Al-Rashdi et al. 2013)	NF 270	Cd(II)	2000	5	60 a 70
(Kheriji et al. 2015)	NF HL e NF-90	Cd(II)	1000	14	HL: 75 NF-90: 98

Na Tabela 3.4 estão representados vários resultados obtidos na extração de cromo e cádmio utilizando o processo de NF. Entre eles podem ser destacados os estudos efetuados por Religa et al. (2013) , usando uma membrana de Poli(piperazina-amida) com a qual obteve rejeições de 97% na remoção de Cr (III). Chaudhari & Murthy (2008) estudaram a remoção de Cd (II) por NF, usando uma membrana comercial e obtiveram uma porcentagem de rejeição de aproximadamente 97% (Fu & Wang 2011) . Também Kheriji et al. (2015) obtiveram porcentagens de remoção de aproximadamente 98% na remoção de Cd (II), usando também uma resina comercial de NF, sendo que neste estudo a concentração inicial era superior (1000 mg/L) sendo usada uma pressão menor (14 atm), o que representa uma melhoria do processo.

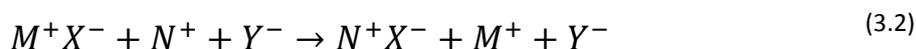
3.3. Permuta iônica

Processos de permuta iônica são amplamente utilizados na remoção de metais pesados de águas residuais, devido às suas muitas vantagens, tais como alta eficiência e cinética rápida (Fu & Wang 2011). Além disso, a possível recuperação do metal, a possibilidade de trabalhar com soluções relativamente concentradas, assim como o baixo volume de lamas produzido, são também algumas das vantagens que esta tecnologia proporciona (Rengaraj et al. 2001).

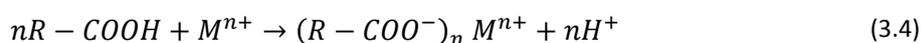
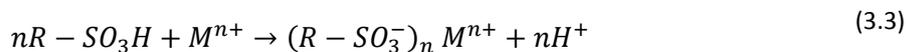
A permuta iônica consiste numa reação química onde existe uma troca reversível de íons entre as fases sólida e líquida. Um permutador de íons é uma substância insolúvel em água (resina), que pode trocar alguns dos seus íons, por íons com carga semelhante, contida num meio com o qual está em contacto, sem qualquer alteração estrutural da resina (Kumar & Jain 2013; Kurniawan et al. 2006). A permuta iônica pode também ser utilizada para recuperar metais pesados valiosos de efluentes inorgânicos. Depois da separação da resina carregada, o metal é recuperado numa forma mais concentrada por eluição (Kurniawan et al. 2006).

A troca de íons implica a ionização do permutador, contudo apenas um dos íons no permutador é solúvel. Esse íon pode efetuar trocas, enquanto o outro, sendo insolúvel, não

poderá. Representando o permutador de iões como M^+X^- , M^+ sendo o ião solúvel, colocado numa solução de sal NY , que ioniza para dar os iões N^+ e Y^- , a reação típica de permuta iónica pode ser descrita como se mostra na Eq.3.2.



Entre os materiais utilizados nos processos de permuta iónica, as resinas sintéticas são geralmente as eleitas, devido a sua capacidade de remoção da quase a totalidade dos metais pesados em solução (Fu & Wang 2011). Entre as resinas sintéticas existem três grandes grupos: permutadores catiónicos, que contêm grupos carregados negativamente (sulfatos, carboxilatos, fosfatos e benzoatos), permutadores aniónicos, contêm grupos carregados positivamente (grupo amina, alquil-fosfina (PR^{3+}) e alquil-sulfureto (SR^{2+})), e existem também permutadores anfotéricos que são capazes de permutar catiões e aniões simultaneamente (Kumar & Jain 2013). As resinas de permuta mais comuns são as resinas catiónicas, fortemente ácidas com grupos ácidos sulfónicos ($-SO_3H$), e resinas ácidas fracas com o grupo ácido carboxílico ($-COOH$). Os iões de hidrogênio no grupo sulfónico e no grupo carboxílico da resina servem de troca com os catiões metálicos. Presume-se que as interações físico-químicas que ocorrem durante a remoção do metal são expressas como representadas nas eqs 3.3 e 3.4:



onde, $(-RSO_3^-)$ e $(-RCOO^-)$ representam o grupo aniónico ligado à resina de permuta iónica e M o catião metálico, enquanto n é o coeficiente da reação, dependendo do estado de oxidação dos iões metálicos (Fu & Wang 2011; Kurniawan et al. 2006). O pH, temperatura, concentração inicial do metal e tempo de contato são algumas das variáveis que influenciam diretamente a captação dos iões de metais pesados por resinas de permuta iónica (Gode et al 2006).

Recentemente, vários estudos foram realizados com o objetivo de otimizar a remoção de Cr (III) e Cd (II) com recurso a resinas, onde podem ser destacados os enumerados na Tabela 3.5.

Resinas de permuta catiónica do tipo Amberlite IR-120 (com matriz de poliestireno e grupo funcional sulfonato) podem ser aplicadas para remover o Cr (III) e Cd (II), com capacidade de permuta iónica até 35 mg/g (Dąbrowski et al. 2004; Kurniawan et al. 2006). Kocaoba & Akcin (2005) apresentaram um estudo com a resina Amberlite IR 120, onde encontraram as condições ótimas com concentração de 20 mg/L, pH 5.5, tempo de agitação de

20 min e quantidade a usar de resina de 100 mg. Os resultados obtidos mostram que a resina de permuta catiónica forte Amberlite IR 120 apresenta resultados satisfatórios na remoção e recuperação do crómio e cádmio. Resinas Amberjet 1200 e 1500 mostraram ótimos resultados na extração de crómio e cádmio, obtendo-se valores de adsorção de 200 mg Cd (II)/g e 188.67 mg Cr (III)/g, respetivamente.

Tabela 3.5: Capacidade de absorção de Cr (III) e Cd (II) utilizando resinas de permuta iónica

Referência	Resina	Metal extraído	Capacidade de adsorção
(Mustafa et al. 2008)	Amberlite IRC 50	Cr (III)	0.694 mmol/g
(Cavaco et al. 2007)	Diaion CR11	Cr (III)	11.5 mg/g (H+) 30.6 mg/g (Na+)
	Amberlite IRC86		31.7 mg/g
(Cavaco et al. 2009)	Amberlite IRC 748	Cr (III)	23.37 mg/g
	Diaion CR 11		24.70 mg/g
	Diphonix		24.40 mg/g
(Alguacil et al. 2004)	Amberlite IR-120	Cr (III)	16.3 mg/g
(Gode & Pehlivan 2006)	Lewatit S 100	Cr (III)	0.39 mmol/g
	Chelex-100		0.29 mmol/g
(Rengaraj et al. 2003)	1200H	Cr (III)	84.04 mg/g
	1500H		188.67 mg/g
	IRN97H		58.14 mg/g
(Pehlivan & Altun 2006)	Dowex 50W	Cd (II)	0.2460 mmol/g
(Malla et al. 2002)	Amberlite IRC 718	Cd (II)	1.06 mmol/g
(Bai & Bartkiewicz 2009)	Amberjet 1200H	Cd (II)	200mg/g
(Amara-Rekkab & Didi 2015)	Chelex-100	Cd (II)	15.65 mg/g.
(Wong et al. 2014)	D-401	Cd (II)	2.20 mmol/g

A resina de permuta iónica com melhores resultados para todas as formas químicas de crómio é a resina fibrosa FIBAN-22, pois contém ambas os grupos funcionais, carboxílico e imidazólio, sobre as fibras de polipropileno. Esta característica implica que o permutador atue tanto como permutador aniónico como catiónico. As colunas de adsorção com FIBAN-22 adsorvem os iões de crómio eficientemente a partir de efluentes, sendo os níveis de crómio no efluente tratado de apenas 0.006% (Dąbrowski et al. 2004).

Um dos métodos propostos para o tratamento de efluentes de Cr (III) baseia-se em quatro etapas. Na primeira fase, o Cr (III) é oxidado a Cr (VI) utilizando persulfato de sódio. A solução obtida é passada numa coluna com Amberlite IV-120 para remover os iões de sódio, cálcio e magnésio. Em seguida, o Cr (VI) é reduzido a Cr (III) no efluente utilizando metanol. Por último, faz-se a adsorção de iões de Cr (III) em Amberlite IR-120 que é regenerada com uma solução de H₂SO₄ (Dąbrowski et al. 2004).

Outro processo de recuperação de Cr (III) a partir de efluentes industriais, é conhecido como IERECHROM. O processo de regeneração usa a resina Purolite C-106 para a eluição de íons de crómio (Dąbrowski et al. 2004; Petruzzelli et al. 1995). Numa primeira etapa é utilizada uma solução de peróxido de hidrogénio (H_2O_2), forçando a deslocação e separação das formas aniónicas (cromatos e aluminatos) do permutador catiónico. A segunda fase consiste na purificação do leito, onde as soluções férricas e de sulfato de alumínio resultantes são recicladas como agentes de floculação. A restante solução de cromatos é então reutilizada pela indústria de metalúrgica, após redução de Cr (VI) para Cr (III) (Dąbrowski et al. 2004; Petruzzelli et al. 1995). Este processo permite a remoção e separação de crómio quase puro (99%), para posterior reutilização, a partir de outros metais interferentes e compostos orgânicos (Petruzzelli et al. 1995).

3.4. Adsorção

A adsorção é reconhecida como um método eficaz e económico para tratamento de águas residuais contendo metais pesados. O processo de adsorção permite flexibilidade quanto ao seu dimensionamento e funcionamento e, em muitos casos produz um efluente tratado de elevada qualidade. Além disso, a adsorção é reversível, e portanto, os adsorventes podem ser regenerados por processos de dessorção adequados (Fu & Wang 2011).

Existem dois tipos de adsorção: Adsorção química e Adsorção física. Na adsorção química (quimissorção), o soluto adere ao sólido estabelecendo ligações covalentes com este, ou seja, ocorre reação química. Isto implica que as moléculas tenham possibilidade de formar ligações fortes com o sólido. É um processo irreversível, muito específico e é usado sobretudo em reações catalíticas e em processos de permuta iónica. Na adsorção física, o soluto adere ao sólido através de forças de atracção intermoleculares (do tipo *Van der Waals*). Desta forma não há qualquer rearranjo de átomos. O processo é reversível, pouco específico e podem formar-se várias camadas de moléculas adsorvidas à superfície (maiores quantidades adsorvidas).

O carvão ativado (CA) é amplamente utilizados na remoção de metais pesados, sendo que a sua utilidade deriva principalmente do seu elevado volume de microporos e mesoporos do qual resulta uma elevada área superficial (Fu & Wang 2011). O carvão ativado tem sido o adsorvente mais popular e amplamente utilizado em aplicações de tratamento de águas residuais em todo o mundo. Apesar do uso prolífico, o fabrico de CA por vezes é dispendioso devido à sua origem e valor da matéria-prima. O carvão ativado requer agentes complexantes para melhorar o seu desempenho na remoção de matéria inorgânica: A modificação química da superfície do CA com agentes oxidantes, como o ácido nítrico, também é usado para melhorar a sua capacidade de

adsorção. A capacidade de adsorção de Cr (III) no carbono oxidado é aumentada cerca de 300%, sendo o valor de adsorção de 30 mg Cr (III)/g. Isto pode ser atribuído ao facto de que a superfície oxidada de CA ter uma carga negativa maior do que a de CA não-oxidado (Babel & Kurniawan 2003). Também o cádmio pode ser adsorvido em CA, com valores próximos de 8mg/g. Estes resultados indicam que o Cr (III) e o Cd (II) são significativamente adsorvido em CA, e este método pode ser utilizado como uma alternativa eficiente para a sua remoção a partir de soluções aquosas (Leyva-Ramos et al. 1995; Leyva-Ramos et al. 1997).

Devido ao baixo custo e disponibilidade local, materiais naturais tais como quitosana, zeólitos, argila, resíduos de produtos provenientes de explorações industriais (cinzas volantes, carvão e óxidos), resíduos agrícolas, e substâncias naturais têm sido estudados como adsorventes para o tratamento de águas residuais que contêm metais pesados (Babel & Kurniawan 2003; Fu & Wang 2011). Na Tabela 3.6 estão apresentados alguns resultados obtidos na adsorção de Cd (II) e Cr (III) com adsorventes de baixo custo.

Tabela 3.6: Capacidades de adsorção de adsorventes de baixo custo na remoção de crómio e cádmio

Referencias	Material utilizado	Capacidade de adsorção (mg/g)	
		Cádmio (II)	Crómio (III)
(Ahmaruzzaman 2011)	Cinza voláteis	198	106
(Kumar & Bandyopadhyay 2006)	Casca de arroz (fosfatos)	2000	-
(Ye et al. 2010)	Casca de arroz (alcalino)	126	-
(Bailey et al. 1999)	Quitosana	558	92
(Bailey et al. 1999)	Zeólito	84	26
(Kumar 2006)	Turfa modificada	-	76

É importante realçar o resultado obtido por Kumar & Bandyopadhyay (2006), onde obtém valores de 2000 mg/g na adsorção de Cd (II), usando casca de arroz modificado com fosfatos, com as condições ótimas de operação de pH 12 com um tempo de 60 minutos e temperatura de 40 °C. Na adsorção de Cr (III), podem ser destacados os valores obtidos quando adsorvido com cinzas voláteis (106.4 mg/g) e com a quitosana (92 mg/g).

Modelos de equilíbrio de adsorção

As isotérmicas de adsorção são consideradas as aproximações termodinâmicas mais apropriadas para avaliar a capacidade de adsorção. De entre muitos modelos, os que são provavelmente mais utilizados são o de Freundlich e Langmuir. Estas isotérmicas representam a quantidade de metal removida q (mg/g) em função da concentração de equilíbrio do metal C_e (mg/L), à temperatura constante.

- **Isotérmica de Langmuir**

Este modelo (Eq. 3.5) é baseado nos seguintes pressupostos: i) todos os centros ativos de adsorção possuem a mesma afinidade para o adsorbato, ii) a adsorção é limitada apenas a uma camada, iii) a adsorção ocorre em sítios localizados, iv) a adsorção é reversível e v) o número de espécies adsorvidas não excede o número total de centros ativos na superfície do adsorvente.

$$q = q_{\text{máx}} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.5)$$

em que q representa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, mg/g, $q_{\text{máx}}$ a quantidade máxima adsorvida, mg/g, C_e a concentração da solução no equilíbrio, mg/L e K_L a constante de equilíbrio de adsorção, L/mg. A forma linearizada do modelo de Langmuir é representada pela eq. 3.6.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L q_{\text{máx}}} + \frac{1}{q_{\text{máx}}} C_e \quad (3.6)$$

- **Isotérmica de Freundlich**

Esta isotérmica foi desenvolvida para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, isto é, superfícies constituídas por sítios ativos com diferentes afinidades de adsorção. A equação desta isotérmica é descrita na eq. 3.7.

$$q = K_F (C_e)^n \quad (3.7)$$

onde q é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, mg/g, C_e é a concentração em equilíbrio do soluto, mg/L, K_F é um parâmetro de afinidade que pode ser relacionado com a capacidade de adsorção, $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg})^{1/n}$ e n é o parâmetro que representa a intensidade de adsorção. Para se obterem os valores dos parâmetros K_F e n , ajusta-se a forma linearizada da equação de Freundlich (eq. 3.8) aos dados de equilíbrio experimentais.

$$\ln q = \ln(K_F) + n \times \ln C_e \quad (3.8)$$

4. Métodos de extração com IL: Estado da arte

A criação de processos e produtos químicos que reduzem ou eliminam o uso e a produção de substâncias perigosas tem um novo paradigma: o desenvolvimento e utilização de solventes benignos para substituição dos compostos orgânicos voláteis (VOC). VOC's são utilizados na dissolução, mistura, e separação em processos químicos e como meios de suporte em processos eletrolíticos. Os compostos orgânicos voláteis representam a maior parte das substâncias perigosas perdidas para a atmosfera, por incineração ou eliminação. Estratégias adotadas para a redução e/ou eliminação destes resíduos, incluem a eliminação dos solventes na síntese e a utilização de solventes mais benignos, tais como fluidos supercríticos ou líquidos iônicos (Forsyth et al. 2004). A aplicação de líquidos iônicos como substitutos de solventes, tem sido o foco de pesquisa nos últimos anos, tendo sido testados numa vasta gama de aplicações como solventes. Estes estudos conduziram a descoberta de vantagens específicas, como a especificidade e rendimento dos líquidos iônicos sobre os VOC's (Forsyth et al. 2004).

A descoberta do primeiro IL foi feita por químicos que executavam uma alquilação de Friedel-Crafts catalisada por $AlCl_3$ em meados do século XIX. O "óleo vermelho" formado durante o decurso da reação foi identificado mais tarde como um intermediário estável composto por um carbocátion e um anião tetracloroaluminato (Forsyth et al. 2004). Em meados do século XX, cátions heterocíclicos tais como piridínio e imidazólio foram combinados com o anião tetracloroaluminato para proporcionar sais líquidos que foram utilizados principalmente como eletrólitos em baterias e como solventes para a galvanoplastia de metais (Forsyth et al. 2004). No início de 1990 foram preparados, caracterizados e avaliados pela primeira vez líquidos iônicos estáveis em água e no ar (Forsyth et al. 2004).

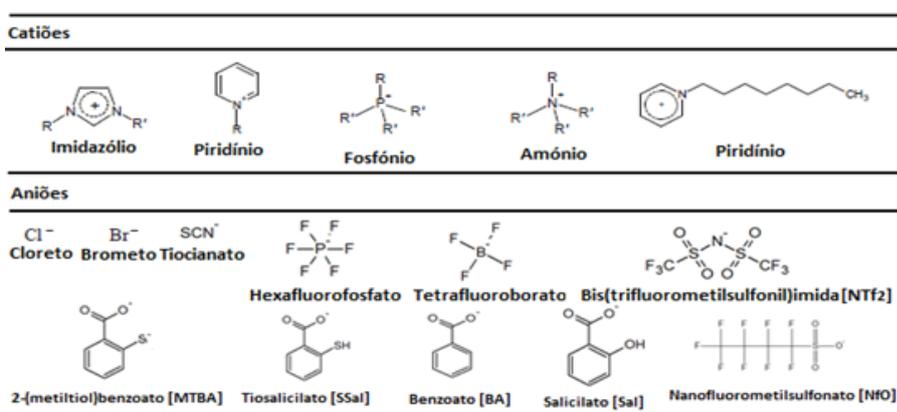


Figura 3: Exemplo de ILs mais comuns usados em processos de separação.

Os líquidos iónicos são sais com ponto de fusão baixo, formando assim, líquidos que são constituídos inteiramente por catiões e aniões (Forsyth et al. 2004). Os ILs são constituídos geralmente por catiões orgânicos tais como imidazólio, pirrolidínio, piridínio, amónio ou fosfónio e um vasto número de aniões, de origem orgânica ou inorgânica, tais como brometos, halogenetos, hexafluorofosfatos, sulfatos de alquilo, tosilatos, tetrafluoroboratos metanossulfonatos e bis(trifluorometilsulfonyl)imidazóis (Figura 3) (Flieger et al. 2014; Han & Row 2010).

Os líquidos iónicos foram amplamente utilizados como solventes para reações orgânicas, sendo contudo recente a sua aplicação na separação de íons metálicos por extração, sistemas de membrana e adsorção (Regel-Rosocka & Wisniewski 2011). O interesse crescente na área de líquidos iónicos é em parte atribuído à grande diversidade de aplicações destes materiais, desde reações catalíticas de eletrólitos, separação de química de polímeros, bem como as aplicações de substituição de solventes originais (Forsyth et al. 2004).

Devido a serem líquidos à temperatura ambiente, são chamados de “*room temperature ionic liquids*” (RTIL), existindo ainda ILs com ponto de fusão a temperaturas inferiores a 0 °C (Flieger et al. 2014). A natureza não-inflamável e não-volátil dos ILs torna-os uma excelente escolha para o desenvolvimento de processos mais seguros e “amigos” do ambiente (Han & Row 2010).

Algumas propriedades, como a hidrofobicidade e a estabilidade térmica dos IL são determinados pela parte aniónica. A maior parte dos líquidos iónicos contendo aniões cloreto são miscíveis em água, pelo contrario os compostos de $[PF_6^-]$ ou $[Tf_2N^-]$ são hidrofóbicos (Regel-Rosocka & Wisniewski 2011). No catião de 1-alkil-3-alkylimidazólio, substituindo o anião $[PF_6^-]$ por $[BF_4^-]$ aumenta dramaticamente a solubilidade do IL em água, sendo que se for substituído por $[Tf_2N^-]$ diminui a solubilidade em água. Os líquidos iónicos contendo na sua composição aniões como haletos, tetrafluoroboratos, tiocianatos, sulfónicos, trifluoroacetatos e nitratos são solúveis em água, enquanto que contendo hexafluorofosfato ou aniões bis(trifluorometilsulfonyl)imidazóis formam sistemas de duas fases com água (Flieger et al. 2014). Os ILs geralmente, tem viscosidades elevadas, apresentam pressão de vapor muito baixa, podendo considerar-se efetivamente não-voláteis. Apresentam elevada estabilidade térmica sobre uma ampla faixa de temperatura, não sendo em condições normais inflamáveis (Flieger et al. 2014).

ILs são considerados como alternativas para solventes orgânicos clássicos e, como tal, têm sido aplicados em diversas áreas, tais como a síntese orgânica, eletroquímica, extração líquida, catálise, e processos de polimerização (Han & Row 2010). A sua aplicação nas técnicas de

separação tem atraído grande atenção. Os ILs à base de imidazólio têm sido utilizados como fase estacionária estável para cromatografia gasosa (Han & Row 2010).

4.1. Extração Líquido - Líquido

A extração líquido-líquido é uma técnica utilizada na indústria há mais de 60 anos. No entanto, como consequência dos desenvolvimentos industriais e económicos, existem novos desafios a enfrentar. Recuperação de iões metálicos provenientes de fontes secundárias, e o tratamento de efluentes onde se pretende atingir padrões de "descarga zero" são as razões para a procura contínua de novas soluções, onde o uso dos ILs é promissor (Regel-Rosocka & Materna 2014). Alguns ILs são adequados para a extração líquido-líquido, devido à imiscibilidade em água e elevada solubilidade que as espécies orgânicas têm nos ILs. O projeto de processos de separação seguros e ambientalmente benignos desempenham um papel cada vez mais importante no desenvolvimento das tecnologias de extração, como os ILs são considerados "green solvents", esta é a aposta de futuro (Han & Row 2010).

4.1.1. Extração de metais com ILs

Líquidos iónicos contendo anéis azotados

Os principais ILs contendo catiões com anéis azotados na sua constituição estão representados na Figura 4. Estes ILs são os sistemas de extração mais investigados e descritos na literatura para a separação de iões metálicos, que geralmente substituem solventes orgânicos voláteis em sistemas convencionais (Regel-Rosocka & Materna 2014).

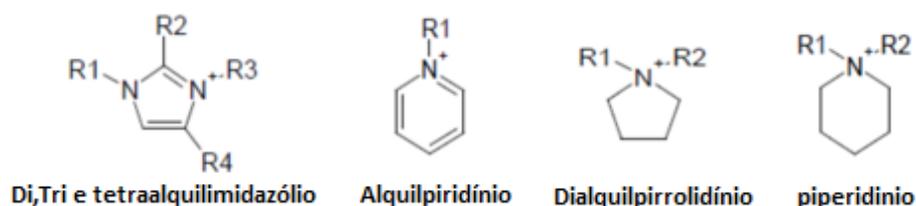
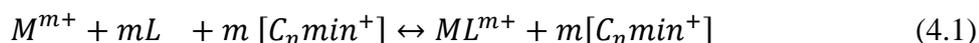


Figura 4: Representação de ILs contendo catiões com anéis azotados na sua constituição (adaptado de Moosavi 2013).

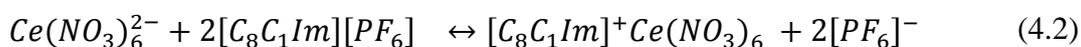
O 1-alkilmetilimidazólio hexafluorofosfato $[C_nC_1Im][PF_6]$, e o 1-alkilmetilimidazólio tetrafluoroborato $[C_nC_1Im][BF_4]$, e o 1-alkilmetilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida $[C_nC_1Im][NTf_2]$ são os ILs mais aplicados na extração líquido-líquido (Regel-Rosocka & Materna 2014; Ghandi 2014). A seleção do anel imidazólio como catião deve-se à sua estabilidade em condições redutoras e oxidativas, baixa viscosidade e facilidade de síntese (Ghandi 2014).

Um mecanismo de extração de íons metálicos em líquidos iônicos de imidazólio pode ser descrito de acordo com a seguinte equação de permuta catiónica:



Onde L é o extratante convencional para catiões metálicos, sendo que o catião metálico liga-se ao extratante contido na fase orgânica, e em seguida, é trocado pelo catião imidazólio $[C_n mim^+]$ do líquido iónico. Adição de extratante não é obrigatório para a extração de íons metálicos utilizando líquidos iônicos a partir de meios aquosos (Flieger et al. 2014).

O exemplo de um mecanismo de extração eficiente sem a adição de extratantes é o de Ce^{4+} numa solução de HNO_3 com o LI $[C_8C_1Im][PF_6]$. O mecanismo de troca aniónica resulta na libertação do anião $[PF_6]$ na fase aquosa (Regel-Rosocka & Materna 2014):



ILs com base em piridínio são mais nobres em comparação com os seus homólogos com base em imidazólio (Ghandi 2014).

Na Tabela 4.1 são descritos os resultados mais significativos na extração de metais pesados com recurso apenas a ILs puros. De Los Ríos et al. (2012) apresenta resultados de extração muito elevados para Zinco e cádmio, com o IL $[omIm][BF_4]$. Também Domańska & Rękawek (2009) apresentam extrações quase completas para a prata usando três ILs com o catião imidazólio, sendo eles os $[eeIm][NTf_2]$, $[beIm][NTf_2]$, $[bmIm][PF_6]$. Outro resultado importante foi o obtido por Tong et al. (2013) na extração de ouro, obtendo uma percentagem de extração de quase 100% usando o LI $[HdmIm][Cl]$. A remoção de mercúrio, importante devido à sua toxicidade, foi obtida por (Germani et al. 2007) usando o IL $[omIm][PF_6]$, obtendo uma remoção de 90% ao fim de apenas 4h, tendo remoção completa ao fim de 12h. Na Tabela 4.1 apresenta-se outros resultados importante na extração de metais com ILs de imidazólio.

Quanto aos líquidos iônicos com base em piridínio, Papaiconomou et al. (2008) estudou as percentagens de extração nos íons metálicos, os melhores resultados obtidos foram para o Hg; usando os ILs com o catião $[4MOPYR]$ com os aniões $[TfO]$, $[NfO]$ e $[BF_4]$ obteve coeficientes de distribuição de 1000. Lee (2012) também estudou as percentagens de extração de IL com base em piridínio e piperidínio, obtendo extrações completas para a o paládio e o ouro com os líquidos iônicos $[MPTPYRRO][Tf_2N]$ e $[MPTPIP][Tf_2N]$.

Tabela 4.1: Revisão bibliográfica da extração líquido-líquido utilizando IL na extração de metais

Referencia	Líquido iónico	Condições experimentais	Metal extraído	Conclusões
(De Los Ríos et al. 2012)	[omim][BF ₄] [bmim][PF ₆] [omim][PF ₆] [bmim][NTf ₂] [omim][NTf ₂] [A336][Cl]	1 ml de solução aquosa contendo uma concentração conhecida de íons metálicos foi colocada em contacto com 1 mL de IL puro. A mistura foi agitada durante 5 min e centrifugada antes de ser deixada a 303 K num banho termostático sem agitação. A extração dos íons metálicos individuais de Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ e Fe ³⁺ , com concentrações de íons metálicos que variam entre 0.1 a 5 g/L.	Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ .	IL [A336][Cl] obtém percentagens de extração para o Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe ³⁺ superiores a 90% , enquanto que para o Cu ²⁺ não ultrapassa os 80%. O IL [omim][BF ₄] obtém extrações quase completas para Zn ²⁺ , e Cd ²⁺ enquanto que a extração de Cu ²⁺ e Fe ³⁺ foi perto de zero. Os restantes IL estudados, apresentam resultados de extração muito baixos.
(Egorov et al. 2010)	[A336] [TS]	Adição de 0.5 mL de IL a 2.5 mL de soluções aquosa do sal metálico. O sistemas de duas fases foi agitado durante 15 min Fe ³⁺ , 25 min Cu ²⁺ e Mn ²⁺ , e 30 para Ni ²⁺ . Após centrifugação durante 30 min, o volume necessário da fase aquosa foi retirado, e o valor de pH medido.	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺	[A336] [TS] é altamente eficiente na recuperação de metais em soluções aquosas, obtendo as percentagens de extração de 99% para o Fe ³⁺ e 89% Cu ²⁺ .
(Domańska & Rękawek 2009)	[eeim][NTf ₂] [beim][NTf ₂] [heim][NTf ₂] [beim][PF ₆] [heim][PF ₆] [bmim][PF ₆]	Ditizona foi usada para formar complexos de metal-Ditizona com os íons metálicos pesados, para extraí-los da solução aquosa para os ILs. Ditizona (50 mg) foi dissolvido em 50 ml de solução aquosa com 10% em peso de hidroxilamina (NH ₂ OH) e, após 20 min de agitação, foi centrifugada para separar os produtos de oxidação. Em seguida, a solução de ião metálico (concentração entre 30 a 80 ppm) foi adicionado à solução de ditizona.	Ag ⁺ , Pb ²⁺	Para o chumbo as percentagens de extração mais elevadas foram obtidas com os ILs [eeim][NTf ₂](81%), [beim][NTf ₂] (77%) e [bmim][PF ₆] (77%). Para a prata, com o IL [eeim][NTf ₂] e com o [beim][NTf ₂] foram obtidas percentagens de extração de 99% e com o [bmim][PF ₆] a extração foi de 99%.
(Kozonoi & Ikeda 2007)	[bmim][NfO] [pmim][NfO] [hmim][NfO].	As soluções aquosas foram preparadas por dissolução de uma quantidade apropriada de cloreto ou nitrato metálico em água destilada. Solução aquosa (3 cm ³) e IL (3 cm ³) foram introduzidos numa garrafa de 10 cm ³ . As duas fases foram misturadas a temperatura constante (295 ou 298 K).	Li ⁺ , Na ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , e La ³⁺	Num estudo comparativo para os três ILs, conclui-se que o [bmim][NfO] é o mais eficiente. As percentagens de extração conseguido com o [bmim][NfO] nos diferentes metais são Li ⁺ 38,7%, Na ⁺ 23,8%, Cs ⁺ 4,8%, Ca ²⁺ 81,3%, Sr ²⁺ 79,1%, e La ³⁺ 95,5%.

Tabela 4.1: Revisão bibliográfica da extração líquido-líquido utilizando IL na extração de metais (Continuação)

Referencia	Líquido iônico	Condições experimentais	Metal extraído	Conclusões
(Kogelnig et al. 2008)	[A336][TS] [A336][BA] [A336][Hex]	Água ultrapura e água fluvial filtrada, foram enriquecidas com uma solução padrão de cádmio para obter uma concentração total de 4 ppm/L. 0.5 ml de ILs e 8 ml de fase aquosa contendo Cd ²⁺ foram agitadas durante 10 min, seguido por centrifugação a 3500 rpm.	Cd ²⁺	Na água ultrapura, eficiências de extração de 99,9% foram obtidos para [A336] [TS], 16% para [A336] [Hex] e 13% com o [A336][BA]. Com a água do rio, o IL [A336] [TS] mostrou uma eficiência de 99,9%, sendo que o [A336][Hex] obteve 14% e o [A336][BA] 11%.
(Tong et al. 2013)	[C16mim][Cl]	A fase orgânica e a solução aquosa contendo Au ³⁺ ou iões metálicos mistos (Cu (II), Co (II), Ni (II), Fe (III), Al (III) e Sn (IV)) foram adicionados a um tubo de vidro (a razão de volume da fase aquosa para a fase orgânica foi Rw/o= 10).	Au ³⁺	O sistema composto pelo IL consegue obter uma extração de 98,81% de ouro a partir da fase aquosa. A reutilização do IL é possível, após vários ciclos de extração a perda de eficiência é de aproximadamente 1%.
(Fischer et al. 2011)	[A336][TS] [A336][MTBA] [A336][BA] [A336][Hex] [A336][SCN] [PR4][TS] [PR4][MTBA] [PR4][Sal]	Experiências em descontínuo foram realizadas por microextração em fase líquida (LPME). Extração de metais foram realizadas por LPME, com 20 mL de solução modelo contendo uma concentração de metal de 7.5 mg/L de Ag ²⁺ , As ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Pt ⁺ , Sn ³⁺ , e 75 mg/L de Cr ³⁺ , Cu ³⁺ , Ni ²⁺ e Zn ²⁺ .	Ag ²⁺ , As ²⁺ , Cd ²⁺ , Cr ³⁺ , Cu ³⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Pt ⁺ , Sn ³⁺ , Zn ²⁺ .	Todos os IL testados mostraram eficiências muito elevadas na extração de Ag ²⁺ , Hg ²⁺ e Pt ⁺ . Pelo contrário só uma pequena percentagem de As ²⁺ , Cr ³⁺ e Ni ²⁺ foram extraídas. Para o Hg ²⁺ todos os ILs conseguiram uma percentagem de extração entre os 80 a 100%. No caso do Ag ²⁺ , revela melhores percentagens de extração nos ILs que contem os aniões [TS], [MTBA] e [SCN], com recuperações entre 82 e 100%. Na extração de Pt ⁺ , os IL [A336][SCN] e [PR4][MTBA] revelaram eficiências muito elevadas, entre os 95 e 97%. O Cu ³⁺ e o Sn ³⁺ , obtiveram valores elevados com o IL [A336][TS] com extrações de 95% e 82% respetivamente. De referir que no caso do Cr ³⁺ o valor mais elevado foi obtido com o IL [A336][SCN] e o valor de extração foi de apenas 16%.

Tabela 4.1: Revisão bibliográfica da extração líquido-líquido utilizando IL na extração de metais (Continuação)

Referencia	Líquido iónico	Condições experimentais	Metal extraído	Conclusões
(Germani et al. 2007)	[bmim][PF6] [hmim][PF6] [omim][PF6]	Extração feita com volumes iguais de IL e solução aquosa de CaCl ₂ com pH de 4.7, sendo mantida sob agitação a temperatura constante de 60 °C.	Hg ²⁺	Para o Hg ²⁺ com o IL [bmim][PF6] e o [hmim][PF6] em 24-30 h toda a quantidade dos iões foi transferida para a fase orgânica. O Hg ²⁺ na extração com o IL [omim][PF6], após 4h, 90% de ião metálico foi removido, remoção completa em 12h.
(Wei et al. 2003)	[bmim][PF6]	20 ppm de iões metálicos foram adicionados à solução de ditizona. A extração de complexos de metal-ditizona foi realizada por mistura de 1 ml de IL com 5 mL do complexos de metal-ditizona e agitado durante 2 min. O estudo com a coexistência de outros iões metálicos na fase aquosa foi estudado misturando 500 ppm de diferentes iões metálicos na fase aquosa.	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Ag ⁺ .	O Cu ²⁺ foi extraído na fase do IL, ao passo que o Zn ²⁺ e Pb ²⁺ permaneceram na fase aquosa. Numa solução de Cu ²⁺ e Cd ²⁺ , cerca de 97% de Cu ²⁺ foi extraídos no IL [bmim][PF6], sendo que o Cd ²⁺ permaneceu na fase aquosa. Também numa solução de Ag ⁺ e Pb ²⁺ , cerca de 92% de Ag ⁺ foi extraídos em [bmim][PF6], sendo que Pb ²⁺ permaneceu na fase aquosa.
(Papaiconomou et al. 2008)	Ensaio 1: Catiões [omim], [3MOPYR] e [4MOPYR] com o anião [BF4]. Ensaio 2: Catião [4MOPYR] com os aniões [Tf ₂ N], [TfO] e [NfO]. Ensaio 3: Efetuado com os TSILs [4MPYRCN] [MPIPNCN] Com o anião [Tf ₂ N] Ensaio 4: TSILs	Adsorções foram realizadas a pH 7 e a 25°C, com concentrações dos iões metálicos entre 50 e 500 mg/kg. As experiências de extração foram realizadas através da mistura de uma amostra de solução inicial (normalmente 5 g) com o IL. Após as duas fases serem colocadas num agitador durante 48 h, foram centrifugados a 2500 rpm durante 20 min. As duas fases permaneçam em contacto durante mais 24 h, para se atingir o equilíbrio.	Solução com os metais: Na ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺ foi (ensaio 1); Na ⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Tl ⁺ , Pb ²⁺ , Sn ⁴⁺ , Ba ²⁺ (ensaio 2); Na ⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Tl ⁺ , Pb ²⁺ , Sn ⁴⁺ , Ag ⁺ , Pd ²⁺ (ensaio 3); Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Tl ⁺ , Pb ²⁺ , Sn ⁴⁺ , Ba ²⁺ (ensaio 4).	O IL [omim][BF4] obtém valores próximos de zero para todos os iões, exceto para Hg ²⁺ e Pb ²⁺ , onde apresenta um coeficiente de distribuição (D) de 24.9 e 11.9. O IL [3MOPYR][BF4] apresenta um D de 11 para o Pb ²⁺ e para o Hg ²⁺ o D é de 1000. Já o IL [4MOPYR][BF4] tem um D de 9 para o Pb ²⁺ e para o Hg ²⁺ o D é de 1000 (ensaio 1). Para os ILs [4MOPYR][TfO] e [4MOPYR][NfO], os resultados de extração são semelhantes aos de [4MOPYR][BF4], ambos obtém um valor de D de 1000 para o Hg ²⁺ . Apenas o mercúrio é extraída com os ILs de piridínio. Com o IL [4MOPYR][Tf ₂ N], nenhum dos iões foi extraído (ensaio 2) Para os ILs [4MPYRCN][Tf ₂ N] e [MPIPNCN][Tf ₂ N] o D para o Pb ²⁺ é de 1000 para ambos. Já quanto ao Ag ⁺ , o D obtido por estes ILs é de 41 e 8.1 respetivamente (ensaio 3).

Tabela 4.1: Revisão bibliográfica da extração líquido-líquido utilizando IL na extração de metais (Continuação)

Referencia	Líquido iónico	Condições experimentais	Metal extraído	Conclusões
	[MPYRROS ₂] [MPIPS ₂] Com o anião [Tf ₂ N]			Os ILs [MPYRROS ₂][Tf ₂ N] e [MPIPS ₂][Tf ₂ N] tem um D de 1000 para Cu ²⁺ e Hg ²⁺ . Todos os restantes iões perto um D de 1, com exceção de Sn ⁴⁺ que apresenta um D de 4.35 para [MPYRROS ₂][Tf ₂ N] e 70.5 para [MPIPS ₂][Tf ₂ N] (ensaio 4)
(Visser et al. 2001)	TSIL com os catiões imidazólio com tioéter anexado (1), com derivados de tiourea (2 e 3), e com derivados de ureia (4 a 6), todos com o anião [PF ₆] (Figura 4-5)	Coeficientes de distribuição dos iões metálicos foram determinados misturando volumes iguais de IL com fases aquosas e seguido por agitação (2 min) e centrifugação (2 min) para equilibrar as fases. A adição de CaCl ₂ ou CdCl ₂ (5 mL) foi seguida pela agitação (2 min) e centrifugação (2 min) para garantir que as fases foram separadas totalmente.	Hg ²⁺ e Cd ²⁺	Em geral, os coeficientes de distribuição de Cd ²⁺ são inferiores aos observados para o Hg ²⁺ , e, no caso dos TSIL's 4 e 6, as diferenças observadas são de uma ordem de grandeza. Coeficientes de distribuição de 710 são obtidos para o Hg ²⁺ com o IL 3. Para os vários TSIL o valor de D para o Hg ²⁺ são maiores na seguinte ordem ureia > tiourea com "cauda" > tioeter > tiourea, enquanto que para o Cd ²⁺ diminui na seguinte ordem tiourea com "cauda" > tioeter > urea > tiourea.
(Lee 2012)	1-[MPS2PYRRO] 2- [MPS2PIP] 3- [MPTPYRRO] 4- [MPTPIP] 5- [MBCNPIP] 6- [4MBCNPYR] 7- [MOPYRRO] 8- [MOPIP] 9- [MBCNPYRRO] Com o anião [Tf ₂ N]	As concentrações usadas de iões metálicos foram entre 100 e 200 mg/kg. O IL (0.8 g) foi misturado com a solução inicial (4 g) num agitador. A mistura é centrifugada a 2500 rpm durante 20 min. <ul style="list-style-type: none"> Soluções de apenas um metal: Extração de iões de prata em solução aquosa de nitrato de prata a pH 5.9 e 25 °C. Extração de iões de paládio em solução aquosa de cloreto de paládio a pH 2.8 e 25 °C. <ul style="list-style-type: none"> Soluções de vários metais: A concentração de cada ião metálico (Li ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ e Au ³⁺) em água era de 200 mg/kg, com pH 3.4 e 25 °C.	Ag ⁺ , Pd ²⁺ , Au ³⁺ .	Nos testes utilizando apenas soluções com um metal, com os ILS 1,2,5 e 6 as percentagens de extração para a prata foram de aproximadamente 100%. Na extração de paládio foram obtidas percentagens de extração de aproximadamente 100% para os ILS 2, 3, 4, 5 e 6. E no caso da remoção de ouro as percentagens de extração foram de 100% para os ILS 2, 3, 4, 5 e 6. O IL2 mostrou ser seletivo para o ouro numa solução com Li ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , e Au ³⁺ . Apenas o ouro teve extração de 100%, sendo que os restantes ficaram todos abaixo de 10%
(Rajendran et al. 2010)	Tetrapropilamónio benzoato (IL1)	As quantidades de ILS usados na extração foram de 1 e 0.5 ml sendo misturados com 40 mL de	Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ .	As percentagens mais elevadas na remoção de zinco foram obtidas com o IL8 e IL2 sendo de 93 e 65%

Tabela 4.1: Revisão bibliográfica da extração líquido-líquido utilizando IL na extração de metais (Continuação)

Referencia	Líquido iônico	Condições experimentais	Metal extraído	Conclusões
	salicilato (IL2) antranilato (IL3), tetrabutilamônio benzoato (IL4) salicilato (IL5), antranilato (IL6), tricaprilmetilamônio benzoato (IL7) salicilato (IL8) antranilato (IL9).	Zn ²⁺ , 8ml de Ni ²⁺ , 40 mL de Pb ²⁺ , 10 mL de Fe ³⁺ e 10 mL de Cu ²⁺ . A mistura das soluções foi agitada durante uma hora sendo em seguida centrifugada a 3500 rpm.		respetivamente. As percentagens de remoção de níquel para o IL6 e IL5 são de 84 e 68% respetivamente. Para o chumbo, vários ILS obtiveram percentagens de extração elevadas, sendo que os ILS 3, 8 5 e 1 apresentam remoções de 88, 88, 85 e 82% respetivamente. Na remoção de ferro o IL5 é o que obtém uma maior percentagem de extração (94%), sendo que os ILS 1, 6, 4 e 7 também têm percentagens elevadas (88, 86, 82 e 82%) Apenas para o cobre as percentagens de extração são baixas, sendo que a mais elevada é de 47%, obtida com o IL9.
(Fortuny et al. 2012)	ALiCY	Solução de 10 mL de H ₃ BO ₃ com 0,5 M de NaCl com uma concentração de boro de 1g/L foi adicionada a 10 mL de solução do IL. Em seguida foi agitada durante 20 min a 23 °C.	B ⁺	Nestas condições experimentais, a percentagem máxima obtida na extração de boro foi de 60%.

Líquidos iónicos de amónio e fósforo

Os ILs à base de fósforo são mais nobres do que os ILs com base em piridínio e imidazólio, apresentam maior estabilidade térmica (em alguns casos até cerca de 400 °C) em comparação com os de amónio e de imidazólio. Esta notável propriedade torna-os adequados para as reações a mais de 100°C (Ghandi 2014). Recentemente, a utilização de ILs à base de fósforo, como o cloreto de trihexil(tetradecil)fósforo, Cyphos IL 101, tem ganho atenção crescente, devido à grande hidrofobicidade e estabilidade térmica, quando comparado com os análogos à base de amónio (Stojanovic & Keppler 2012). Cyphos IL 101 foi desenvolvido como fase estável para a transferência de catalisadores (Stojanovic et al. 2011). Na Figura 5 estão representados os ILs Cyphos 104 e Cyphos 109, que também são muito utilizados na extração de iões metálicos. É importante referir que a parte cationica dos líquidos iónicos Cyphos (nome comercial) é sempre igual, o único que difere é a parte anionica.

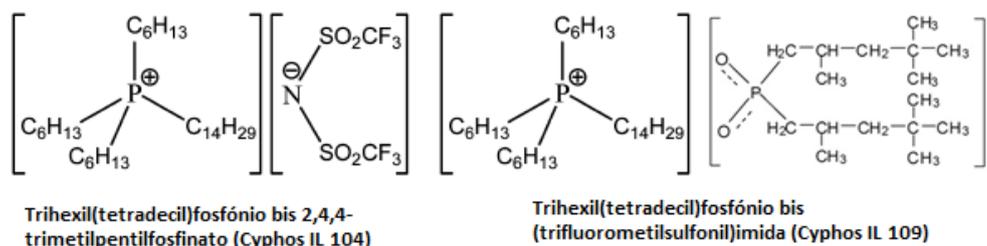
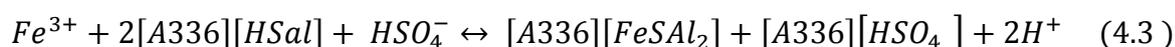


Figura 5: Exemplos de ILs de fósforo mais usados em extração líquido-líquido.

Cloreto de metiltrioctilamónio, (Aliquat 336) é hoje amplamente utilizado como agente de extração de metais, catalisador e agente tensoactivo (Stojanovic et al. 2011). Aliquat 336 tem sido grande destaque como permutador iónico para a remoção de diferentes espécies metálicas em soluções com ácido clorídrico. Os valores elevados obtidos na remoção ganham ainda mais destaque se forem comparação com extratores de amina utilizados convencionalmente como Alamine 336 ou Amberlite LA-1 (Stojanovic & Keppler 2012).

Cloreto de metiltrioctilamónio (Aliquat 336), mais comumente representado como [A336][Cl] (designação convencional dos ILs de amónio) mostra ser eficiente na extração de espécies metálicas como Pd²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺. Por sua vez metiltrioctilamónio tiosalicilato [A336][TS] fornece capacidade de ligação muito forte em relação ao Cd²⁺ (Flieger et al. 2014; Stojanovic & Keppler 2012). O mecanismo de extração de ferro utilizando líquidos iónicos com o catião amónio, foi explicada por Egórov, através da equação 4.3:



Todos estes resultados obtidos com ILs de amónio, explicitados anteriormente, podem ser encontrados na Tabela 4.1, com explicação mais detalhada.

Para os ILs com base em fósforo podem ser destacados os valores obtidos por Fischer et al. (2011) na extração de prata, mercúrio e platina, sendo que a maior percentagem de extração foi obtida com [PR4] [MTBA], com extração de 97% de platina.

No entanto, a aplicação de ILs em processos de extração líquido-líquido tem várias desvantagens. Devido à alta viscosidade, o uso de solventes orgânicos é por vezes inevitável, influenciando tanto o preço como a parte ecológica do processo. O mecanismo de extração baseia-se na permuta de iões e, portanto é fortemente dependente da composição da fase aquosa. Além disso, o potencial de lixiviação tanto do IL como do solvente orgânico na fase aquosa podem representar um risco ambiente adicional.

A substituição da extração líquido-líquido pode ser feita aumentando a estabilidade do agente de extração através da imobilização dos ILs em diferentes materiais sólidos ou via encapsulação dos ILs em diferentes matrizes sólidas. No entanto, o principal desafio relativamente a estas abordagens é conseguir atingir o desempenho elevado da extração dos ILs em separação líquido-líquido, nas separações sólido-líquido.

A fim de aumentar a capacidade de extração, é possível combinar as propriedades favoráveis dos catiões de diversos ILs, como hidrofobicidade e estabilidade térmica com diferentes aniões funcionalizados, formando líquidos iónicos de tarefa específica (TSIL) (Stojanovic et al. 2011).

Extração com *Task Specific Ionic Liquids* (TSIL)

Davis e Roger introduziram o conceito de líquidos iónicos com tarefas específicas pela primeira vez para descrever líquidos iónicos que foram projetados especificamente para extrair iões metálicos. Grupos de ligação de iões metálicos, tais como tioéter, tioureia e ureia foram incorporados ao catião imidazólio (Lee 2006).

O conceito de produção de líquidos iónicos com exclusividade para a extração de metais é uma abordagem bastante promissora. Estes TSIL's contêm entidades apropriadas inseridas no catião do IL, e combina as propriedades de um IL com os compostos de extração clássicos (Stojanovic & Keppler 2012). São um tipo particular de ILs, com funções específicas para se obter uma aplicação exata e elevada seletividade para os iões metálicos selecionados (Regel-Rosocka & Materna 2014). No entanto, a preparação deste tipo de ILs funcionalizados envolve várias etapas síntese, tornando a produção de TSLI ainda mais cara. Além disso, apresentam viscosidade extremamente alta e tem que ser dissolvido em 'RTIL clássicos' ou solventes orgânicos antes da extração. Até agora quase nada é conhecido sobre a influência do

grupo funcional sobre a biodegradabilidade e a toxicidade aquática (Stojanovic & Keppler 2012).

Num estudo de extração de metais, Visser et al (2001) sintetizou ILs de imidazólio hexafluorofosfato anexando na parte catiónica diferentes partes de tioureia, uréia e tioéter. Estes TSIL apresentam grande potencial de extração para Hg (II), na Figura 6 apresenta-se uma representação destes TSIL.

Acrescentar um grupo funcional no catião oferece uma série de vantagens tais como a diversidade de metais possíveis de extrair, estabilidade e seletividade controlada (Stojanovic & Keppler 2012; Flieger et al. 2014; Visser et al. 2001). TSIL's acoplados com tiol, uréia, tioureia, tioéter, permitem também a absorção de iões metálicos, tais como Pt (II) e Cd (II) em soluções aquosas (Anja & Bernhard,2012).

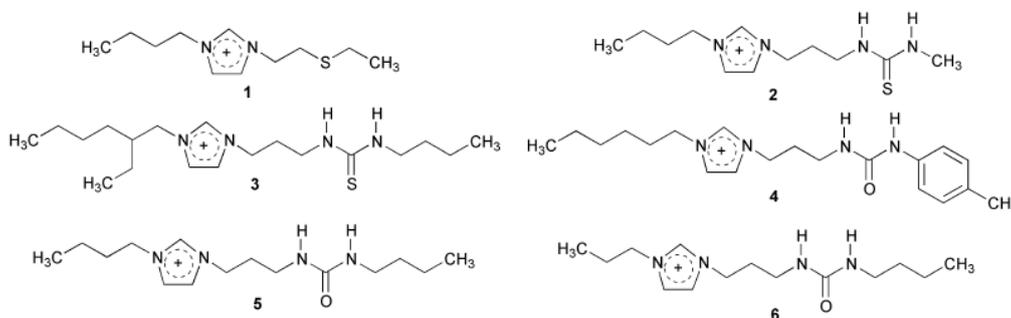


Figura 6: Representação de ILs de tarefa específica, (TSIL) sendo os grupos acoplados no catião de imidazólio, 1-tioeter, 2 e 3- derivados de tioureia e 4 a 6- derivados de ureia (adaptado de Visser et al. 2001).

Além disso, alguns grupos de trabalho sintetizaram TSILs através da ancoragem de um grupo funcional ao anião. Ancorando diferentes grupos funcionais para o anião, é possível combinar a hidrofobicidade de catiões de amónio - e fosfónio com a afinidade do grupo funcional em direção às espécies de metal selecionadas e, portanto, aumentando tanto a eficiência e a seletividade do agente de extração (Stojanovic & Keppler 2012).

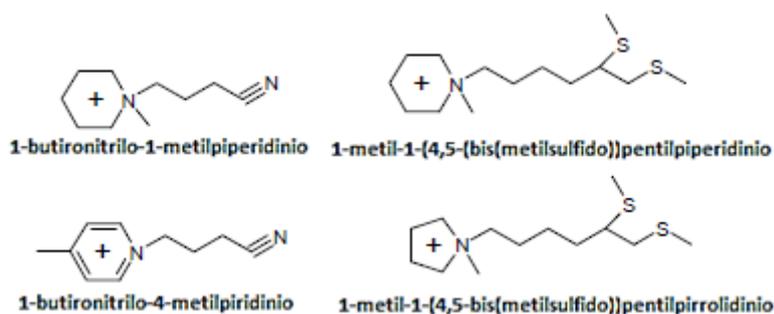


Figura 7: Representação de TSIL's acoplados a catiões de piperidínios, piridínios e pirrolidínio (adaptado de Lee 2012).

Outros grupos de investigação como Papaiconomou et al. (2008) e Lee (2012), estudaram a extrações de metais pesados com TSIL com grupos específicos anexados a piperidínios e piridínios, entre eles o butironitrilo e o 4-5-bis(metilsulfido). Na Figura 7 estão

representados exemplos deste tipo de TSIL. Na Tabela 4.1 estão explicados com mais detalhe os processos de extração com este tipo de TSIL, onde são apresentadas as condições experimentais e as principais conclusões obtidas nos artigos em questão.

4.2. Extração Sólido - Líquido

Como foi referido nos capítulos de extração líquido-líquido, alguns inconvenientes são encontrados no processo de separação, como a grande quantidade de ILs utilizada, alta viscosidade e dificuldades na separação e recuperação dos ILs e dos metais pesados. Ultimamente, os ILs têm sido estudados de forma a ser possível a sua imobilização em suportes sólidos de forma a ultrapassar as desvantagens referidas. Assim um novo conceito de líquidos iónicos impregnados em suportes sólidos (SIL) foi proposto (Zhu et al. 2012). SILs foram desenvolvidos a fim de combinar as vantagens inerentes tanto da extração líquido-líquido como das propriedades de permuta iónica dos materiais adsorventes poliméricos convencionais (Kabay et al. 2010).

As principais vantagens dos SILs é ser possível a redução das quantidade de ILs utilizadas nas extrações, apresentarem uma área superficial mais elevadas, o mecanismo simples de interação entre os iões metálicos com os SILs, a possibilidade de tratar as soluções não clarificadas e possibilidade de adotar um processo de separação sólido-líquido em contínuo. Outra das razões é que a preparação de SIL é relativamente simples e versátil. É possível obter uma vasta gama de materiais adequados para a extração de iões em solução aquosa, utilizando inúmeras combinações de suportes sólidos e ILs (Kabay et al. 2010; Zhu et al. 2012).

Os ILs podem ser imobilizados em matrizes sólidas através de técnicas físicas ou químicas. A imobilização física de um IL pode ser realizada por impregnação simples, método de sol-gel, ou encapsulamento (Zhu et al. 2012). SIL preparados através do método físico foram obtidos por simples impregnação de IL em suportes poliméricos sintetizados. Outro método para a preparação é a polimerização de estireno e divinilbenzeno na presença de agentes de extração (Liu et al. 2012). Resina de Merrifield preparada por ancoragem de sais de imidazólio foi também utilizada como suporte polimérico na preparação de SILs. O IL de imidazólio foi impregnado em conjunto com Cyanex 923 para extração de Sc (III) (Figura 8) (Liu et al. 2012).

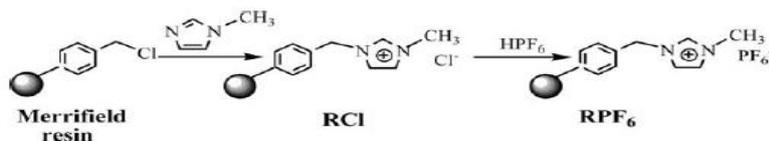


Figura 8: Esquema da impregnação da resina Merrifield com o LI e o extratante Cyanex 923.

Na imobilização química de um IL, os ILs são suportados em suportes sólidos através de ligações covalentes. Os suportes sólidos usados para a imobilização incluem materiais inorgânicos porosos e polímeros, tais como carvão ativado, gel de sílica, Al₂O₃, resina de poliestireno e membranas poliméricas (Zhu et al. 2012).

No entanto, alguns SILs têm relativamente baixa estabilidade, pois em alguns casos, pequenas quantidades de agente de extração pode lixiviar-se dos suportes durante os ciclos de extração. A maioria dos SILs utilizam polímeros de estireno-divinilbenzeno como suporte para a separação de iões metálicos, por exemplo, a “família” de resinas Amberlite XAD é muito utilizada (Zhu et al. 2011).

Na Tabela 4.2, está representada uma revisão bibliográfica, onde se apresentam resultados de extrações solido-líquidos de metais pesados recorrendo a ILs impregnados em matrizes solidas (SILs). Será feita uma breve apresentação dos métodos de impregnação utilizados, as condições experimentais, e as principais conclusões dos artigos estudados. Será dada especial atenção aos valores obtidos das quantidades de metais adsorvidas pelos SILs; os resultados obtidos nos testes de dessorção, se os SIL ao fim de vários ciclos de sorção/dessorção mantem a mesma eficiência, e quais são os eluentes usados na dessorção. Os melhores eluentes devem conseguir remover os iões metálicos adsorvidos nos SILs, sem que afetem a eficiência do processo.

Pela revisão efetuada, podemos concluir que o IL mais utilizados neste tipo de extração é o Cyphos 101, que é estudado por vários autores. Entre eles destaca-se os estudos efetuados por Ricardo Navarro et al. (2014 e 2012), onde estuda a impregnação de Cyphos IL 101 na resina Amberlite XAD 4, na remoção de iões metálicos como Hg (II), Pt (IV) e Bi (III) onde obtém quantidades adsorvidas de 102 mg de Hg (II)/g resina, 75 mg de Pt (IV)/g resina, 84 mg de Bi (III)/g resina. Arias et al. (2011) com o mesmo tipo de impregnação obtém uma capacidade de adsorção para o cádmio de 37 mg de Cd (II)/g resina.

É importante referir o estudo de Liu et al. (2010) que mostra que tanto o IL com base em fosfónio (Cyphos IL 104), quer o IL com base em amónio ([A336] [C272]), impregnados pelo método de Sol-Gel em TEOS, não apresentam afinidade para o crómio trivalente (q_{\max} de 2 mg/g para os dois IL referidos), pelo contrario, para a forma hexavalente apresenta valores de q_{\max} 14 e 12 mg de Cr(VI)/g de resina respetivamente.

Para os líquidos iônicos com base em imidazólio apenas dois estudos foram encontrados, ambos com o líquido iônico $[C_8min][PF_6]$, sendo que no caso de Zhu et al. (2011) a impregnação foi feita numa resina Merrifield, onde o extratante Cyanex 923 foi impregnado em conjunto com o IL, estando representado na Figura 8 um esquema do método de impregnação. No caso de Sun et al. (2008) a impregnação foi feita numa resina Amberlite XAD-7, onde o extratante Cyanex 923 também está presente. Os resultados de extração de Ítrio e Escândio, obtidos por Sun et al. (2008), demonstram que as capacidades de adsorção para Sc (III) são de 0,993 mmol/g, sendo este valor maior do que o obtido para o Y (III), que é de 0,573 mmol /g. Os resultados obtidos por Zhu et al. (2011) mostram que a extração se desenvolve rapidamente, sendo necessários apenas 30 min para alcançar o equilíbrio com o SIL com $[C_8min][PF_6]$ e Cyanex 923. A eficiência de extração do Sc (III) foi de 66,6% quando o tempo de contato foi de 30 min.

A extração com resinas impregnadas com ILs de amônio, foram estudados por Kalidhasan et al. (2013), que mostrou que o brometo de metiltrioctilamônio ($[A336][Br]$), impregnado em Amberlite XAD-7 apresenta grande afinidade para o Cr (VI), pois a SIL apresenta uma capacidade de adsorção de 196 mg Cr (VI) por g de resina. Também Xiaoqi et al. (2009) apresentaram um estudo com o IL metiltrioctilamônio sec-nonilfenoxi acetato ($[A336][CA-100]$) impregnado em Amberlite XAD-7, onde demonstra que o SIL apresenta uma capacidade de adsorção de 0.042 mmol de Sc (III)/g de resina.

Como foi referido anteriormente, na Tabela 4.2 também estão resumidos alguns valores de dessorção e reutilização das SIL, pela análise dos artigos, pode-se entender que o método de impregnação seco é o mais eficiente e pelo menos durante 5 reutilizações não existe perda de eficiência na extração, ou seja, não existe perda de IL da matriz sólida.

Os eluentes mais usados são o ácido nítrico, ácido clorídrico, ácido sulfúrico e até em alguns casos uma lavagem com água demonstra ser eficaz.

Tabela 4.2: Revisão bibliográfica da extração sólido-líquido usando IL impregnados em matrizes sólidas (SIL)

Referências	Metal extraído	Resina impregnada	Líquido iónico	Método de impregnação	Condições experimentais	Resultados/ conclusões
(Gallardo et al. 2008)	Zn (II)	Amberlite XAD-7	Cyphos IL 101	A impregnação foi realizada colocando 10 g de Amberlite XAD- 7 com 25 mL de acetona, durante 24 horas. Quantidades variáveis de Cyphos IL 101 foram diluídas em acetona e foram adicionados à solução com a resina durante 24 h, sob agitação.	<p>Adsorção</p> <p>Realizadas em soluções contendo metais com concentração de 20 mg/L. O q_{IL} variou entre 25 e 580 mg/g. A razão sólido/ líquido é de 4 g/L. A mistura foi mantida sob agitação durante 24 h, a 150 rpm e 20°C.</p> <p>Isotérmicas de adsorção</p> <p>Realizadas utilizando resinas com q_{IL} de 100, 310 e 400 mg/g em soluções de Zn (II) (20-160mg/L) em HCl 3M, a temperatura controlada (10, 20 e 40 °C).</p> <p>Dessorção</p> <p>Realizada colocando a SIL em contacto com 25 ml de eluente (0.1 M de H₂SO₄, HNO₃ 0.1 M; 0.1M Na₂SO₄; e água desmineralizada) durante 24 horas. A dessorção foi operada em dois passos sucessivos.</p>	<p>Os valores obtidos na impregnação da resina variou entre 25 e 580 mg Cyphos IL 101 por g de resina.</p> <p>A 20°C o aumento do q_{IL} resulta no aumento tanto na capacidade máxima de adsorção como no coeficiente de afinidade. A capacidade máxima de adsorção obtida com o Cyphos IL101 (q_{IL}: 400 mg/g) foi de q_{max} igual a 20.9 mg Zn (II) por g de resina.</p> <p>No estudo da dessorção, no caso do ácido nítrico, o primeiro passo de dessorção recuperou mais de 95% de Zn (II). Os elementos com maior capacidade de dessorção são: HNO₃ >> H₂SO₄ > Na₂SO₄ > H₂O.</p> <p>É importante observar que com o H₂O, após dois passos de dessorção foi possível atingir uma recuperação completa do metal.</p>
(Liu et al. 2010)	Cr (III) e Cr (VI)	TEOS	Cyphos IL 104 [A336][C272]	<p>Impregnação por sol-gel: Misturar 25 mL de TEOS com 2.5 mL de ácido fórmico e água desionizada.</p> <p>Em seguida juntar, 0.004 mol de Cyphos IL 104, ou [A336][C272] , consoante o líquido iónico pretendido.</p>	<p>Adsorção</p> <p>0.040 g de IL impregnado foram colocado em contato com 10 mL de soluções de Cr (VI) ou Cr (III). Os frascos foram agitados durante 4 horas a 25°C.</p> <p>Isotérmicas de adsorção</p> <p>C_i Cr (VI) de 60 mg/L, com 1 mol/ L de HCl; razão S/L de 4.0 g/L;</p> <p>C_i Cr (III) 60 mg/L, pH 4.6; razão S\L de 4.0 g/L.</p> <p>Dessorção</p>	<p>Para o Cr (III) com o IL Cyphos IL 104 obtém-se um valor de adsorção de 2.14 mg/g e com o [A336][C272] obtém-se 2.38 mg/g.</p> <p>Quanto as isotérmicas de adsorção, para o Cr (VI) com Cyphos IL 104 obtém-se um q_{max} de 14.63 mg/g e com o [A336][C272] obtém-se 12.75 mg/g.</p> <p>Na dessorção dos metais, no caso do Cr (VI) o NaOH (1 mol/L) consegue recuperações de aproximadamente</p>

Tabela 4.2: Revisão bibliográfica da extração sólido-líquido usando IL impregnados em matrizes sólidas (SIL) (Continuação)

Referências	Metal extraído	Resina impregnada	Líquido iônico	Método de impregnação	Condições experimentais	Resultados/ conclusões
					Soluções de 0.1 mol/L de EDTA, 1.0 mol/L de HCl e NaOH entre 0.1-1 mol/L. Os íons de Cr (III) e Cr (VI) foram colocados no meio de dessorção e agitou-se durante 4 h a 25 °C.	99%. Para o Cr (III) o HCl (1 mol/L) consegue recuperações de aproximadamente 90%.
(Arias et al. 2011)	Cd (II)	Amberlite XAD-7	Cyphos IL 101	Juntar Cyphos IL-101 diluído em acetona (0,5 M) à suspensão da resina (5g Amberlite com 25 mL de acetona) durante 24 h.	Adsorção Soluções de Cd (II), foram preparadas em soluções de HCl com diferente concentrações (0.001-8 M), e as concentrações do metal variam entre 5 e 200 mg de Cd/L. Misturou-se a resina com o soluções de Cd (II) durante 24 h com uma razão sólido/líquido de 4 g/L, com velocidade de agitação de 150 rpm, a temperatura constante. Isotérmicas de adsorção Colocar sob agitação, uma quantidade fixa de IL SIL (q_{LI} : 99-416 mg/g) com um volume fixo (m/V: 4 g/L) numa solução de HCl 1 M, contendo Cd (II) (concentrações entre 60 e 200 mg/L). Dessorção A resina carregada com o metal foi misturada durante 24 horas com 25 mL de uma série de eluentes: água, Na ₂ SO ₄ (0.1 M), HNO ₃ (0.1 M), H ₂ SO ₄ (0.1 M).	Valores de adsorção máximos (q_{max}) obtidos com a resina com um q_{IL} de 287 e 416 mg de LI/g, sendo os valores de adsorção de Langmuir de 24.89 e 36.57 mg/g respetivamente. A percentagem de dessorção obtida para os eluentes testados foi de 99% para o ácido nítrico, 90% ácido sulfúrico e 85% sulfato de sódio, enquanto com a água a dessorção não excedeu os 60-70%.
(Yang et al. 2012)	Cr (VI)	Amberlite XAD-7	Cyphos IL 104	Solução de 1 g de XAD-7 em 0,25 g/mL de etanol contendo Cyphos 104.	Adsorção Colocar 0.04 g de SIL numa solução de 10 mL de Cr (VI). Agitação	Quando Cyphos IL 104 foi adicionado na resina, a superfície da resina XAD-7 era lisa, não foi observada na superfície

Tabela 4.2: Revisão bibliográfica da extração sólido-líquido usando IL impregnados em matrizes sólidas (SIL) (Continuação)

Referências	Metal extraído	Resina impregnada	Líquido iônico	Método de impregnação	Condições experimentais	Resultados/ conclusões
					durante 60 min a 25 ° C, sendo em seguida centrifugada a 2000 rpm durante 5 min.	LI. A adsorção do Cr (IV) atinge valores próximos de 99% O modelo de Langmuir estimou que o valor de q_{max} é de 44.85 mg / g. O Cr(VI) pode ser desorvido com NaOH com uma concentração de 0.05 mol/L.
(Sun et al. 2008)	Y(III) e Sc (III)	Amberlite XAD-7	[C8mim][PF6] com Cyanex 923	Resinas XAD-7, foram imersas numa solução contendo o IL e Cyanex 923, sendo agitados a 30 °C durante 24 h.	Adsorção Realizada a 298K com agitação durante 60 minutos, sendo em seguida centrifugadas a 2000 rpm durante 10 min. Isotérmicas de adsorção Foram obtidos variando concentrações iniciais, com valor de pH de 5.3 a 25 °C com m_{SIL} de 1 g ([Cyanex 923] = 5.82×10^{-5} mol/g e [C8mim][PF6] = 0.002 mol/g) e V = 2.5 ml.	O método de impregnação é eficaz na impregnação de Cyanex923/[C8mim][PF6] na resina. O SIL contribui para aumentar a área de superfície entre a fase aquosa com o IL, reduz a dose necessária de Cyanex923 / [C8mim] [PF6] para se obter uma boa adsorção, conseguindo assim evitar a perda de IL. Capacidade de adsorção do SIL para Sc (III) foi estimado em 0.993 mmol / g, sendo maior do que o estimado para o Y (III), que é de 0.573 mmol / g de SIL.
(Kalidhasan et al. 2013)	Cr (VI)	Amberlite XAD-4	TOABr	A impregnação de TOABr na matriz polimérica foi obtida por ultrasonificação utilizando um banho ultrassônico de Branson.	Adsorção Misturando uma quantidade apropriada de TOABr impregnado na resina XAD-4 (0.25 g) à temperatura ambiente com 50 g/mL de Cr (VI) a pH de 1.5 num volume de 50 ml. O q_{IL} da resina é de 0.833 g/g.	Através de cálculos efetuados pelo método de Langmuir estimou-se que a capacidade de adsorção é de 196 mg/g. A recuperação de Cr(VI) com este SIL é muito elevada.
(Navarro et al. 2014)	Hg (II)	Amberlite XAD-7	Cyphos IL 101	A impregnação foi efetuada utilizando o método seco, colocando 5 g de Amberlite XAD-7, com 25 mL de acetona durante 24 h. Em seguida foram adicionados volumes variados de Cyphos 101 IL diluídos em	Adsorção Soluções Hg (II) foram preparadas em soluções de HCl com diferentes concentrações (0.01-2M), sendo que as C_i do metal variam entre 10 e 250 mg/L. Os testes de adsorção foram realizados misturando a resina com	O procedimento experimental permitiu a preparação de resinas impregnadas com q_{LI} entre 106 e 586 mg de IL por g de resina. Pela isotérmica de Langmuir estimou-se que o valor de q_{max} é de 101.5 mg Hg/g SIL sendo obtido com a resina

Métodos de extração com IL: Estado da arte

Tabela 4.2: Revisão bibliográfica da extração sólido-líquido usando IL impregnados em matrizes sólidas (SIL) (Continuação)

Referências	Metal extraído	Resina impregnada	Líquido iônico	Método de impregnação	Condições experimentais	Resultados/ conclusões
				acetona (0.5 M) à solução de resina durante 24 horas, sob agitação.	soluções de Hg (II) durante 48 h com uma razão S/L de 2 g/L, com velocidade de agitação de 150 rpm a temperatura constante. Isotérmicas de adsorção Colocar sob agitação uma quantidade fixa de SIL (q_{LI} : 106, 207, 401), com uma razão S/L de 2 g/L, sendo C_i do Hg (II) de 250 mg/L. A temperatura varia entre 10 e 40 °C. Dessorção 20 mg de IL-RI (q_{LI} : 401 mg /g) foi misturado com 10 mL de Hg (II) (solução de HCl 1 M, C_i de 100 mg/L), durante 24 h. A resina carregada de metal foi misturada durante 48 h com 10 ml de uma série de eluentes: HNO ₃ (6M), tiourea (1M) em HCl (1M).	com q_{IL} de 401 mg IL/g resina. Confirma-se a eficiência das soluções ácidas de tiourea para a dessorção de mercúrio, embora a eficiência diminua progressivamente com o número de ciclos de dessorção, no quinto ciclo, a remoção de Hg (II) é de 90%. No caso da solução de ácido nítrico, o desempenho da sorção/dessorção foi melhor, mantendo o nível em 100% para os cinco ciclos.
(Navarro et al. 2012)	Pt (IV)	Amberlite XAD-7	Cyphos IL 101	A impregnação foi efetuada utilizando o método seco, colocando 5 g de Amberlite XAD-7, com 25 mL de acetona durante 24 h. Em seguida foram adicionados volumes variados de Cyphos 101 IL diluídos em acetona (0.5 M) à solução de resina durante 24 horas, sob agitação.	Adsorção Soluções Pt(IV) foram preparadas em soluções de HCl com diferentes concentrações (0.01-8M), sendo que as C_i dos metais variam entre 10 e 250 mg/L. Os testes de adsorção foram realizados misturando a resina com soluções de Hg (II) durante 48 h com uma razão S/L de 2g/ L, com velocidade de agitação de 150 rpm a temperatura constante. Isotérmicas de adsorção Colocar sob agitação uma quantidade fixa de IL-RI (q_{LI} : 106 a 401), com uma razão S/L de 2 g/L, sendo C_i do	O procedimento experimental permitiu a preparação de resinas impregnadas com q_{LI} entre 59 e 586 mg de IL por g de resina. Pela isotérmica de Langmuir estimou-se que o valor de q_{max} é de 74.6 mg Hg/g SIL sendo obtido com a resina com q_{IL} de 291 mg IL/g resina. Melhor dessorção foi obtido com soluções de 5M de HNO ₃ e 1M HClO ₄ : os rendimentos da dessorção excederam os 95%. Para o ácido perclórico, o aumento da concentração provocou uma depreciação significativa da

Tabela 4.2: Revisão bibliográfica da extração sólido-líquido usando IL impregnados em matrizes sólidas (SIL) (Continuação)

Referências	Metal extraído	Resina impregnada	Líquido iônico	Método de impregnação	Condições experimentais	Resultados/ conclusões
					Hg (II) de 250 mg/L. A temperatura varia entre 10 e 40°C e a velocidade de agitação entre 150 e 250 rpm. Dessorção 20 mg de SIL (q_{LI} : 207 mg /g) foi misturado com 10 mL de Hg (II) (solução de HCl 0.01 M, C_i de 100 mg/L), durante 48 h. A resina carregada de metal foi misturada durante 24 h com 10 ml de uma série de eluentes: HNO ₃ (1, 3 e 5 M), HClO ₄ (1 e 3 M) e tioureia (1M em HCl 0.5 M).	eficiência da dessorção até 84%. Uma tendência recíproca foi observada com nítrico ácido: a dessorção diminuiu quando diminuiu a concentração de ácido. Os piores resultados foram obtidos com a tioureia.
(Xiaoqi et al. 2009)	Sc (III)	Amberlite XAD-7	[A336] [NO3] [A336] [CA-100]	4 g de resina fresca de XAD-7 foi colocada em 0,25 g/ml de clorofórmio contendo durante 12 h. As resinas foram separadas através de um filtro poroso usando uma bomba de vácuo, depois foi colocado a secar a 50 ° C.	Adsorção Misturar 5 ml de fase aquosa contendo Sc (III) e 0.1 g SIL, agitando durante 60 min a uma velocidade de 300 rpm. Dessorção O SIL carregado com ião metálico foi colocado em 5 ml de ácido nítrico e agitou-se durante 1 h (208 K).	Quantidade adsorvida com o LI [A336][CA-100] é mais elevados do que [A336][NO3]. Estudos de absorção feitos para o [A336][CA-100] mostram que o valor estimado de q_{max} foi de 0.042 mmol/g. Uma vez que o H + possui maior afinidade com SIL do que a de iões metálicos, o Sc (III) pode ser eficazmente absorvida pelo HNO ₃ a 0.1 mol / L. obtém dessorções na ordem dos 100 % a partir de 0.1 mol / L. de HNO ₃ .
(R. Navarro et al. 2014)	Bi (III)	Amberlite XAD-7	Cyphos IL 101	A impregnação foi efetuada utilizando o método seco, colocando 5 g de Amberlite XAD-7, com 25 mL de acetona durante 24 h. Em seguida foram adicionados volumes variados	Adsorção Soluções Bi(III) foram preparadas em soluções de HCl com diferentes concentrações (0.5-6M), sendo que as C_i dos metais variam entre 50 e 400 mg/L. Os testes de adsorção foram	O procedimento experimental permitiu a preparação de resinas impregnadas com q_{LI} entre 59 e 586 mg de IL por g de resina. Pela isotérmica de Langmuir estimou-se que o valor de q_{max} é de 84.2 mg/g

Tabela 4.2: Revisão bibliográfica da extração sólido-líquido usando IL impregnados em matrizes sólidas (SIL) (Continuação)

Referências	Metal extraído	Resina impregnada	Líquido iônico	Método de impregnação	Condições experimentais	Resultados/ conclusões
				de Cyphos 101 IL diluídos em acetona (0.5 M) à solução de resina durante 24 horas, sob agitação.	realizados misturando a resina com soluções de Hg (II) entre 24 e 120 h com uma razão S/L de 2g/ L, com velocidade de agitação de 150 rpm a temperatura constante. Isotérmicas de adsorção Várias experiências cinéticas de adsorção foram realizadas misturando com agitação uma quantia fixa de RI (1 g de resina com q_{LI} entre 207-586 mg/g) com um volume fixo (500 ml; S/L: 2 g/L) com 1 M de HCl contendo concentrações variáveis de metal (150-500 mg de Bi (III)/L). Dessorção 20 mg de IL-RI (q_{LI} : 401 mg /g) foi misturado com 10 mL de Hg (II) (solução de HCl 1 M,), durante 24 h. A resina carregada de metal foi misturada durante 24 h com 10 ml de uma série de eluentes: Na ₂ SO ₄ (0.5 M, pH 2), EDTA (0,05 M, pH 6), ácido cítrico (0.05 M, pH 6) e ácido nítrico (2 M)).	IL-RI sendo obtido com a resina com q_{IL} de 401 mg IL/g resina. O balanço de massa realizada ao Bi (III) ao longo dos cinco ciclos, mostrou que, com ácido nítrico a eficiência global de dessorção aproximou-se de 95%, enquanto com o ácido cítrico a dessorção geral (sorção/ dessorção) excedeu 99%. O ácido cítrico consegue dessorção eficiente e tornou possível a reutilização do adsorvente, no mínimo para cinco ciclos.
(Zhu et al. 2011)	Sc(III)	Resina Merrifield	[C8mim][PF6] com Cyanex 923	Uma quantidade conhecida de Cyanex 923 e [C8mim] [PF6] foram dissolvidos em em etanol. A resina RPF6 foi adicionada à solução e deixada a reagir sob agitação. O Etanol foi removido a pressão reduzida, e os materiais resultantes foram secos a vácuo.	Adsorção Testes laboratoriais foram efetuados colocando 5 mL de solução de Sc (III) solução (Ci de 4.616×10^4 mol/L) com 200 mg de SILI sob agitação constante durante 30 min a 25 °C e pH 4.3.	A extração foi rápida, sendo necessários apenas 30 min para alcançar o equilíbrio para RPF6-923. A eficiência de extração do Sc (III) foi de 66,6% quando o tempo de contato foi de 30 min. O RPF6-923 pode efetivamente extrair Sc (III) a partir da solução aquosa.

5. Materiais e métodos

Neste capítulo serão apresentados todos os materiais e métodos que foram utilizados durante o desenvolvimento das atividades científicas no âmbito deste estudo. Foram utilizados vários reagentes, resinas de permuta iônica, líquidos iônicos, assim como um agente extratante (Cyanex 272). Todos os procedimentos experimentais realizados, incluindo as técnicas analíticas, também são descritos neste capítulo.

5.1. Reagentes químicos e materiais

A origem, preparação e utilização dos produtos químicos e materiais mais relevantes são descritos nas seções seguintes.

Reagentes

Os principais reagentes usados nos testes laboratoriais, a sua origem e as principais características estão representados na Tabela 5.1. Todas as soluções aquosas usadas nos testes laboratoriais foram preparadas com água ultrapura obtida no equipamento Autostill 4000X.

Tabela 5.1: Reagentes utilizados no trabalho experimental

Nome (formula química)	Características	Fornecedor
Nitrato de crómio (III) nono hidratado ($\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	99% de pureza	Sigma- Aldrich.
Nitrato de cádmio (II) tetra hidratado ($\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	98% de pureza	Sigma- Aldrich
Hidróxido de sódio (NaOH)	Micro perolas	Cmd Chemicals
Ácido clorídrico (HCl)	36.5-38.0%	Sigma- Aldrich
Metanol	$\geq 99\%$ pureza	Riedel de Hael
Solução de crómio 1000ppm	$1000 \pm 2 \mu\text{g/mL}$	SCP Science
Solução de cádmio 1000ppm	$1002 \pm 3 \mu\text{g/mL}$ 4% HNO_3	BDH Spectrosol
Brometo de potássio (Kbr)	$\geq 99\%$ pureza	Sigma- Aldrich.
Solução tampão de cloreto de lantânio e cloreto de cério (CsCl/LaCl ₃)	100 g/L CsCl e 100 g/L LaCl ₃ em H ₂ O	Fluka

Resina

A resina Amberlite XAD-4 (CAS 9003-69-4) foi adquirida à empresa Sigma-Aldrich. A estrutura química da resina está representada na Figura 9, onde pode ser observada a sua constituição polimérica de estireno e divinilbenzeno. Amberlite XAD-4 é um adsorvente polimérico não iónico e as suas propriedades adsortivas advêm da sua estrutura macro reticular.

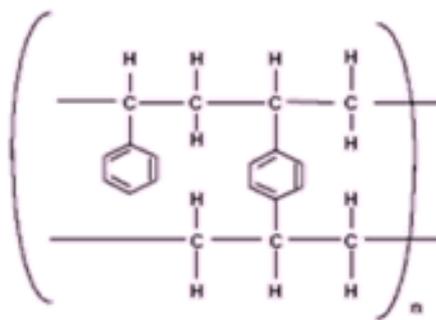


Figura 9: Estrutura química do Amberlite XAD-4.

A resina apresenta uma grande área superficial, além de uma elevada estabilidade física, química e térmica, e pode operar numa gama de pH entre 0 e 14. Na Tabela 5.2, estão resumidas as principais propriedades físicas da resina.

Tabela 5.2: Propriedades da resina Amberlite XAD-4

Propriedade	Valor
Área superficial	725 m ² /g
Densidade	1.08 g/mL
Porosidade	0.50 mL/mL
Volume de poros	0.98 mL/g
Tamanho partícula	20 a 60 mesh

A Amberlite XAD-4 foi usada como suporte de impregnação dos líquidos iónicos e do extratante Cyanex 272, através da qual foram efetuados os estudos de extração de Cr (III) e Cd (II) em solução aquosa.

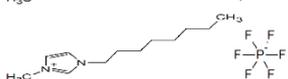
Líquidos iónicos

Dois líquidos iónicos diferentes foram usados durante o procedimento de impregnação. A escolha destes dois líquidos iónicos foi baseada na revisão bibliográfica efetuada no Capítulo 4. Um estudo com especial importância é o de Liu et al. (2010), onde os ILs de amónio e fosfónio impregnados, apresentam valores de adsorção muito baixos para o Cr (III). Os estudos existentes para a extração de crómio (III) com resinas impregnadas com ILs, são muitos escassos, logo é difícil encontrar um líquido iónico que apresente grande afinidade para este metal. Por outro lado, estudos efetuados com catiões trivalentes, por Xiaoqi et al. (2009) (Zhu et al. (2011) e Sun et al. (2008) mostram que os líquidos iónicos de imidazólio impregnados podem ser eficazes na extração de Y (III) e Sc (III). Também no estudo efetuado por Fischer et al. (2011), numa extração líquido-líquido, pode ser visto que os ILs de amónio e fosfónio, apresentam pouca afinidade para o Cr (III). Por conseguinte, este tipo de ILs não constituem uma boa escolha. Nos estudos de De Los Ríos et al. (2012) foram reportados resultados que mostram que os ILs com catiões imidazólios apresentam afinidade elevada

para o Cd (II). A revisão bibliográfica de todos estes estudos aponta os ILs de imidazólio como a opção mais promissora na extração de cádmio e crómio em soluções aquosas. Paralelamente será interessante observar o comportamento dos ILs de imidazólio quando impregnados em resina Amberlite XAD-4 na extração destes metais, sendo este um tema ainda pouco abordado.

Os dois líquidos iónicos utilizados neste estudo são o Bmim BF₄ (C₈H₁₅BF₄N₂) e Bmim PF₆ (C₈H₁₅PF₆N₂), tendo sido ambos adquiridos à empresa IOLITEC e são comercializados com pureza de 99%. Na Tabela 5.3 estão apresentadas algumas das características mais importantes dos ILs, no âmbito do estudo que está a ser efetuado.

Tabela 5.3: Principais parâmetros dos líquidos iónicos em estudo

Composto	Estrutura	Massa molar (g/mol)	Densidade (g/mL (20 °C))	Ponto de fusão °C	Ponto de flash °C	Viscosidade (P)
1-Butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato		226.02	1.21	-71	288	2.33
1-Butil-3-metilimidazólio Hexafluorofosfato		284.18	1.38	-8	288	3.12

Agente extratante (Cyanex 272)

O Cyanex 272 (CAS 83411-71-6) foi adquirido à empresa CYTEC, tendo um grau de pureza de 85%. É composto pelo ácido bis(2,4,4- trimetilpentil) fosfínico, como apresentado na Figura 10.

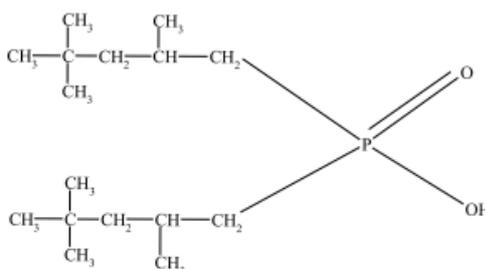


Figura 10: Estrutura química do Cyanex 272.

Este extratante foi utilizado neste estudo tendo em conta que nos estudos iniciais de extração com o crómio (III), utilizando a resina impregnada apenas com o IL, as quantidades adsorvidas não eram satisfatórias. Segundo Mendoza et al. (2000), o Cyanex 272 quando impregnado numa resina do tipo Amberlite apresenta uma grande afinidade para a adsorção do crómio. No capítulo 6.1.2 justifica-se com maior detalhe a escolha deste extratante para este estudo. Espera-se assim que com o acréscimo de Cyanex 272 na impregnação em conjunto com os ILs, se verifique um aumento percentual significativo na taxa de extração

dos metais. Neste campo já existem exemplos realizados por Zhu et al. (2011) e Sun et al. (2008), onde a impregnação com sistemas de ILs de imidazólio em conjunto com extratantes da família Cyanex apresentam bons resultados. Algumas das propriedades principais do Cyanex 272, são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Principais propriedades do extratante Cyanex 272

Parâmetros	Valor
Peso molecular	290 g/mol
Densidade	0.92 g/mL a 24°C
Solubilidade em H ₂ O	16 µg/ml
pH	3.7
Ponto de ebulição	>300 °C

Equipamento de laboratório

Para a realização do estudo de impregnação e das extrações de metais, foram necessários diversos equipamentos de laboratório. Na Tabela 5.5 é apresentada uma lista com o equipamento utilizado neste estudo.

Tabela 5.5: Parâmetros medidos e equipamento necessário para a sua medição

Método	Equipamento
Potenciometria	Medidor InLab® Routine-L Sensor inoLab pH Level 2
Destilação rotativa a vácuo	Evaporador Diagonal Condenser - RE300 Vacuum Pump - RE3022C RE300OB Digital high temperature oil bath
Absorção atômica	ContrAA® 300
SEM	VEGA 3 SB da TESCAN
FTIR	Jasco 4200

5.2. Metodologia experimental

Nesta secção o modo de operação de impregnação da resina e otimização dos parâmetros de extração são brevemente descritos.

5.2.1. Impregnação da resina

Impregnação com líquido iónico puro

O processo de impregnação é obrigatoriamente precedido pela lavagem da resina Amberlite XAD-4 com etanol. A lavagem consistiu na colocação da quantidade desejada de resina em contacto com o etanol durante 5 minutos, e em seguida, com o auxílio de um funil de *buchner*, foi efetuada a filtração, de forma a garantir a lavagem e a total remoção de impurezas que possam existir. Este procedimento deve ser repetido três vezes. Finalizados

estes passos a resina deve ser colocada *overnight* numa estufa a 50°C, para assegurar a total evaporação do etanol.

O primeiro passo para se iniciar a impregnação consiste na colocação de 5g de resina num copo de 100mL contendo 25mL de acetona durante 24h. Em seguida deve-se colocar quantidades variáveis de IL nas soluções de resina/acetona preparada anteriormente, sendo posteriormente colocado num banho de agitação, durante 24h. Em seguida deve-se colocar quantidades variáveis de IL nas soluções de resina/acetona preparada anteriormente, sendo posteriormente colocado num banho de agitação, durante 24h. O solvente deve ser separado da resina impregnada por evaporação. O processo de evaporação é realizado num evaporador rotativo (Evaporador Diagonal Condenser - RE300) e deve-se proceder da seguinte forma: colocar água fria a correr na serpentina do tubo de condensação, ajustar a pressão entre -20 e -30 kPa que será criada por uma bomba de vácuo (Vacuum Pump - RE3022C), ajustar a velocidade de rotação do equipamento, e colocar a amostra num balão de diluição. Em seguida, o balão com a resina e o solvente é mergulhado no banho de aquecimento (RE300OB Digital high temperature oil bath) a uma temperatura de 60 °C.

O processo de impregnação do IL em conjunto com o extratante Cyanex 272, é em todo semelhante ao processo descrito anteriormente, sendo utilizada uma razão de 1:1 nos volumes de IL e o Cyanex 272.

Cálculo da quantidade de líquido iónico impregnado na resina

Para quantificar a quantidade de IL impregnado na resina foram seguidos os seguintes passos: Uma quantidade conhecida de resina impregnada (500mg) foi submersa em 5ml de metanol durante 24 horas para dissolver o agente de extração (IL). Em seguida separou-se por filtração, o solvente e o IL da resina. Para assegurar a completa dissolução do IL, voltou-se a colocar a resina em contacto com o metanol e procedeu-se a nova filtração. Em seguida a resina foi colocada durante 24 h numa estufa a 50°C. Findo o tempo de secagem procedeu-se a pesagem e cálculo da diferença entre a massa inicial da resina (impregnada com o líquido iónico) e a massa final (lavada em metanol) O valor da quantidade impregnada é calculado recorrendo à eq. 5.1:

$$q_{(LI)} = \frac{m_{(XAD-4/LI)} - m_{(XAD-4)}}{m_{(XAD-4/LI)}} \quad (5.1)$$

5.2.2. Testes em descontínuo de otimização de parâmetros

Otimização do pH na extração dos metais

A investigação foi efetuada em modo descontínuo (*batch*), em que foram preparadas soluções em frascos de 100mL e colocadas num banho de agitação para promover a remoção dos metais. Foi utilizada uma razão líquido/sólido (L/S) de 500 mL/g para o crómio e 400 mL/g para o cádmio (valores de referência usados em testes laboratoriais), tendo sido colocadas 0.2 g de resina impregnada em 100 mL de solução de crómio e em 80 mL de solução de cádmio. A concentração inicial da solução de crómio foi de 100 ppm e no caso do cádmio foram efetuados dois testes: um com uma concentração inicial de 100 ppm e outra com C_i de 200 ppm. O pH das soluções foi alterado através da adição de HCl (1M e 2M) ou NaOH (1M) conforme o valor de pH pretendido. A confirmação do pH das soluções foi efetuada recorrendo ao equipamento InLAB Routine-L. Após a preparação, as soluções foram colocadas em banho de agitação a 25°C durante 6 horas. As concentrações finais dos metais foram determinadas com recurso ao equipamento de Absorção Atómica (ContrAA® 300).

Efeito da razão solido/líquido usado na extração

Este procedimento foi apenas efetuado para o cádmio, através do mesmo método descontínuo explicado anteriormente. Foram mantidos os seguintes parâmetros, C_i de 200 mg/L, temperatura de 25 °C, tempo de agitação de 6h, V_s de 80 mL, pH 6 (valor ótimo de pH obtido no estudo anterior ou no calculo anterior). Para estudar o efeito da variação da massa de resina, foram utilizadas quantidades de resina entre 4 e 0.16 g o que originou uma variação da razão L/S entre os 20 e os 500 mL/g.

Efeito do tempo de contacto na extração (estudos cinéticos)

Este estudo foi realizado somente para o cádmio e recorrendo ao método descontínuo. Foram mantidos os seguintes parâmetros, C_i de 200 mg/L, temperatura de 25 °C, razão L/S de 400 mL/g, V_s de 80 mL, m_{resina} de 0.2 g e pH 6. De forma a ser possível estudar o efeito do tempo, foram retirados frascos do banho de agitação em intervalos de tempo, entre 15 e 420 min.

Efeito da concentração e da temperatura na extração (estudos adsorptivos)

O estudo foi novamente realizado recorrendo ao modo descontínuo, e foi realizado para os sistemas Cr (III)/resina XAD 4 impregnada e Cd(II)/resina XAD 4 impregnada. Foram

mantidos os seguintes parâmetros, C_i de 200 mg/L, razão L/S de 400 cm³/g, V_s de 80 mL, m_{resina} de 0.2g, pH 6 e tempo de agitação de 6 h. De forma a estudar o efeito do aumento da concentração dos metais na solução, foram preparados frascos com soluções de concentrações entre 20 e 400 mg/L. Os estudos foram realizados a temperaturas 25 e 50°C.

5.3. Métodos analíticos

Após o processo experimental, procedeu-se à caracterização das amostras obtidas (resinas impregnada com os ILs e com o Cyanex 272) e quantificar as concentrações de iões metálicos nas amostras. Para tal, recorreu-se às seguintes técnicas analíticas: espectroscopia de adsorção atômica (AAE), espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR- *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), e microscopia eletrónica de varrimento (SEM-*Scanning electron microscopy*) De seguida é efetuada uma breve abordagem sobre cada uma delas.

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR é a técnica mais utilizada na espectroscopia de infravermelho e dá informação sobre as ligações químicas presentes na amostra analisada.

No FTIR, a radiação emitida passa pela amostra, sendo parte desta radiação absorvida e a outra parte transmitida. A razão da intensidade depois e antes da incidência na amostra, em função do comprimento de onda da absorção dá origem ao espectro de transmitância. Cada ligação química apresenta um comprimento de onda característico. Desta forma, podem distinguir-se os seus componentes estruturais.

Para efetuar uma análise FTIR foi necessário preparar pastilhas de KBr. A preparação destas pastilhas é simples: coloca-se a amostra que se pretende analisar num almofariz e moeu-se com o auxílio de um pilão até se obter um pó muito fino. Mistura-se a amostra com o KBr e procedeu-se novamente à sua moagem, para desta forma homogeneizar a preparação. De seguida, colocou-se na estufa a 90 °C *overnight*, de forma a remover toda a água e evitar interferências na leitura. As pastilhas devem ser o mais transparentes possível, para diminuir o erro de leitura. O equipamento utilizado foi o Jasco modelo *FT/IR 4200*, com uma resolução de 4cm⁻¹, medindo no comprimento de onde entre 400 cm⁻¹ e 4000 cm⁻¹, e utilizaram-se 32 *scans*.

Espectroscopia de Absorção Atômica

É uma técnica que permite quantificar elementos químicos presentes numa amostra líquida, através da medição da radiação absorvida pelo elemento químico de interesse. Quando a amostra é excitada pela radiação é possível efetuar a leitura do espetro produzida

por essa radiação. Métodos de absorção atômica medem a quantidade de energia sob a forma de fótons de luz que é absorvida pela amostra. Um detetor mede os comprimentos de onda da luz transmitida pela amostra, e compara-os com os comprimentos de onda que originalmente passaram através da amostra. Um processador de sinal, em seguida, integra as alterações no comprimento

Inicialmente procedeu-se à calibração do equipamento e em seguida prepararam-se as amostras para análise. Como as especificações do equipamento utilizado só permitiam a leitura até 6 ppm para o Crómio e 2 ppm para o Cádmio, foi necessário proceder-se à diluição das amostras que se pretendiam analisar. Foi adicionado a todas as amostras 1% de HCl e 0,1% de solução tampão de cloreto de lantânio e cloreto de cézio.

Antes de se proceder à análise das amostras foi necessário proceder a construção de uma reta de calibração, tendo sido preparadas soluções de crómio e cádmio, usando as soluções padrões de 1000 ppm dos respetivos metais. Para a preparação da reta de calibração do crómio (III), foram preparadas 6 amostras com concentrações entre 1 e 5 ppm. No caso do cádmio (II), foram preparadas 6 amostras com concentrações entre 0.2 e 2 ppm.

A Espectroscopia de Absorção Atômica foi utilizado para analisar todas as amostras líquidas que foram estudados em modo descontínuo, para determinar a quantidade de metal ainda existente na solução após extração com a resina impregnada. As análises foram realizadas no espectrofotómetro ContrAA® 300.

Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

O microscópio de varrimento eletrónico (SEM) utiliza um feixe de eletrões de alta energia para gerar uma variedade de sinais na superfície de amostras sólidas. Os sinais que derivam da interações dos eletrões com a amostra revelam informações sobre a morfologia externa (textura), composição química, estrutura cristalina e orientação dos materiais que compõem a amostra. O SEM é constituído por uma coluna de eletrões, câmara da amostra, bomba de vácuo e por um sistema de controlo eletrónico e de imagem. Durante este tipo de análises, o sistema é mantido sob vácuo, para eliminar a interação dos eletrões com as moléculas presentes na atmosfera envolvente. A análise de microscopia eletrónica de varrimento foi efetuada num equipamento de marca VEGA 3 SB da TESCAN, o *electron gun* utilizada foi um cátodo de Tungsténio aquecido, sendo a resolução no modo de alto vácuo de 3nm a 30 KV, a amplificação possível é entre 3x e 1,000,000x sendo que o vácuo da coluna de 9×10^{-3} Pa.

6. Apresentação e discussão de resultados

6.1. Impregnação da resina Amberlite XAD-4

6.1.1. Impregnação com líquido iónico puro

A Figura 11 mostra a quantidade de IL impregnado na resina Amberlite XAD-4, q_{LI} , em função da quantidade inicial de IL, W_{LI} , usado no processo de impregnação. A análise desta Figura permite concluir que a capacidade de retenção de IL na resina aumenta com a razão g de IL inicial/g resina, como era espectável. Para uma razão acima de um dado valor, a capacidade parece tender para um valor de saturação.

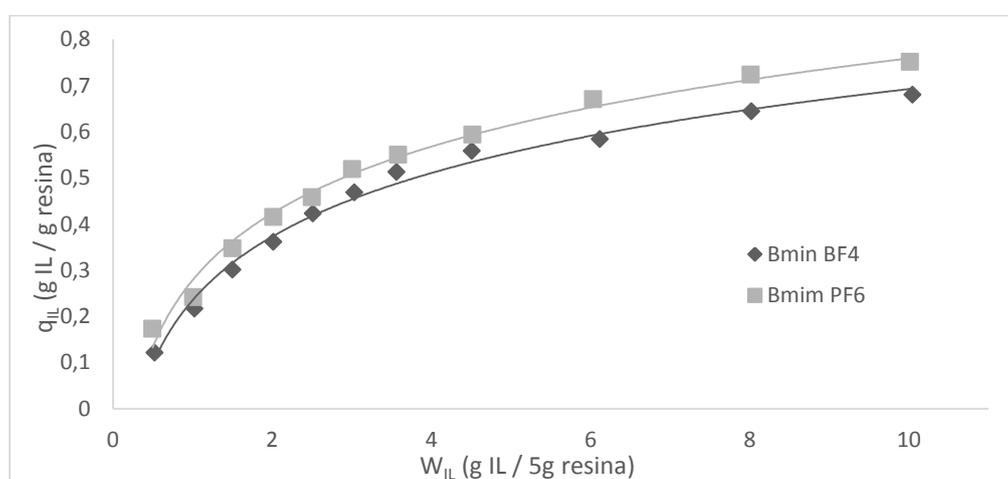


Figura 11: Quantidade de líquido iónico imobilizado na resina Amberlite XAD-4 (q_{LI}) em função da quantidade de IL usado na impregnação (W_{LI}).

Na impregnação dos dois líquidos iónicos, como referido anteriormente, foi utilizado o “método seco”, e pode-se perceber através da análise da Figura 6.1, que a impregnação da resina com os ILs Bmim PF6 e Bmim BF4 conduziu a bons resultados. Como se pode compreender, quer para o IL com o anião PF6 quer para o IL com o anião BF4, a partir do rácio 6 g de líquido iónico por 5 g de resina, as curvas começam a estabilizar, ou seja, a quantidade de LI imobilizado na resina tende a ser constante. Os valores máximos de impregnação alcançados são aproximadamente iguais para os dois líquidos iónicos, onde se obtém uma quantidade de aproximadamente 0,7 g de IL Bmim BF4/g de resina, e aproximadamente 0,8 g de IL Bmim PF6/ g de resina. Estes resultados foram obtidos quando 10 g de cada um dos líquidos iónicos foram postos em contato com 5 g de resina. Os valores obtidos estão em concordância com aqueles reportados por Arias et al. (2011), onde foi referido o valor de 0,6 g de IL/g de resina, utilizando 16 g de IL/10 grama de resina no estudo da impregnação de tetraalquil fosfónio numa resina do tipo Amberlite XAD-7.

O aumento da quantidade de agente extrativo poderia resultar numa libertação parcial do extratante a partir da resina saturada. A fim de evitar a possível libertação de extratante durante a adsorção dos metais, o rendimento de impregnação foi mantida a um nível mais baixo, pois seria possível, aumentando o W_{IL} , aumentar o q_{IL} . Contudo, isso iria saturar a resina e causar eventualmente perdas de IL nos estudos de adsorção (Gallardo et al. 2008).

6.1.2. Impregnação com líquidos iónicos e Cyanex 272

Devido às percentagens de extração para o crómio, usando apenas os líquidos iónicos puros, serem consideravelmente baixos (capítulo 6.3.1), optou-se por avaliar a possibilidade de aumentar a percentagem de extração através da adição de um extratante utilizado atualmente em extrações sólido-líquido de metais.

Através da análise de vários artigos, importa destacar os estudos efetuados por Ciopec et al. (2012) e Mendoza et al. (2000), em que é estudado o efeito de extratantes convencionais (DEHPA e Cyanex 272) impregnados em resinas na extração de crómio (III). Com base nos resultados obtidos pelos autores pode-se concluir que o extratante Cyanex 272 tem grande afinidade para o Cr (III), já o extratante DEHPA apresentam pouca afinidade, pois os valores de q_{max} são menores que 3 mg Cr (III)/g resina.

Os valores obtidos na impregnação da resina com a mistura de IL e Cyanex 272, sendo a impregnação feita na razão de 1:1, são ilustrados na Figura 12.

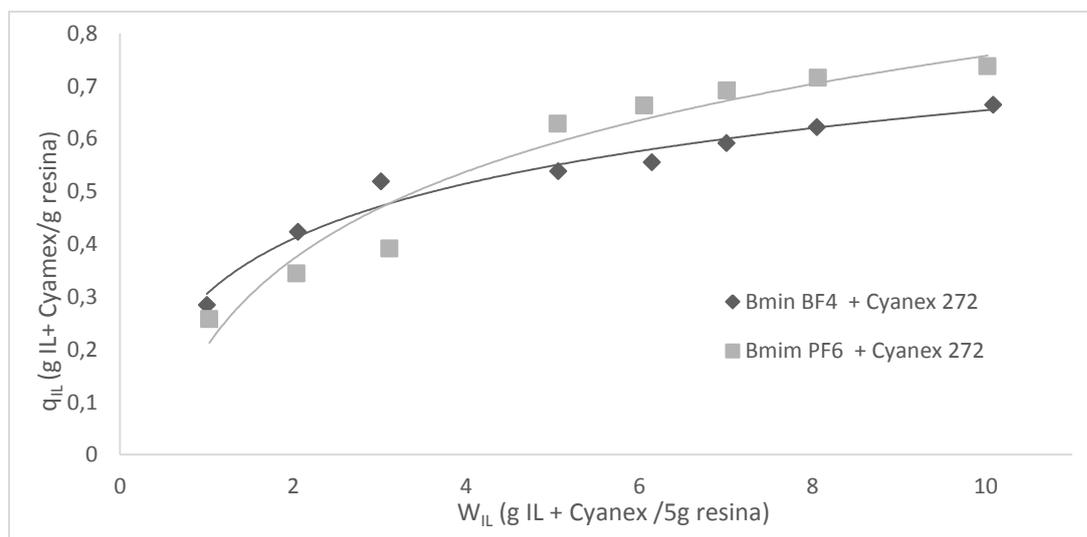


Figura 12: Quantidade de IL com Cyanex 272 imobilizado na resina Amberlite XAD-4 (q_{IL}) em função da quantidade de IL usado na impregnação (W_{IL}).

Como se pode comprovar pela análise da Figura 11 e Figura 12, as quantidades impregnadas na resina são muito semelhantes nos dois casos, o que também prova que o Cyanex 272 é impregnado na mesma proporção que os ILs. Caso o Cyanex 272 não ficasse

impregnado na resina, os valores teriam de ser metade dos obtidos na Figura 12, pois metade da quantidade usada na impregnação é de Cyanex 272.

Os resultados mencionados anteriormente são consistentes com os obtidos por alguns investigadores que estudaram a impregnação de extratantes em resinas Amberlite. Rovira et al. (1998) desenvolveram estudos de impregnação de DEHTPA na resina Amberlite XAD-2 obtendo valores de q_{IL} entre 0.24 e 1.14 mmol DEHTPA /g de resina. No caso de Cyanex 272 e Cyanex 302, a impregnação destes extratantes em Amberlite XAD-2 foi descrita por Gonzalez et al. (2001). Os valores obtidos por estes autores são bastante elevados, 1.1 mmol de Cyanex 272/g de resina e 1.7 mmol de Cyanex302/g de resina. Mais recentemente, Navarro et al. (2007) apresentaram valores para a impregnação de Cyanex 921 em Amberlite XAD-7 de 1.5 a 1.7 mmol Cyanex 921 /g XAD-7.

6.2. Caracterização estrutural da resina e dos agentes extratantes

Para a caracterização das amostras de resina impregnadas, recorreu-se as técnicas de FTIR e SEM, esperando-se com estas análises provar que a impregnação da resina XAD-4 com ILs e Cyanex 272 foi bem-sucedida. É também importante entender as alterações físicas que a resina sofreu após a impregnada.

6.2.1. Análise de FTIR

Na caracterização de FTIR é importante analisar os valores de transmitância obtidos nas amostras analisadas e estabelecer a relação entre os picos de transmitância observados e os grupos funcionais, bem como comparar características entre os diferentes espectros.

Nas Figura 13 e 6.4 apresentam-se os espectros de FTIR da resina virgem (Figura 13a e Figura 14a), da resina impregnada apenas com os ILs (Bmim BF₄ e Bmim PF₆) (Figura 13b e Figura 14b) e da resina impregnada com a mistura dos ILs e Cyanex 272 (Figura 13c e Figura 14c).

Analisando a Figura 13 e Figura 14, apresenta-se inicialmente o mesmo espectro para a resina Amberlite XAD-4, de forma a ser mais fácil a comparação com os outros espectros. Na banda entre 900 e 690 cm⁻¹ podem ser identificados três picos de absorção que correspondem à deformação angular fora do plano da ligação C-H. No intervalo do espectro entre 1430 e 1600 cm⁻¹, onde estão representadas as bandas atribuídas ao estiramento das ligações C=C dos anéis aromáticos, o espectro apresenta vários picos muito provavelmente devido à presença dos anéis de benzeno e divinilbenzeno. As bandas de absorção a 1602, 2692 e 2925

cm^{-1} podem ser atribuídas, respetivamente, às ligações duplas $\text{C}=\text{C}$ dos alcanos, aos estiramentos dos grupos metilo simétrico $\text{C}-\text{H}$ e metileno assimétrico $\text{C}-\text{H}$. Confirma-se ainda na banda 3087 cm^{-1} o estiramento da ligação $=\text{C}-\text{H}$. Identificadas as bandas características do espectro FTIR da resina Amberlite XAD-4, torna-se mais simples a comparação com as bandas de absorção dos espectros correspondentes às amostras de resina impregnada com ILs e ILs + Cyanex 272.

Examinando o espectro da Figura 13b, podemos verificar que os picos de absorção existentes no espectro da resina Amberlite XAD 4, descritos anteriormente, estão também presentes neste espectro, como seria de esperar. Nos espectros seguintes só serão referidos os picos que diferem do espectro da resina Amberlite XAD-4.

Confirma-se a existência de picos na banda entre $3125 - 3201 \text{ cm}^{-1}$ que são característicos de ligações associados à formação de sais de amins quaternários com o tetrafluoroborato (Dharaskar et al. 2013), que no caso deste espectro está representado pelo pico a 3149.5 cm^{-1} .

Os picos com o comprimento de onda de 2932 e 2873 cm^{-1} representam os grupos alifáticos simétricos e assimétricos das vibrações de estiramento da ligação $\text{C}-\text{H}$. O pico na banda $1205 - 1140 \text{ cm}^{-1}$ representa o encurvamento das ligações $\text{B}-\text{H}$ do IL BF_4 . Picos com comprimentos de onda de 1629 e 1462 cm^{-1} representam o estiramento das ligações $\text{C}-\text{C}$ e $\text{C}-\text{N}$ dos anéis dos imidazólios. Nos comprimentos de onda de 751 e 624 cm^{-1} podemos também comprovar as vibrações de estiramento da ligação $\text{C}-\text{N}$ dos anéis dos imidazólios (Dharaskar et al. 2013).

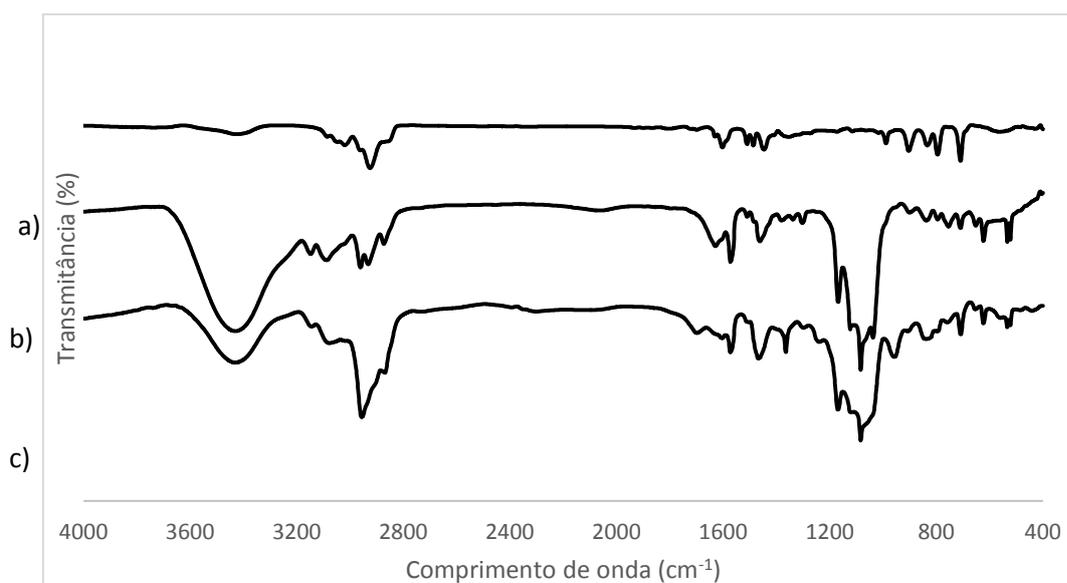


Figura 13: Espectro de FTIR representando a transmitância de Amberlite XAD-4 (a), Bmim BF_4 (b), Bmim BF_4 + Cyanex 272 (c).

Analisando o espectro da Figura 6.3c, o que difere dos dois espectros anteriores são os picos identificados a 2868 e 2953 cm^{-1} , que mostram as vibrações dos grupos CH_2 assimétrico e simétrico, respetivamente. No comprimento de onda de 1240 cm^{-1} pode-se confirmar a existência das vibrações de estiramento da dupla ligação $\text{P}=\text{O}$ referido também nos estudos de Kazak et al. (2015). Além disso, foram também identificados os picos na banda $1040\text{--}930\text{ cm}^{-1}$ que representam o estiramento da ligação $\text{P}\text{--}\text{OH}$ do Cyanex 272 e picos na banda $830\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ que correspondem ao estiramento do grupo alifático simétrico $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$. Esta ligação, que também foi reportado por Kazak et al. (2015), deverá ser atribuída à ligação entre o Cyanex 272 e a resina Amberlite XAD-4.

Na Figura 6.4 é mostrado da mesma forma e sequência que na Figura 13 os espectros obtidos para o IL Bmim PF_6 . Neste caso, as diferenças são mais evidentes e a comparação dos espectros torna-se mais simples. O espectro da Figura 14a corresponde à resina Amberlite XAD-4, tendo já sido interpretado anteriormente. Relativamente ao espectro da Figura 14b correspondente à resina impregnada com o IL PF_6 , desde logo pela análise da imagem, podemos ver claramente diferenças nas bandas a 3200 , 1200 , 800 e 600 cm^{-1} .

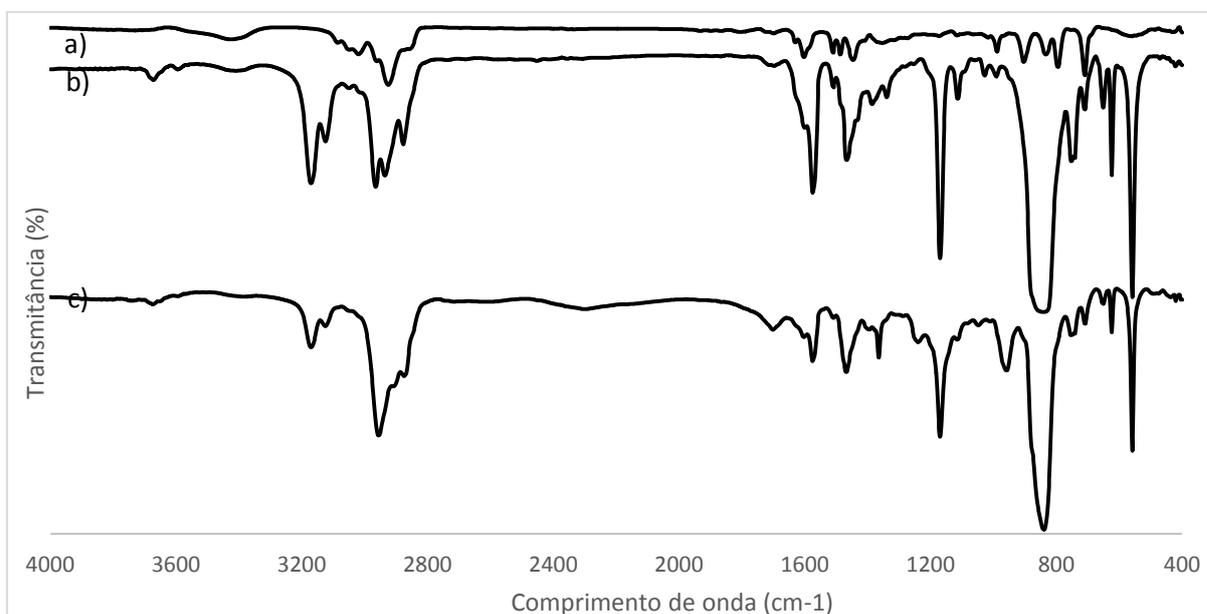


Figura 14: Espectro de FTIR representando a transmitância de Amberlite XAD-4 (a), Bmim PF_6 (b), Bmim PF_6 + Cyanex 272 (c).

Analisando com mais detalhe o espectro da Figura 14b, é possível observar zonas características dos alquilo e dos anéis de imidazólio com o estiramento das ligações $\text{C}\text{--}\text{H}$ representados nos comprimentos de onda de $590\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ (i), $1080\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (ii) e $2800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (iii) cm^{-1} , identificadas também por Rajkumar & Rao (2008). No caso do espectro obtido, essas vibrações são identificadas nos picos com o comprimento de onda de

559 e 649 cm^{-1} (i), 1112, 1169, 1468 e 1575 cm^{-1} (ii), e ainda nos picos 2877 2936, 2965 3125 e 3170 cm^{-1} (iii), comprovando-se assim a existência das ligações C–H referidas. Contudo, através de uma análise mais pormenorizada do espectro é possível identificar exatamente os picos que caracterizam o anel de imidazólio pelo estiramento das ligações C–H, que estão representadas no espectro da Fig. 6.4b nos picos 3125 e 3170 cm^{-1} (3000–3250 cm^{-1}) e também no pico a 1575 cm^{-1} (1500–1620 cm^{-1}) (Rajkumar & Rao 2008).

Alem dos picos referidos, podem ainda ser identificados nos comprimentos de onda de 2965 cm^{-1} e 2877 cm^{-1} os grupos alifáticos simétricos e assimétricos C–H e grupos metilos presentes na “cauda” dos imidazólios. Um pico muito importante que merece ser realçado e que representa as vibrações do estiramento da ligação C–N, encontra-se no comprimento de onda de 750 cm^{-1} (Dharaskar et al. 2013). O pico a 842 cm^{-1} é atribuído às vibrações do anião PF_6 simétricas (Lupa et al. 2015). As bandas entre 2965-2877 cm^{-1} representam o estiramento das ligações CH_3 e CH_2 , e também da ligação C-H dos anéis imidazólios na gama entre 3125 e 3170 cm^{-1} . Nos comprimentos de onda de 1575 e 1169 cm^{-1} estão representadas as vibrações do encurvamento do anel imidazólio no plano da ligação C-H (Zhu et al. 2011)

A partir da análise da Figura 14c podem ser identificados picos a 2874 e 2955 cm^{-1} que mostram as vibrações dos grupos CH_2 assimétrico e CH_2 simétrico, também observados no espectro da Figura 13. Nos comprimentos de onda de 1239, 959 e 840 cm^{-1} pode-se confirmar a existência das vibrações de estiramento das ligações P=O, P–OH do Cyanex 272 e do grupo alifático simétrico P–O–C, respetivamente.

Assim, a análise dos resultados dos espectros FTIR permite-nos concluir genericamente que a impregnação foi feita com sucesso uma vez que foram identificadas nos espectros ligações entre grupos químicos dos dois ILs puros e da mistura IL + Cyanex 272 e grupos funcionais da resina Amberlite XAD-4.

6.2.2. *Análise com Scanning Electron microscope (SEM)*

Nesta secção, será complementado o estudo da caracterização física da impregnação com a análise morfológica da resina através da técnica SEM. Na Figura 15 pode ser observada a morfologia da resina virgem depois de passar pelo processo de lavagem para eliminar todas as impurezas.

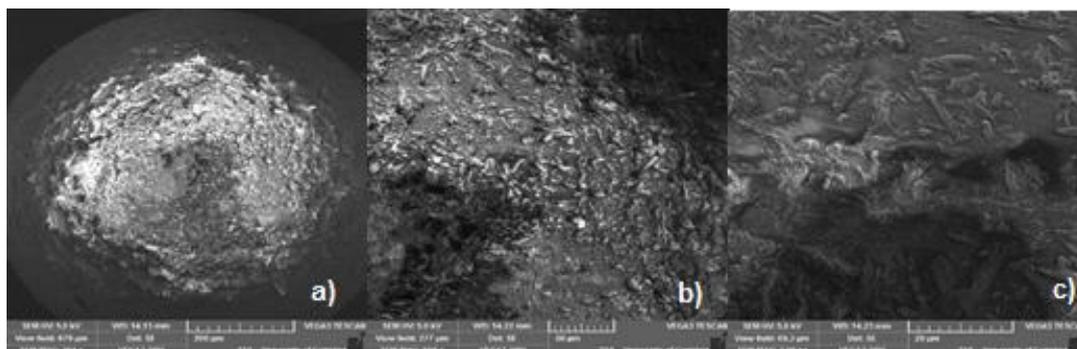


Figura 15: Imagem SEM da resina Amberlite XAD-4 com resolução de 200 μm a), 50 μm b) 20 μm c).

Pela observação da imagem da Figura 15 é possível verificar uma superfície extremamente rugosa. A rugosidade superficial apresentada nas imagens é a razão da elevada área superficial da resina Amberlite XAD-4. Pela observação da imagem de 200 μm da Figura 15 é possível verificar uma superfície muito rugosa com muitas covas. Essa superfície muito irregular pode ser confirmada pelas imagens com uma ampliação maior, e onde se consegue perceber a razão da resina apresentar uma elevada área superficial. De modo a analisar como a morfologia da resina é alterada depois de ser impregnada, são mostradas na Figura 16 imagens de SEM da resina impregnada apenas com os dois líquidos iônicos.

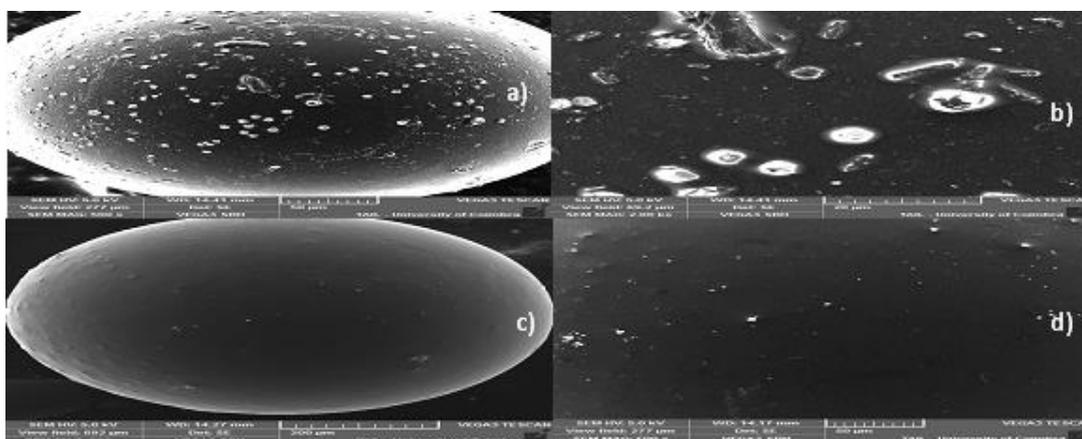


Figura 16: Imagem SEM da resina Amberlite XAD-4 impregnada com o IL Bmim BF4 com resolução de 50 μm a), 20 μm b) e resina Amberlite XAD-4 impregnada com o IL Bmim PF6 com resolução de 200 μm c) 50 μm d).

Pode-se perceber que através da impregnação a resina sofreu um revestimento superficial completo, no caso do IL PF₆, a resina esta quase completamente lisa, sendo que na imagem d), podemos ver que apresenta ainda alguns pontos mais elevados. Por outro lado, a superfície da resina impregnada com BF₄ apresenta um elevado número de aglomerados brancos. Resta agora saber se a impregnação da resina com a mistura de líquido iônico e

Cyanex 272 apresenta também um revestimento superficial como aquele referido anteriormente.

Na Figura 17 são mostradas imagens SEM da resina impregnada com a mistura IL+ Cyanex 272.

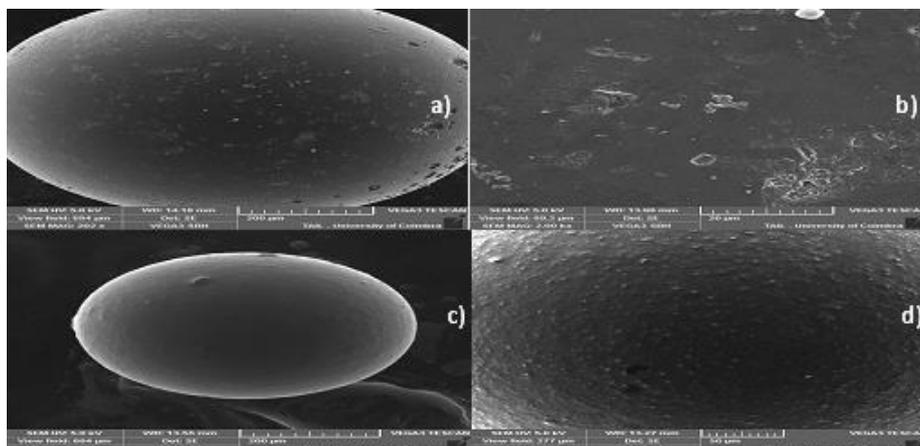


Figura 17: Imagem SEM da resina Amberlite XAD-4 impregnada com o IL Bmim BF₄ em conjunto com o Cyanex 272 com resolução de 200 μ m a), 50 μ m b) e resina Amberlite XAD-4 impregnada com o IL Bmim PF₆ em conjunto com o Cyanex 272 com resolução de 200 μ m c) 50 μ m d).

Relativamente à impregnação com IL Bmim BF₄ e Cyanex 272 (Figura 17a), observa-se um revestimento superficial onde podem ser identificadas bastantes “crateras”, situação que não foi verificada na Figura 16a e 6.6b. Já com a mistura IL Bmim PF₆ e Cyanex 272, as características superficiais da resina impregnada são bastante idênticas à que se obteve com a impregnação da resina apenas com o IL contudo apresentando uma superfície mais rugosa, quando comparada com a superfície completamente lisa da impregnação com IL puro. A maior rugosidade da superfície é indicativa de uma maior área superficial, o que pode implicar uma maior capacidade de adsorção.

O filme de IL e Cyanex 272 formado na superfície das resinas contribuiu para a transferência de massa entre os agentes extratantes e os iões metálicos, por outro lado, a formação de um filme sobre a resina é tradicionalmente mais propensa a perdas desses mesmos extratantes (Sun et al. 2008).

Por fim, outra observação importante, é a das resinas impregnadas depois de serem submetidas ao processo de extração de Cr (III) e Cd (II), que são apresentadas na Figura 6.8.

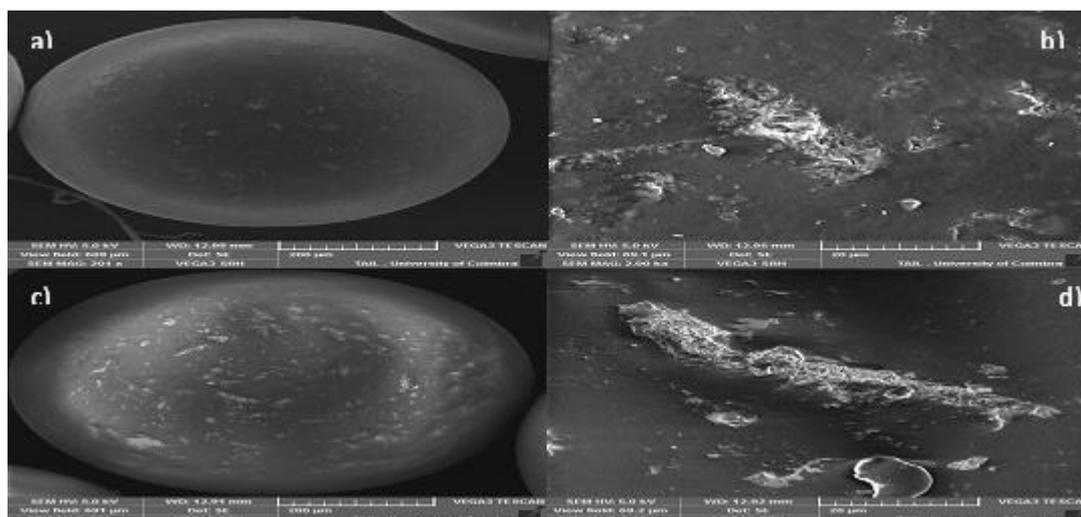


Figura 18: Imagem SEM da resina Amberlite XAD-4 impregnada com o IL Bmim BF₄ em conjunto com o Cyanex 272 depois de sujeita à extração de Cr (III) com ampliação até 200 μm a), e 20 μm b) e resina Amberlite XAD-4 impregnada com o IL Bmim BF₄ puro com resolução de 200 μm c) e 20 μm d).

As imagens da resina impregnada depois de proceder às extrações dos metais, apresentam alguns factos interessantes. Em primeiro lugar, na Figura 18b e 6.8c, com resoluções de 20 μm, podem ser observados grandes aglomerados, algo que não tinha sido visível em nenhuma das fotos SEM apresentadas anteriormente. Este facto pode demonstrar que estes aglomerados são os locais onde a extração dos metais decorre. Em segundo lugar parece existir alguma lixiviação dos ILs e do Cyanex, pois na Figura 18a e 6.8c é visível que a resina apresenta uma maior rugosidade do que nas imagens SEM Figura 17a e Figura 16a. É possível notar que o filme de IL e IL + Cyanex já não é tao uniforme, e que a superfície da resina já não é completamente liso.

6.3. Estudos de sorção de Cr (III) e Cd (II)

6.3.1. Efeito do pH na extração de Cr (III) usando resina impregnada com IL

puros

Resultados apresentados no Anexo I mostram que os valores de precipitação de hidróxidos de crómio trivalente e de cádmio são, respetivamente, de 6 e 8.5. Portanto, este estudo foi efetuado com valores de pH entre 1 e 5 para o Cr (III), e entre 1 e 8 para o Cd (II). Na Figura 19 e Figura 20 são apresentados os resultados obtidos no estudo da otimização do pH inicial da solução de sal crómio trivalente.

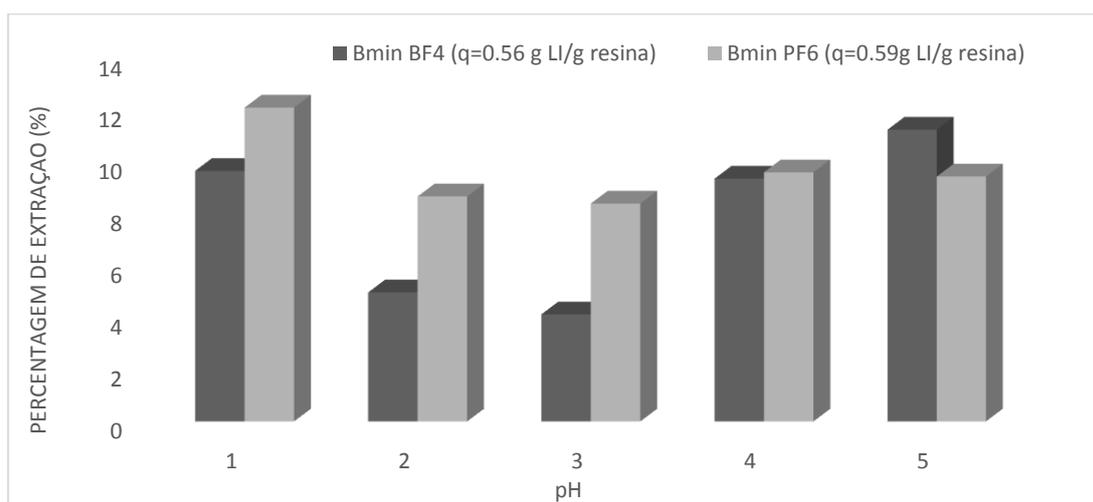


Figura 19: Percentagens de extração de Cr (III) obtidas entre os valores de pH de 1 a 5 ($m_{resina\ impregnada}=0,2\ g$; $t=6h$; $L/S=500$; $V_s=100mL$; $C_0=100\ mg/L$; $T=25^\circ C$).

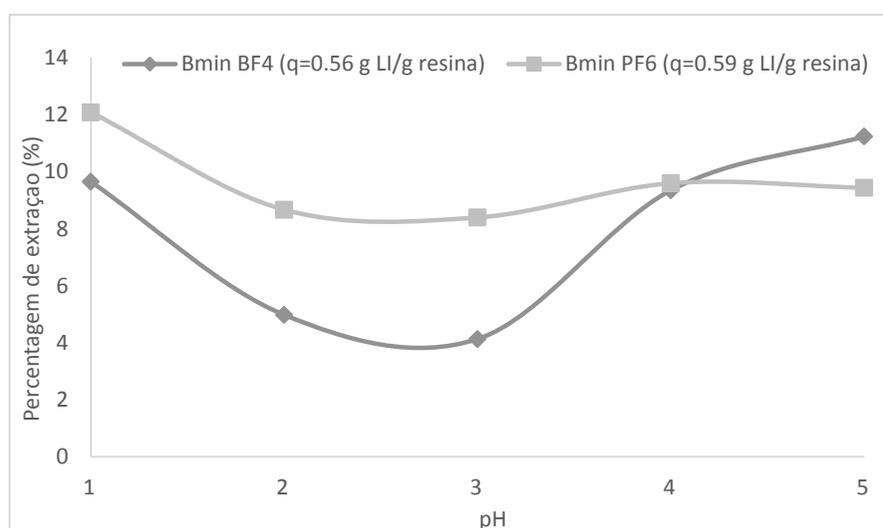


Figura 20: Percentagens de extração de Cr (III) obtidas entre os valores de pH entre 1 e 5 ($m_{resina\ impregnada}=0,2\ g$; $t=6h$; $L/S=500$; $V_s=100mL$; $C_0=100\ mg/L$; $T=25^\circ C$).

No estudo para o efeito do pH foi usada a resina impregnada com 0.56 g de IL/grama de resina, no caso do líquido iónico com o anião BF_4 , e para o IL com anião PF_6 de 0.59 g LI/g resina.

As percentagens de extração têm valores consideravelmente baixos, mas como o objetivo deste teste é a determinação do pH ótimo a que a extração de crómio se efetua com os ILs puros impregnados na resina, podemos concluir que os melhores valores de pH são 1 e 5. Pode-se também perceber através da análise à Figura 20, o comportamento que as curvas adotam, ou seja, os valores mais elevados são obtidos em 5 e 1. Verificam-se que são decrescentes até pH 3, onde se obtém o menor valor de extração para os dois ILs, e que são crescentes até pH 5.

6.3.2. Efeito do pH na extração de Cr (III) usando resina impregnada com IL + Cyanex 272

Como já referido no capítulo 6.1.2, foi necessário encontrar uma possível solução para se aumentar as percentagens de extração de crómio, optando-se por fazer uma impregnação conjunta dos ILs e o extratante Cyanex 272. Foi então necessário refazer o estudo de otimização do pH ótimo. Neste estudo foram usadas as mesmas resina impregnada com IL puros que no teste anterior, sendo que no caso das resinas com o IL o Cyanex 272 o q_{il} para o Bmim BF₄ é de 0.66g IL+Cyanex/g resina e no caso do IL Bmim PF₆ a resina apresenta um q_{il} de 0.74g IL+Cyanex/g resina.

Assim, foram repetidos os testes a diferentes valores de pH, usando as mesmas condições experimentais do teste efetuado anteriormente com os ILs puros, tendo apenas sido introduzida uma pequena alteração, pois o volume de solução de nitrato de crómio passou a ser de 80 mL. Neste caso a razão líquido/sólido passa a ser de 400 mantendo-se todos os restantes parâmetros constantes.

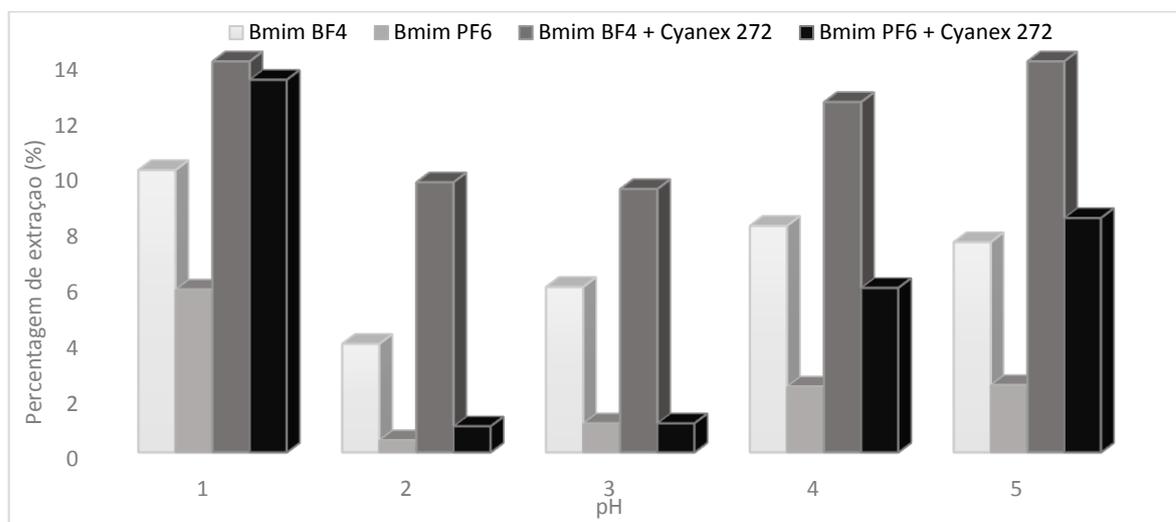


Figura 21: Percentagens de extração de Cr (III) obtidas entre os valores de pH entre 1 e 5 ($m_{resina\ impregnada} = 0,2\ g$; $t = 6h$; $L/S = 400$; $V_s = 80mL$; $C_0 = 100\ mg/L$; $T = 25^\circ C$).

Através da análise da Figura 21, pode-se tirar duas conclusões logo à partida: usando a resina impregnada com os líquidos iónicos em conjunto com o Cyanex 272, as percentagens de extração são realmente superiores às percentagens de extração quando são usados apenas líquidos iónicos puros; a melhor opção é fazer-se os restantes testes com a resina impregnada com os ILs e o Cyanex 272.

Volta-se a notar que a extração tem um comportamento análogo ao estudo anterior, em que a pH 1 tem valores elevados, sendo que decrescem até pH 3 e aumenta em seguida até pH

5. Os valores mais elevados são obtidos a pH 5 para a mistura IL Bmim BF₄ e Cyanex 272, sendo o valor de aproximadamente 14% idêntico ao que foi obtido para pH 1. Para o IL Bmim PF₆ também se obtém um valor idêntico, de aproximadamente 13%, a pH 1.

Depois da análise destes resultados, optou-se por usar nos testes subsequentes de extração de cromo, a resina impregnada com o líquido iônico Bmim BF₄+Cyanex 272 e a pH inicial de 5, sendo que o pH que será usado nos testes é o pH 5.

6.3.3. Efeito do pH na extração de Cd (II) usando resina impregnada com IL

puros

Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos para a extração de cádmio, para o estudo do valor de pH ótimo. Os valores testados situam-se entre 1 e 8, evitando-se assim a precipitação de hidróxido de cádmio. De referir que o pH natural da solução varia entre 5 e 6 consoante a concentração se situe entre 100 e 200 ppm. Na Figura 22 estão ilustrados os resultados obtidos.

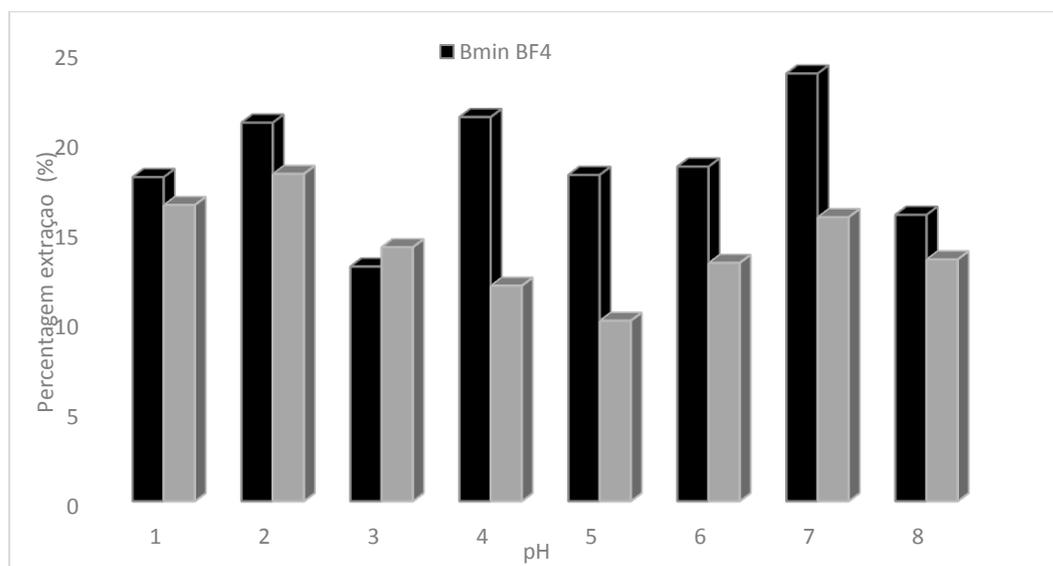


Figura 22: Percentagens de extração de Cd (II) obtidas entre os valores de pH entre 1 e 8 ($m_{\text{resina impregnada}} = 0.2$ g; $t = 6$ h; $L/S = 400$; $V_s = 80$ mL; $C_0 = 100$ mg/L; $T = 25^\circ\text{C}$; $q_{\text{il BF}_4} = 0.67$ g IL/g resina; $q_{\text{il PF}_6} = 0.75$ g IL/g resina).

Com a observação à Figura 22, pode-se ver que as percentagens de extração para o cádmio são mais elevadas do que no caso do cromo. Na extração de cromo com os líquidos iônicos impregnados, com a mesma concentração inicial, a percentagem de extração não ultrapassa os 10%, sendo que para o cádmio essa percentagem em alguns casos pode duplicar. Podemos assim afirmar que os ILs estudados têm mais afinidade para o cádmio. Por esta razão os estudos subsequentes focar-se-ão na extração de cádmio.

Podemos também concluir, que em toda a gama de pH, o IL Bmim BF₄ apresenta uma percentagem de extração maior que o IL Bmim PF₆, sendo este mais eficiente na extração. Proceder-se-á nos testes seguintes ao estudo do mecanismo de extração de cádmio com o LI Bmim BF₄.

O pH ótimo de extração apresenta-se na gama entre 4 e 8, onde as diferenças não são muito grandes e onde não é perceptível um único valor de pH ótimo. Então, de forma a clarificar esta questão, foi realizado outro teste de pH agora com concentração inicial de cádmio superior. Os valores estão apresentados na Figura 23.

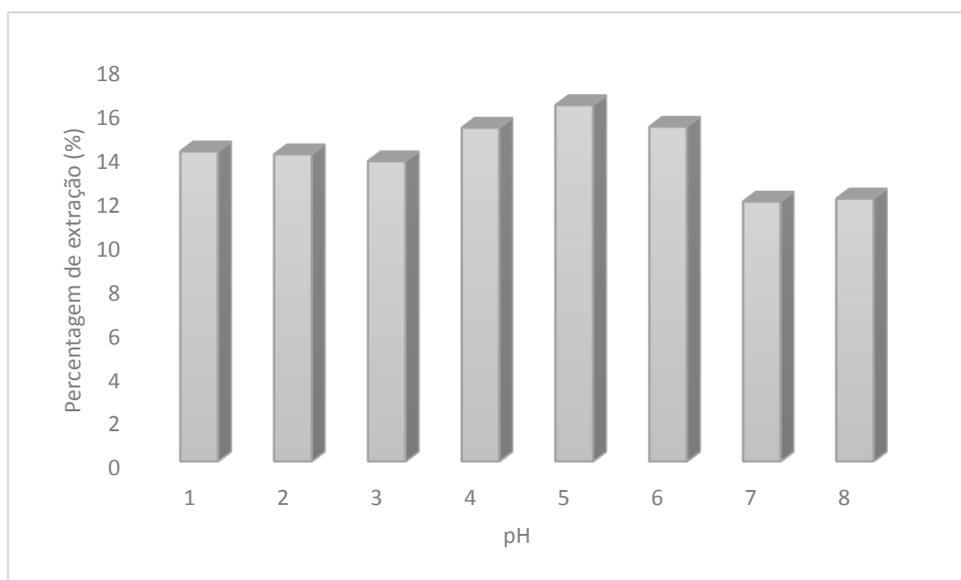


Figura 23: Percentagens de extração de Cd (II) obtidas entre os valores de pH entre 1 e 8 ($m_{\text{resina impregnada}} = 0.2$ g; $t = 6$ h; $L/S = 400$; $V_s = 80$ mL; $C_0 = 200$ mg/L; $T = 25^\circ\text{C}$; $q_{ii} = 0.67$ g IL/g resina.).

A Figura 23 mostra que as percentagens de extração não variam significativamente com o pH. Este comportamento pode ser atribuído à menor capacidade dos iões de cádmio se complexarem com as moléculas de água e formarem outras espécies de Cd (II) hidratadas que podem influenciar a adsorção quando o pH da solução varia. A alteração de pH, não aumenta a percentagem de extração.

Pode ser observado que as percentagens de extração de Bmim BF₄ da Figura 23, são menores que as percentagens de extração da Figura 22. A alteração das concentrações iniciais tem influência na percentagem de extração, um parâmetro mais apropriado para comparar os valores de pH, quando existe variação das concentrações é a quantidade adsorvida (q_t). Na Figura 24, estão representadas as quantidades adsorvida pela resina impregnada (q_t), com os ILs BF₄ (100 e 200ppm) e PF₆ (100ppm) em função do pH.

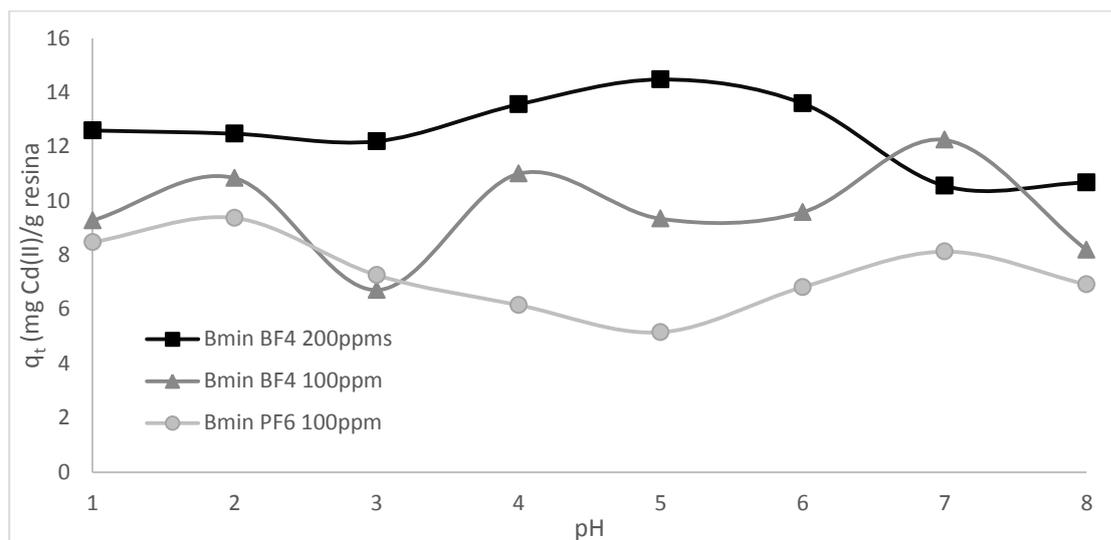


Figura 24: Quantidade adsorvida de Cd (II) obtidas entre os valores de pH entre 1 e 8 ($m_{resina\ impregnada} = 0.2\ g$; $t = 6h$; $L/S = 400$; $V_s = 80mL$; $T = 25^\circ C$; $q_{il\ BF_4} = 0.67g\ IL/g\ resina$; $q_{il\ PF_6} = 0.75\ g\ IL/g\ resina$).

Analisando a Figura 24 pode-se confirmar que aumentando a concentração inicial de íons em solução, a quantidade adsorvida de Cd (II) é maior. Apesar da percentagem de extração de Cd (II) ser menor com uma concentração maior, a quantidade extraída pela resina é maior. Também pode ser concluído que efetivamente o Bmim BF4 é mais eficiente na extração de Cd (II), do que o IL Bmim PF6. Com a análise da Figura 23 e Figura 24, pode-se confirmar que a alteração do pH das soluções não melhora a extração.

6.3.4. Efeito da massa da resina na extração de Cd (II)

Nesta fase, é importante estudar o efeito do aumento da massa de resina impregnada na adsorção de cádmio. Neste caso, a razão sólido/líquido da solução variou entre 2 e 50 g/L. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 25.

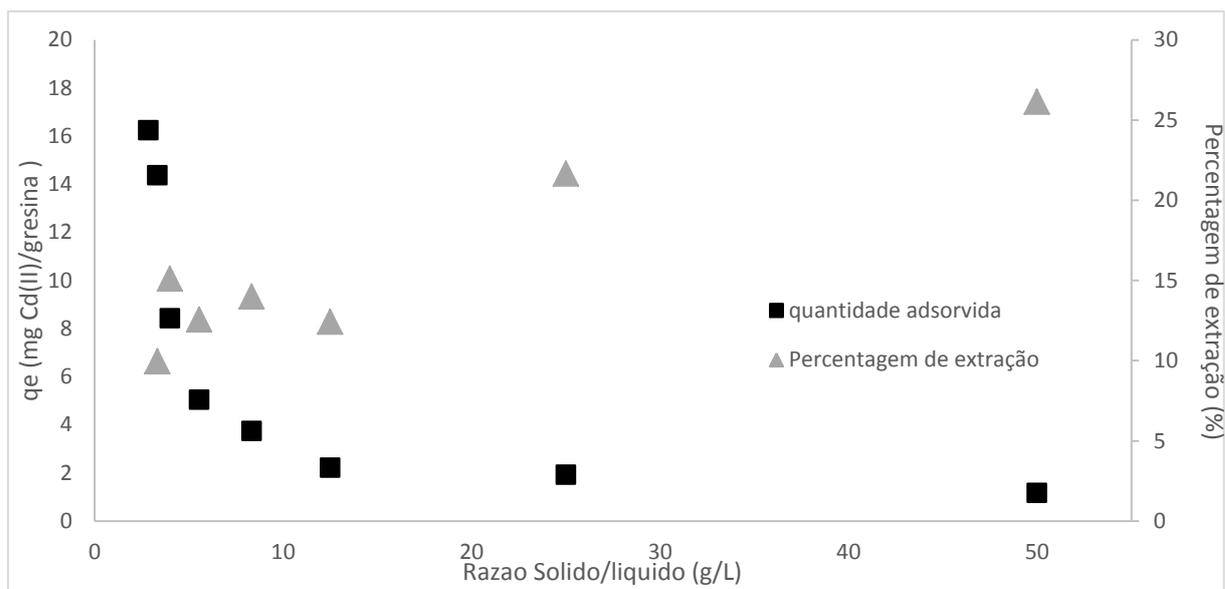


Figura 25: Percentagens de extração e quantidades adsorvidas de Cd(II) obtidos alterando os valores de S/L entre 2 e 50 ($t=6h$; $V_s=80mL$; $C_0=200\text{ mg/L}$; $T=25^\circ C$; $pH=6$; $q_{ii}=0.67\text{ g IL/g resina}$).

Como seria de esperar (Figura 25), quando a razão S/L aumenta a percentagem de extração também aumenta até um valor limite. Por outro lado, o comportamento da quantidade adsorvida/g resina em função da razão S/L é inversa.

Pode-se também concluir que a quantidade adsorvida para valores da razão S/L superiores a 12.5 g/L, tende a estabilizar em 2 mg Cd (II)/g resina. A percentagem de extração tem um crescimento considerável até atingir a razão de aproximadamente 30 g/L, onde a partir desta razão, a percentagem começa a estabilizar num valor de 25%.

Em conclusão, o aumento da quantidade de resina aumento a eficiência de adsorção, mas diminui a capacidade de adsorção. O aumento da eficiência de adsorção pode ser explicado devido ao maior número de sítios ativos disponíveis onde a adsorção pode ser efetuada (Jia et al. 2012).

6.3.5. Efeito do tempo de contacto na extração de Cd (II)

Vários modelos cinéticos foram sugeridos para investigar o mecanismo de adsorção. Alguns deles descrevem a ordem de reação com base na concentração da solução. Os mecanismos que controlam o processo de adsorção podem ser do tipo transferência de massa ou reação química. Por outro lado, os modelos cinéticos (modelo de 1ª ordem de Lagergren e modelo de 2ª ordem) nos quais a ordem da reação depende da capacidade do adsorvente

foram reportados por Polowczyk et al., (2016). A equação de primeira ordem de Lagergren é chamada de modelo cinético de pseudo primeira ordem e é expressa como,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6.1)$$

onde q_t e q_e são as quantidades adsorvidas de Cd (II) no tempo t e no equilíbrio, respetivamente. k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo primeiro ordem. O modelo é muito sensível ao valor da capacidade de adsorção no equilíbrio estimado a partir dos valores experimentais. Na maioria dos casos, a equação de pseudo primeira ordem não reproduz bem os dados experimentais ao longo do intervalo de tempo de adsorção (Polowczyk et al. 2016). Esta equação pode ser integrada para dar origem à equação 6.2,

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6.2)$$

onde q_e e k_1 são parâmetros do modelo que são determinados através do ajuste deste aos dados experimentais.

Para o modelo de pseudo segunda ordem é necessário utilizar a expressão representada como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6.3)$$

sendo k_2 a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda-ordem. A integração da eq. 6.3 conduz à seguinte equação:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e^2 t} \quad (6.4)$$

A manipulação algébrica desta última equação permite obter a equação linearizada:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6.5)$$

Utilizando a eq. 6.5 e obtém-se uma reta (t/q_t vs t) cujo declive e a ordenada na origem permitem obter q_e e k_2 .

O processo de adsorção global pode de facto ser controlado por um ou mais passos: transferência de massa no filme (difusão externa), difusão nos poros, difusão superficial e a adsorção na superfície do poro, ou através da combinação de mais que um mecanismo.

A possibilidade do processo de adsorção ser controlado pelo mecanismo de difusão intra-partícula foi explorada no modelo de difusão intra-partícula, recorrendo à eq 6.6:

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + \theta \quad (6.6)$$

onde k_{id} é o coeficiente de difusão intra-partícula ($\text{mg} / \text{g} \text{ min}^{1/2}$), e θ (mg / g) é uma constante relacionada com a espessura da camada limite: quanto maior é o valor de θ , maior é o efeito da camada limite (Fierro et al. 2008).

A Figura 26 mostra o efeito do tempo de agitação na remoção do Cd (II) através da resina impregnada. Os equilíbrios de adsorção foram atingidos entre os 40 e 60 min. Nesta Figura estão representados os dados experimentais e os valores previstos pelo modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda-ordem.

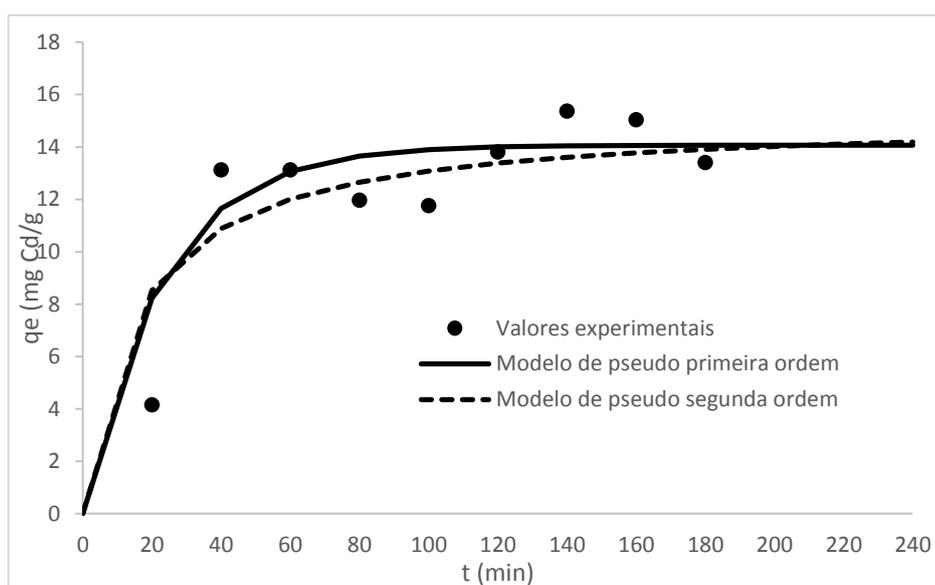


Figura 26: Representação dos modelos cinéticos de pseudo primeira e segunda ordem na adsorção de Cd (II) obtidos alterando os valores de tempo entre 0 e 240 min ($L/S:400$, $V_s: 80\text{mL}$; $C_0: 200 \text{ mg/L}$; $T:25^\circ\text{C}$, $\text{pH}:6$, $m_{resina}:0.2 \text{ g}$; $q_{il}=0.67 \text{ g IL/g resina}$).

Observando a Figura 26 podemos concluir que os modelos permitem prever uma capacidade de adsorção que tende para valores entre 14 e 15 mg/g. De forma a ser possível calcular os valores dos parâmetros cinéticos foram realizadas regressões lineares, utilizando a equação 6.5 e 6.6, apresentadas no anexo IV. Na Tabela 6.1 encontram-se os valores dos parâmetros cinéticos de adsorção obtidos através dos métodos referidos anteriormente.

Tabela 6.1: Parâmetros cinéticos na adsorção de Cádmio (II) com Amberlite impregnada com BF_4

Modelo de pseudo primeira ordem			Modelo de pseudo segunda ordem			Modelo intra particular		
q_e (mg /g)	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	K_2 ($\text{g/mg} \cdot \text{min}^{1/2}$)	R^2	K_{id} ($\text{mg} / \text{g} \text{ min}^{1/2}$)	θ (mg /g)	R^2
14	0.044	0.69	15.1	0.005	0.98	0.29	10.66	0.54

O elevado valor do coeficiente de correlação (R^2 de 0,98) obtido para o modelo de pseudo segunda ordem, mostra uma boa concordância entre os valores experimentais e os valores calculados demonstrando que este modelo descreve adequadamente os dados de

adsorção obtidos. Por outro lado, os valores dos coeficientes de correlação para o modelo de primeira ordem e para o modelo intra-particular são bastante baixo, ficando assim demonstrado que o ajuste com estes modelos não é o mais adequado.

Os dados cinéticos foram bem descritos pela equação de pseudo segunda ordem, conseqüentemente o processo de adsorção é controlada pela difusão externa (filme) (Polowczyk et al. 2016). Portanto, o modelo de pseudo segunda ordem poderia descrever a cinética de adsorção de Cd (II) na resina Amberlite XAD-4 impregnada com o IL Bmim BF4 (Zhu et al. 2009).

6.4. Extração líquido- líquido do Crómio (III) usando líquidos iônicos puros e mistura de líquidos iônicos com Cyanex 272

Como as percentagens de extração de ião crómio utilizando o método de extração sólido (resina impregnada)-líquido não tenham sido as esperadas, e para tentar perceber a razão das baixas percentagens obtidas, optou-se por fazer um teste exploratório de extração líquido-líquido de forma a avaliar o grau de afinidade entre o metal e os líquidos iônicos.

Na Figura 27 estão representados os valores de extração obtidos na extração líquido-líquido, onde foram feitos testes com duas razões de volume das fases aquosa e orgânica (IL ou IL + Cyanex 272) diferentes.

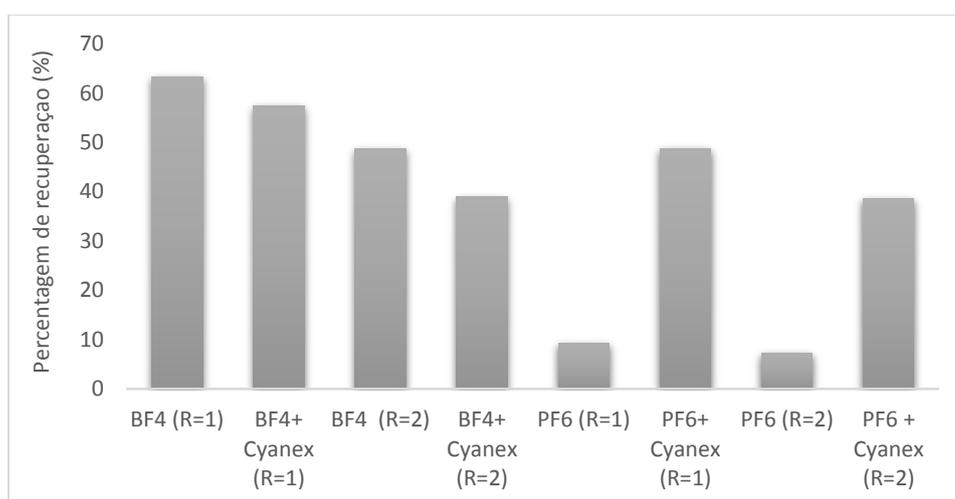


Figura 27: Resultados da extração líquido/líquido de crómio em soluções de ILs puros e ILs com Cyanex 272 ($V_s = 2\text{mL}$; $C_0 = 100\text{mg/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $t = 2\text{min}$).

Pode ser observado através da Figura 27 que os valores de extração com líquido iônico puro PF_6 são muito baixos, pois, como este IL é miscível em água não se obteve separação de fases. Sendo assim, não foi possível conseguir compreender a afinidade que o IL PF_6 possa ter

com o íon de crômio trivalente. A extração com o IL BF_4 puro permitiu obter percentagens de remoção de Cr (III) relativamente elevadas demonstrando dessa forma que este IL apresentava uma boa afinidade pelo íon metálico em estudo. Pode-se ainda inferir que com uma maior quantidade de líquido iónico a percentagem de extração aumenta, como seria de esperar. A extração com a mistura Bmim PF_6 +Cyanex conduziu também a percentagens de extração bastantes elevadas, mostrando assim a elevada afinidade que o agente extratante Cyanex tem na remoção do crômio de soluções aquosas.

Conclui-se, assim, que a afinidade entre os agentes extratantes testados e o Cr (III) pode não ser o principal problema na remoção deste íon de soluções aquosas, o que nos leva a considerar que no caso da separação sólido-líquido o aumento da eficiência de extração de crômio é condicionado pela quantidade de LI imobilizado na resina.

6.5. Isotérmicas de sorção

6.5.1. Sistema de Cr (III)/resina XAD 4 impregnada com IL e Cyanex 272

Na Figura 28 apresentam-se as quantidades adsorvidas (mg de Cr (III)/g de resina) em função da concentração no equilíbrio (mg Cr (III)/L). Nesta Figura podem ser observados valores experimentais correspondentes a ensaios a diferentes temperaturas (25°C e a 50°C), bem como valores calculados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Estes modelos ajustam satisfatoriamente os dados experimentais.

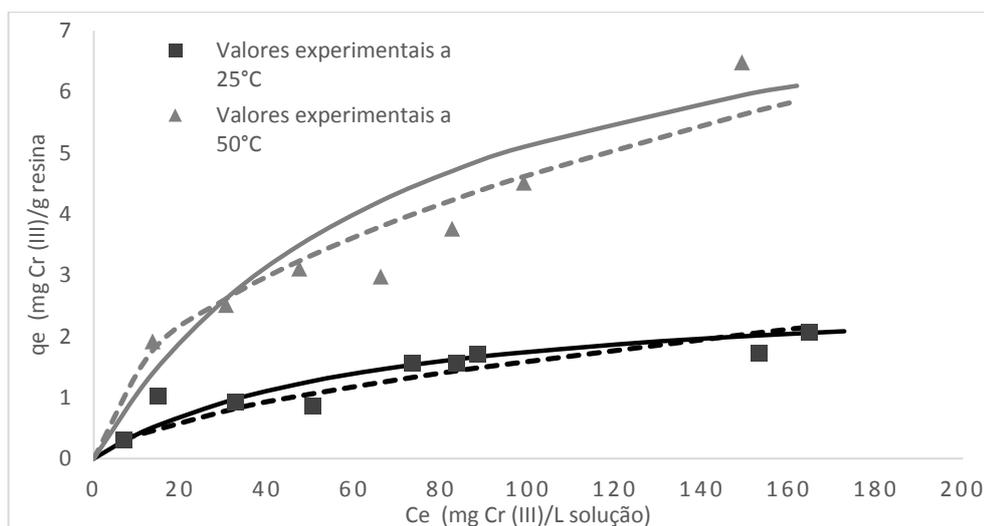


Figura 28: Estudo da capacidade de adsorção de Cr (III) usando Bmim BF_4 com Cyanex impregnado em Amberlite XAD-4, a diferentes temperaturas ($m_{\text{resina impregnada}}$: 0,2 g; t : 6h; L/S : 400; V_s : 80mL; C_0 : entre 10 e 400 mg/L; pH : 5; q_{ii} =0.66 g IL+ Cyanex/g resina).

Como se pode observar na Figura 28, o aumento da temperatura favorece a capacidade de adsorção na resina impregnada com a mistura Bmim BF_4 e Cyanex 272. Através dos

Apresentação e discussão dos resultados

modelos linearizados de Langmuir e Freundlich (Anexo III) foi possível calcular os parâmetros de adsorção cujos valores são mostrados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Valores dos parâmetros das isotérmicas (Langmuir e Freundlich) para a mistura de Cr (III) / resina impregnada XAD-4

	Isotérmica de Langmuir			Isotérmica de Freundlich		
	q_{\max} (mg Cr (III) /g)	Kl (L/mg Cr (III))	R^2	Kl (mg ^{-1/n} /gL ^{1/n})	n	R^2
25°C	2.83	0.016	0.99	0.10	0.60	0.95
50°C	8.82	0.013	0.88	0.50	0.48	0.96

Através da análise da Tabela 6.2 pode-se observar que os valores de capacidade de adsorção máxima (q_{\max}) obtidos pela isotérmica de Langmuir a 25°C é de aproximadamente 2.8 mg Cr (III)/g de resina, sendo que nas mesmas condições, mas a 50°C, o valor de q_{\max} quase triplica, pois obtém-se um valor de aproximadamente 8.8 mg Cr (III) /g de resina. Confirma-se, assim, que a adsorção é realmente favorecida com o aumento da temperatura.

A qualidade do ajuste dos modelos aos dados experimentais pode ser avaliada através do valor do coeficiente de correlação (R^2). No ensaio a 25°C, o ajuste com a isotérmica de Langmuir conduziu a um R^2 mais elevado (~0.99) que aquele obtido com a isotérmica de Freundlich ($R^2=0.83$). Assim, pode-se concluir que o modelo de Langmuir é o mais adequado para descrever os dados de equilíbrio a T=25 °C. Já no ensaio a 50°C ocorre o contrário, sendo, portanto, o modelo de Freundlich o mais apropriado para interpretar os dados experimentais. De referir também que o valor do parâmetro n das isotérmicas de Freundlich, são menores que 1 para as duas temperaturas estudadas, o que demonstra que a adsorção é favorável.

Com os dados obtidos anteriormente pode ser também efetuado um estudo com a finalidade de determinar parâmetros termodinâmicos do sistema de adsorção Cr (III)/resina XAD 4 impregnada.

Estudo Termodinâmico da adsorção de Crómio

O estudo foi efetuado usando uma aproximação linear nos primeiros três pontos das isotérmicas de adsorção. O declive da reta obtida pode ser aproximado ao coeficiente de distribuição, representado pela seguinte equação:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (6.7)$$

onde, q_e é a quantidade adsorvida de crómio e C_e a concentração de crómio no equilíbrio. Como K_d deve ser um parâmetro adimensional foi necessário multiplicar o valor do declive pela densidade da resina (1080 g/L). A energia livre de Gibbs é dada pela seguinte equação

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (6.8)$$

A relação entre a energia livre de Gibbs, (ΔG°), a entalpia (ΔH°), e a entropia (ΔS°), é dado pelas seguintes expressões:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6.9)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (6.10)$$

onde, R é a constante universal dos gases (8.314J/mol K), T é a temperatura absoluta (K) e K_d o coeficiente de distribuição.

As variações da entalpia e entropia do processo de adsorção (Tabela 6.3) podem ser determinadas a partir da reta $\ln K_d$ em função de $1/T$ (eq. 6.10). Os cálculos efectuados para a obtenção dos parâmetros são apresentados no anexo IV.

Tabela 6.3: Parâmetros termodinâmicos obtidos na sorpção de crómio (III) com a resina Amberlite XAD-4 impregnada com Bmim BF4

Temperatura (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
298	-9.32	3.92	0.018
323	-9.78		

Os valores dos parâmetros termodinâmicos são mostrados na Tabela 6.3. Os valores negativos da variação de energia livre de Gibbs, ΔG^0 , indicam a natureza espontânea da adsorção em resinas.

A magnitude de ΔG^0 diminuiu com o aumento da temperatura, indicando que a adsorção é favorável a alta temperatura. O valor negativo confirma a viabilidade do processo e a natureza espontânea da adsorção. O valor da ΔH° é positivo, indicando que a reação de adsorção é endotérmica. Este também é suportado pelo aumento do valor da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura. O valor positivo de ΔS° sugere um aumento na aleatoriedade na interface solução / sólido durante a adsorção. Através dos resultados obtidos é possível concluir que a temperatura afeta o processo de adsorção, sendo que quanto maior a temperatura a que ocorre o processo mais energia existe para aumentar a velocidade de adsorção (Ciopec et al. 2012; Polowczyk et al. 2016).

6.5.2. Sistema de Cd (II)/resina XAD-4 impregnada com IL puro

Para analisar o sistema de adsorção Cd (II)/resina impregnada, foram efetuados testes de adsorção com as mesmas condições experimentais utilizadas no estudo para adsorção de crómio, usando a resina impregnada com o IL Bmim BF4. Os resultados do equilíbrio de adsorção são apresentados na Figura 29.

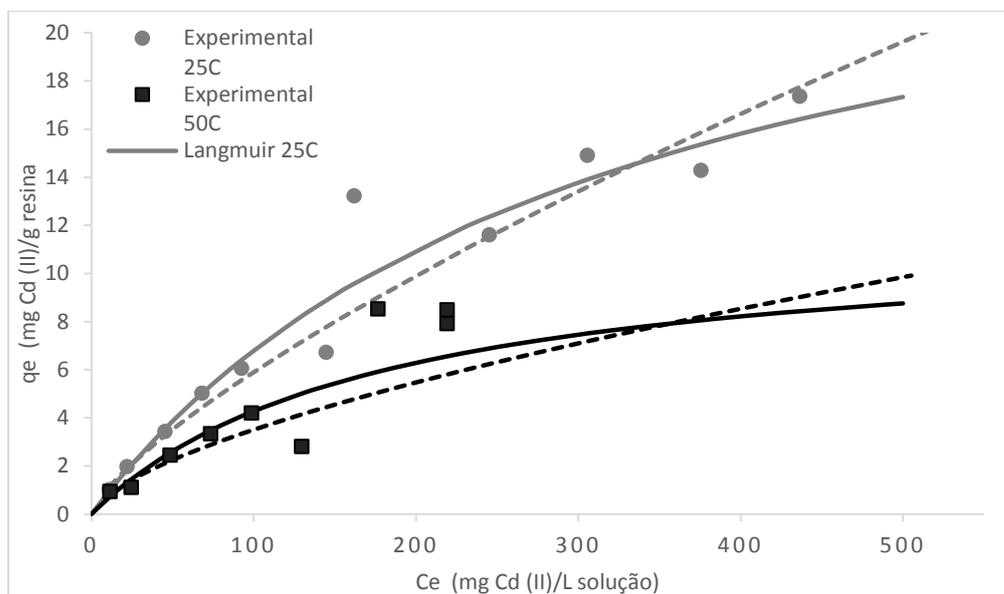


Figura 29: Estudo da capacidade de adsorção de Cd (II) usando Bmim BF4 impregnado em Amberlite XAD-4, a diferentes temperaturas ($m_{resina\ impregnada}$: 0,2 g; t : 6h; L/S : 400; V_s : 80mL; C_0 : entre 10 e 400 mg/L; pH : 5; q_{il} =0.67g IL/g resina).

Importa realçar que os valores de quantidade adsorvida de Cd (II) com a resina impregnada são mais elevados do que aqueles obtidos no teste efetuado para o crómio. É possível também observar através da análise da Figura 29 um efeito contrário ao ocorrido na adsorção do crómio, pois com o aumento da temperatura os valores de adsorção são mais baixos. Na Tabela 6.4 estão resumidos os valores dos parâmetros de adsorção calculados através das isotérmicas de Langmuir e Freundlich (Anexo III).

Tabela 6.4: Valores dos parâmetros das isotérmicas (Langmuir e Freundlich) para a mistura de Cd (II) / resina impregnada XAD-4

	Isotérmica de Langmuir			Isotérmica de Freundlich		
	q_{max} (mg Cd (II) /g)	Kl (L/mg Cd (II))	R^2	Kl (mg ^{1-1/n} /gL ^{1/n})	n	R^2
25°C	28.3	0.003	0.96	0.19	0.75	0.99
50°C	11.9	0.006	0.94	0.18	0.64	0.91

A partir da Tabela 6.4 é possível verificar que o valor da capacidade de adsorção máxima, q_{max} (28.3 mg Cd (II)/g), foi obtido a 25°C, sendo que o valor de q_{max} a 50 °C é quase metade, aproximadamente 12 mg/g. Estes resultados da adsorção de cádmio são

bastantes promissores, pois, se forem comparados com os valores obtidos na extração de crómio, conclui-se que o processo funciona muito melhor na adsorção de Cd (II). Também se pode concluir que a adsorção é favorável, pois os valores de n da isotérmica de Freundlich são menores que 1. É ainda importante realçar que ambas as isotérmicas permitiram obter valores de coeficiente de correlação elevados, demonstrando assim que tanto a isotérmica de Langmuir como a isotérmica de Freundlich ajustam bem os dados de equilíbrio experimentais do sistema em estudo.

Com os dados obtidos anteriormente pode-se igualmente efetuar um estudo da determinação de parâmetros termodinâmicos do sistema de adsorção Cd (II)/resina XAD 4 impregnada.

Estudo Termodinâmico da adsorção de Cádmi

O estudo de avaliação de parâmetros termodinâmicos para o cádmio foi efetuado de modo análogo ao estudo descrito anteriormente para o crómio. Os valores dos parâmetros termodinâmicos são apresentados na Tabela 6.5 e as regressões lineares efectuadas para calcular os parâmetros termodinâmicos são apresentadas no anexo IV.

Tabela 6.5: Parâmetros termodinâmicos obtidos na sorção de cádmio (II) com a resina Amberlite XAD-4 impregnada com Bmim BF₄

Temperatura (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
298	-1.07	-16.26	-0.019
323	-1.02		

Como foi referido anteriormente, através deste estudo é possível notar uma diferença significativa entre a adsorção de crómio e de cádmio no que respeita a ganhos ou perdas de energia durante o processo de adsorção. A adsorção de crómio pela resina impregnada é de natureza endotérmica, já os valores negativos da variação de entalpia ΔH^0 confirmam a natureza exotérmica da adsorção do cádmio através da resina impregnada com IL Bmim BF₄. De igual forma ao estudo da adsorção de crómio, neste caso também o valor negativo de ΔG^0 confirma a viabilidade do processo e a natureza espontânea da adsorção (Polowczyk et al. 2016).

6.5.3. Sistema de Cd (II)/resina XAD 4 impregnada com IL e Cyanex 272

É importante estudar também o efeito que a resina impregnada com a mistura IL+ Cyanex 272 terá na adsorção de cádmio. Como foi provado nos estudos anteriores, as

Apresentação e discussão dos resultados

percentagens de extração de crómio aumentaram quando foram extraídos com a resina impregnada com o IL + Cyanex 272, quando comparados com os valores obtidos apenas com o IL. Deve-se então proceder ao estudo de adsorção do sistema de Cd (II)/ resina impregnada com IL e Cyanex 272 e comprovar se a capacidade de adsorção aumenta, quando comparado aos valores obtidos com a resina apenas com o IL. Os valores experimentais obtidos na adsorção estão apresentados na Figura 30, assim como os valores calculados através das isotérmicas de Langmuir e Freundlich (Anexo III)

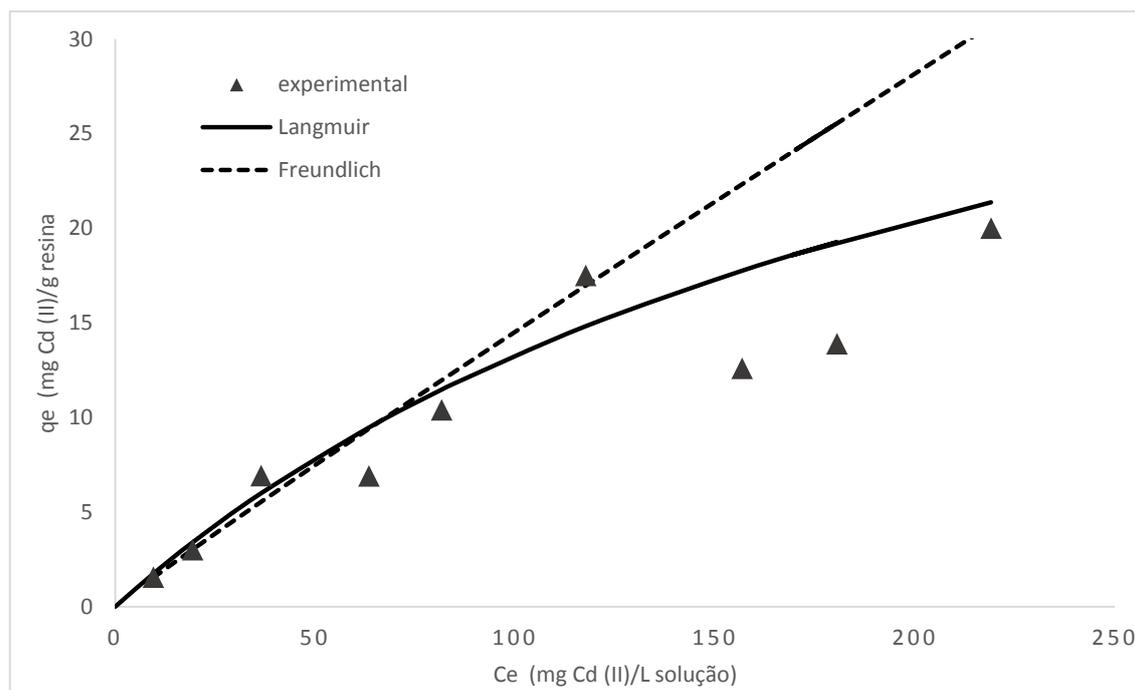


Figura 30: Estudo da capacidade de adsorção de Cd (II) usando Bmim BF4 com Cyanex impregnado em Amberlite XAD-4, a diferentes temperaturas ($m_{resina\ impregnada}$: 0,2 g; t : 6h; L/S : 400; V_s : 80mL; C_0 : entre 10 e 400 mg/L; pH : 5; q_{il} =0.66 g IL+ Cyanex/g resina).

Através dos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich (anexo X) foi possível calcular os parâmetros de adsorção mostrados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6: Valores dos parâmetros das isotérmicas (Langmuir e Freundlich) para a mistura de Cd (II) / resina impregnada XAD-4

	Isotérmica de Langmuir			Isotérmica de Freundlich		
	q_{max} (mg Cd (II) /g)	K_l (L_solução/mg Cd (II))	R^2	K_l (L_solução/mg Cd (II))	n	R^2
25°C	43.9	0.004	0.82	0.178	0.96	0.97

É importante notar que o valor da capacidade máxima de adsorção obtido pela isotérmica de Langmuir é muito elevado, aproximadamente 44 mg/g, o que demonstra que dos três estudos efetuados, este sistema Cd (II)/resina impregnada com IL + Cyanex 272 é o

que conduz a uma maior capacidade de adsorção. O sistema em que a resina é impregnada com IL e Cyanex apresenta um aumento na capacidade de adsorção de Cd (II), de 36% em relação ao estudo efetuado apenas com o IL puro. É também de realçar que o coeficiente de correlação de Freundlich é neste caso mais elevado ($R^2=0.97$) do que o de Langmuir (0.82), ficando assim demonstrado que o ajuste de Freundlich é mais adequado.

7. Conclusões e trabalhos futuros

Neste estudo foi possível retirar as principais conclusões que vou explicar a seguir.

Nos testes de impregnação dos ILs e Cyanex 272 na resina Amberlite XAD-4 foram obtidos os seguintes resultados: valores da quantidade impregnada q_{IL} de 0.7 g de IL Bmim BF₄/g de resina, e aproximadamente 0.8 g de IL Bmim PF₆/ g de resina. Estes resultados foram determinados quando 10 g de cada um dos ILs foi posto em contato com 5 g de resina. Este comportamento era espectável tendo em conta os resultados observados na literatura.

Através da caracterização da SIR pela técnica de FTIR e pelo SEM, foi possível confirmar mais uma vez, o sucesso obtido na impregnação da resina, sendo que com o SEM, foi identificada a formação de um filme de extratante na superfície da resina. Foi possível também concluir que após o processo de extração de metais, ocorreu alguma lixiviação dos ILs e do Cyanex 272.

No estudo do efeito do pH na extração de Cr (III), pode-se tirar duas conclusões logo à partida: usando a resina impregnada com a mistura ILs + Cyanex 272, as percentagens de extração são realmente superiores às percentagens de extração quando são usados apenas ILs puros; e os valores mais elevados são obtidos a pH 5 para a mistura IL Bmim BF₄ + Cyanex 272, sendo o valor de 14%, idêntico ao que foi obtido a pH 1. Para o IL Bmim PF₆ obteve-se um valor da mesma ordem de grandeza que o anterior (13%), a pH 1.

No estudo da otimização do pH na extração de cádmio, é notório que as percentagens de extração são mais elevadas do que no caso do crómio. Na extração de crómio apenas com a impregnação dos ILs e com a mesma concentração inicial, a percentagem de extração não ultrapassa os 10%, sendo que para o cádmio essa percentagem em alguns casos duplica. É possível afirmar que os ILs utilizados na impregnação da resina têm mais afinidade para o cádmio. Podemos também concluir, que em toda a gama de pH, o IL Bmim BF₄ apresenta uma percentagem de extração maior que o IL Bmim PF₆, sendo este mais eficiente na extração do cádmio. Os valores de percentagens mais elevados na extração de cádmio com o IL Bmim BF₄ foram de 16% ($C_i = 200\text{ppms}$) obtidos a pH entre 4 e 6; e entre 21 e 25% ($C_i = 100\text{ppms}$) na gama de pH entre 4 e 7. Outra das conclusões que se pode tirar é que a alteração do pH não influencia significativamente a extração de cádmio, pois os valores mais elevados obtidos situam-se na gama de 4 a 6.

Pode-se também concluir que a quantidade adsorvida para valores da razão S/L superiores a 12.5 g/L, tende a estabilizar em 2 mg Cd (II)/g resina. A percentagem de extração

aumenta significativamente com a razão S/L. Esta percentagem começa a estabilizar num valor de 25% quando a razão for aproximadamente 30 g/L.

Os dados cinéticos foram bem descritos pela equação de pseudo segunda ordem (R^2 de 0.98), o que demonstra que o processo de retenção do metal ocorre por adsorção superficial.

Quanto ao estudo do equilíbrio de adsorção do sistema de Cr (III)/resina XAD-4 impregnada com IL e Cyanex 272 pode-se observar que os valores de capacidade de adsorção máxima (q_{\max}) obtidos pela isotérmica de Langmuir a 25°C é de aproximadamente 2.8 mg Cr (III)/g de resina, sendo que nas mesmas condições, mas a 50°C, o valor de q_{\max} quase triplica, pois obtém-se um valor de aproximadamente 8.8 mg Cr (III) /g de resina. Para o Sistema de Cd (II)/resina XAD-4 impregnada com IL puro é possível verificar que o valor da capacidade de adsorção máxima, q_{\max} (28.3 mg Cd (II)/g), foi obtido a 25°C; sendo que o valor de q_{\max} a 50 °C é quase metade, 12 mg/g.

É importante referir também uma grande diferença entre estes dois sistemas, pois a adsorção de crómio é favorecida pelo aumento da temperatura, já para o cádmio o aumento da temperatura desfavorece o processo de adsorção. Estes valores são confirmados pelo estudo termodinâmico onde se demonstra a natureza endotérmica da adsorção do crómio obtendo-se uma variação de entalpia ΔH^0 positiva. No caso da adsorção de cádmio, os valores negativos da variação de entalpia ΔH^0 confirmam a natureza exotérmica da retenção deste metal na resina impregnada com IL Bmim BF₄.

O sistema de Cd (II)/resina XAD 4 impregnada com IL e Cyanex 272 é o que apresenta o maior valor da capacidade máxima de adsorção, 44 mg/g. Verifica-se um aumento na capacidade de adsorção de aproximadamente 36% em relação ao estudo efetuado apenas com o IL puro.

Trabalho futuro:

- Estudar a adsorção de Cr (III) e Cd (II) com outros tipos de ILs impregnados;
- Efetuar a impregnação dos ILs em diferentes suportes sólidos;
- Estudar a reutilização da resina (comprovar se usada em vários ciclos não existe perda de eficiência);
- Estudar a adsorção deste tipo de metais, mas em efluentes reais;
- Realizar testes de adsorção em processos contínuos (colunas de adsorção).

8. Bibliografia

- Ahmaruzzaman, M., 2011. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166(1-2), pp.36–59.
- Alguacil, F.J., Alonso, M. & Lozano, L.J., 2004. Chromium (III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR-120 resin: Batch and continuous ion exchange modelling. *Chemosphere*, 57(8), pp.789–793.
- Alguacil, F.J., Garcia-Diaz, I. & Lopez, F., 2012. The removal of chromium (III) from aqueous solution by ion exchange on Amberlite 200 resin: Batch and continuous ion exchange modeling. *Desalination and Water Treatment*, 45(1-3), pp.55–60. Available at: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84861927999&partnerID=40&md5=d09123e5bc33d195e34913d89abaebc1>.
- Al-Rashdi, B.A.M., Johnson, D.J. & Hilal, N., 2013. Removal of heavy metal ions by nanofiltration. *Desalination*, 315, pp.2–17. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412002822>.
- Amara-Rekkab, A. & Didi, M.A., 2015. Removal of Cd (II) and Hg(II) by Chelating Resin Chelex-100. *ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY*, 31, pp.205–214.
- Arias, a. et al., 2011. Cadmium(II) recovery from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with a tetraalkyl phosphonium ionic liquid. *Reactive and Functional Polymers*, 71(11), pp.1059–1070. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.07.008>.
- Babel, S. & Kurniawan, T.A., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 97(1-3), pp.219–243.
- Bai, Y. & Bartkiewicz, B., 2009. Removal of Cadmium from Wastewater Using Ion Exchange Resin Amberjet 1200H Columns. *Polish Journal of Environmental Studies*, 18, pp.1191–1195.
- Bailey, S.E. et al., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33(11), pp.2469–2479.
- Bertin, G. & Averbek, D., 2006. Cadmium: cellular effects, modifications of biomolecules, modulation of DNA repair and genotoxic consequences (a review). *Biochimie*, 88(11), pp.1549–1559.
- Cavaco, S. a. et al., 2009. Evaluation of chelating ion-exchange resins for separating Cr(III) from industrial effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 169, pp.516–523.

- Cavaco, S. a. et al., 2007. Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 144(3), pp.634–638.
- Chaudhari, L.B. & Murthy, Z.V.P., 2008. Removal of nickel and cadmium ions from aqueous waste water by nano filtration. *Journal of Environmental Research And Development*, 3.
- Ciopec, M. et al., 2012. Adsorption studies of Cr(III) ions from aqueous solutions by DEHPA impregnated onto Amberlite XAD7 - Factorial design analysis. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(10), pp.1660–1670.
- Dąbrowski, a. et al., 2004. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56(2), pp.91–106.
- Dayan, a D. & Paine, a J., 2001. Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: review of the literature from 1985 to 2000. *Human & experimental toxicology*, 20(9), pp.439–451.
- Dharaskar, S.A. et al., 2013. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arabian Journal of Chemistry*.
- Domańska, U. & Rękawek, A., 2009. Extraction of metal ions from aqueous solutions using imidazolium based ionic liquids. *Journal of Solution Chemistry*, 38(6), pp.739–751. Available at: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-67349150003&partnerID=40&md5=f5761ac5737e6706c8ce0a77e801f4de>
<http://www.springerlink.com/content/n765500q5424x615/fulltext.pdf>.
- Egorov, V.M. et al., 2010. Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions. *Talanta*, 80(3), pp.1177–1182.
- Ferreira, A.D. de Q., 2001. O impacto do crômio nos sistemas biológicos. *Quimica Nova*, 25.
- Fischer, L. et al., 2011. Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water. *Water Research*, 45(15), pp.4601–4614. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.011>.
- Flieger, J., Grushka, E.B. & A, C.-Ž., 2014. Ionic Liquids as Solvents in Separation Processes. *Austin Journal of Analytical and Pharmaceutical Chemistry*.
- Forsyth, S.A., Pringle, J.M. & MacFarlane, D.R., 2004. Ionic Liquids: An Overview. *Australian Journal of Chemistry*, 57(2), pp.113–119. Available at: <http://www.publish.csiro.au/paper/CH03231>
<http://www.publish.csiro.au/?paper=CH03231>.
- Fortuny, a., Coll, M.T. & Sastre, a. M., 2012. Use of methyltrioctyl/decylammonium bis 2,4,4-(trimethylpentyl)phosphinate ionic liquid (ALiCY IL) on the boron extraction in

- chloride media. *Separation and Purification Technology*, 97, pp.137–141. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.02.037>.
- Fu, F. & Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), pp.407–418. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- Gallardo, V. et al., 2008. Zinc(II) Extraction from Hydrochloric Acid Solutions using Amberlite XAD-7 Impregnated with Cyphos IL 101 (Tetradecyl(Trihexyl)Phosphonium Chloride) . *Separation Science and Technology*, 43(9), pp.2434–2459.
- Germani, R. et al., 2007. Mercury extraction by ionic liquids: temperature and alkyl chain length effect. *Tetrahedron Letters*, 48, pp.1767–1769.
- Ghandi, K., 2014. A Review of Ionic Liquids , Their Limits and Applications. *Green and Sustainable Chemistry*, 4, pp.44–53.
- Gode, F. & Pehlivan, E., 2006. Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), pp.330–337.
- Gonzalez, M.P. et al., 2001. Selective Separation of Fe(III), Cd(II), and Ni(II) from Dilute Solutions Using Solvent-Impregnated Resins. *Ind. Eng. Chem. Res*, 40, pp.6004–6013.
- Han, D. & Row, K.H., 2010. Recent applications of ionic liquids in separation technology. *Molecules*, 15(4), pp.2405–2426.
- Hu, J.L. et al., 2012. Cadmium adsorption characteristic of alkali modified sewage sludge. *Bioresource Technology*, 121, pp.25–30. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.100>.
- Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68, pp.167–182.
- Jia, M. et al., 2012. Adsorption and separation of rhenium(VII) using N-methylimidazolium functionalized strong basic anion exchange resin. *Society of Chemical Industry*.
- Kabay, N. et al., 2010. Solvent-impregnated resins (SIRs) - Methods of preparation and their applications. *Reactive and Functional Polymers*, 70(8), pp.484–496. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005>.
- Kalidhasan, S. et al., 2013. Enhanced adsorption of hexavalent chromium arising out of an admirable interaction between a synthetic polymer and an ionic liquid. *Chemical Engineering Journal*, 222, pp.454–463. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713002490>.
- Kazak, O. et al., 2015. Preparation of new polysulfone capsules containing Cyanex 272 and

- their properties for Co(II) removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), pp.1654–1661.
- Kheriji, J., Tabassi, D. & Hamrouni, B., 2015. Removal of Cd(II) ions from aqueous solution and industrial effluent using reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Water Science & Technology*, pp.1206–1216.
- Kikuchi, T. & Tanaka, S., 2012. Biological Removal and Recovery of Toxic Heavy Metals in Water Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(10), pp.1007–1057.
- Kocaoba, S. & Akcin, G., 2005. Removal of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solutions. *Desalination*, 180(1-3), pp.151–156.
- Kogelnig, D. et al., 2008. Greener synthesis of new ammonium ionic liquids and their potential as extracting agents. *Tetrahedron Letters*, 49(17), pp.2782–2785.
- Kozonoi, N. & Ikeda, Y., 2007. Extraction Mechanism of Metal Ion from Aqueous Solution to the Hydrophobic Ionic Liquid, 1-Butyl-3-methylimidazolium Nonafluorobutanesulfonate. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*.
- Kumar, S. & Jain, S., 2013. History, Introduction, and Kinetics of Ion Exchange Materials. *Journal of Chemistry*, 2013, p.e957647. Available at: <http://www.hindawi.com/journals/jchem/2013/957647/abs/>
<http://www.hindawi.com/journals/jchem/2013/957647/pdf/>
<http://www.hindawi.com/journals/jchem/2013/957647/>.
- Kumar, U., 2006. Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. *Scientific Research and Essay*, 1(2), pp.33–37. Available at: <http://www.academicjournals.org/SRE>.
- Kumar, U. & Bandyopadhyay, M., 2006. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*, 97(1), pp.104–109.
- Kurniawan, T.A. et al., 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), pp.83–98.
- Lee, J.-M., 2012. Extraction of noble metal ions from aqueous solution by ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 319, pp.30–36. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381212000477>.
- Lee, S., 2006. Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications. *Chemical communications (Cambridge, England)*, (10), pp.1049–1063.
- Leyva-Ramos, R. et al., 1997. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto activated carbon. *Water Science and Technology*, 35(7), pp.205–211.

- Leyva-Ramos, R. et al., 1995. Adsorption of Trivalent Chromium from Aqueous Solutions onto Activated Carbon. *JOURNAL OF CHEMICAL TECHNOLOGY & BIOTECHNOLOGY*.
- Liu, Y. et al., 2010. Removal of Cr(III, VI) by quaternary ammonium and quaternary phosphonium ionic liquids functionalized silica materials. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), pp.108–114. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.012>.
- Liu, Y., Chen, J. & Li, D., 2012. Application and Perspective of Ionic Liquids on Rare Earths Green Separation. *Separation Science and Technology*, 47(2), pp.223–232. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496395.2011.635171>.
- De Los Ríos, a. P. et al., 2012. On the use of imidazolium and ammonium-based ionic liquids as green solvents for the selective recovery of Zn(II), Cd(II), Cu(II) and Fe(III) from hydrochloride aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 97, pp.150–157. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.02.040>.
- Lupa, L. et al., 2015. Studies Regarding the Influence of the Ultrasonication Conditions on the Adsorption Performance of Obtained Ionic Liquid Impregnated Materials. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*.
- Malla, M.E., Alvarez, M.B. & Batistoni, D.A., 2002. Evaluation of sorption and desorption characteristics of cadmium, lead and zinc on amberlite IRC-718 iminodiacetate chelating ion exchanger. *Talanta*, 57(2), pp.277–287.
- Mendoza, R.N. et al., 2000. STUDY OF THE SORPTION OF Cr(III) WITH XAD-2 RESIN IMPREGNATED WITH DI-(2,4,4 TRIMETHYLPENTYL)PHOSPHINICACID (CYANEX 272). *Taylor & Francis*.
- Michael P, W., 2000. Cadmium carcinogenesis in review. *Journal of inorganic biochemistry*, 79(1–4), pp.241–244. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016201340000009X>.
- Moosavi, F., 2013. The Structure of Supported Ionic Liquids at the Interface. Em *Ionic Liquids - New Aspects for the Future*.
- Mustafa, S. et al., 2008. Chromium (III) removal by weak acid exchanger Amberlite IRC-50 (Na). *Journal of hazardous materials*, 160(1), pp.1–5. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18406054>.
- Navarro, R. et al., 2014. Bismuth(III) Recovery from Hydrochloric Acid Solutions using Amberlite XAD-7 Impregnated with a Tetraalkyl Phosphonium Ionic Liquid. *Separation and Purification Technology*.
- Navarro, R. et al., 2014. Hg(II) Removal from HCl Solutions Using a Tetraalkylphosphonium

- Ionic Liquid Impregnated Onto Amberlite XAD-7. *Journal of Applied Polymer Science*.
- Navarro, R. et al., 2012. Platinum(IV) Recovery from HCl Solutions using Amberlite XAD-7 Impregnated with a Tetraalkyl Phosphonium Ionic Liquid. *Separation Science and Technology*.
- Navarro, R. et al., 2007. Zinc(II) Extraction from Hydrochloric Acid Solutions using Amberlite XAD-7 Impregnated with Cyanex 921 (Tri-Octyl Phosphine Oxide). *Solvent Extraction and Ion Exchange*.
- Papaiconomou, N. et al., 2008. Selective extraction of copper, mercury, silver, and palladium ions from water using hydrophobic ionic liquids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(15), pp.5080–5086.
- Pechova, A. & Pavlata, L., 2007. Chromium as an essential nutrient: a review. *Veterinarni Medicina*.
- Pehlivan, E. & Altun, T., 2006. The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin. *Journal of Hazardous Materials*, 134(1-3), pp.149–156.
- Petruzzelli, D., Passino, R. & Tiravanti, G., 1995. Ion Exchange Process for Chromium Removal and Recovery from Tannery Wastes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*.
- Polowczyk, I. et al., 2016. Equilibrium and kinetic study of chromium sorption on resins with quaternary ammonium and N-methyl-D-glucamine. *Chemical Engineering Journal*.
- Quintelas, C., 2000. Recuperação e reutilização de metais pesados. Available at: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/110/9/Introdução3.pdf>.
- Rajendran, A. et al., 2010. Effective Extraction of Heavy Metals from their Effluents Using Some Potential Ionic Liquids as Green Chemicals. *E-Journal of Chemistry*.
- Rajkumar, T. & Rao, G.R., 2008. Investigation of hybrid molecular material prepared by ionic liquid and polyoxometalate anion. *Journal of Chemical Sciences*, 120(6), pp.587–594.
- Rao, K. et al., 2011. Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(7), pp.81–103.
- Regel-Rosocka, M. & Materna, K., 2014. Chapter 4 – Ionic Liquids for Separation of Metal Ions and Organic Compounds from Aqueous Solutions. *Ionic Liquids in Separation Technology*, pp.153–188.
- Regel-Rosocka, M. & Wisniewski, M., 2011. Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions. Em *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*. pp. 375 – 398.

- Religa, P., Kowalik, A. & Gierycz, P., 2011. Application of nanofiltration for chromium concentration in the tannery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), pp.288–292.
- Religa, P., Kowalik-Klimczak, A. & Gierycz, P., 2013. Study on the behavior of nanofiltration membranes using for chromium(III) recovery from salt mixture solution. *Desalination*, 315, pp.115–123.
- Rengaraj, S. et al., 2003. Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H. *Journal of Hazardous Materials*, 102(2-3), pp.257–275.
- Rengaraj, S., Yeon, K.-H. & Moon, S.-H., 2001. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 87(1-3), pp.273–287. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389401002916>.
- Richard, F.C. & Bourg, A.C.M., 1991. Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Research*, 25(7), pp.807–816. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004313549190160R>.
- Rovira, M. et al., 1998. IMPREGNATED RESINS CONTAINING DI-(2-ETHYLHEXYL) THIOPHOSPHORIC ACID FOR THE EXTRACTION OF PALLADIUM(II). I. PREPARATION AND STUDY OF THE RETENTION AND DISTRIBUTION OF THE EXTRACTANT ON THE RESIN. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, pp.545–564.
- Saljoughi, E. & Mousavi, S.M., 2012. Preparation and characterization of novel polysulfone nanofiltration membranes for removal of cadmium from contaminated water. *Separation and Purification Technology*, 90, pp.22–30. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586612000950>.
- Silva, C.S. da & Pedrozo, M. de F.M., 2001. *Ecotoxicologia do cromo e seus compostos*,
- Stojanovic, A. et al., 2011. Quaternary Ammonium and Phosphonium Ionic Liquids in Chemical and Environmental Engineering. *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*, pp.657–681.
- Stojanovic, A. & Keppler, B.K., 2012. Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals. *Separation Science and Technology*, 47(2), pp.189–203.
- Sun, X. et al., 2008. The solid-liquid extraction of yttrium from rare earths by solvent (ionic liquid) impregnated resin coupled with complexing method. *Separation and Purification Technology*, 63, pp.61–68.

- Tchounwou, P.B. et al., 2012. Heavy metal toxicity and the environment. *EXS*, 101, pp.133–64. Available at: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=4144270&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>.
- Thornton, I., 1995. *Metals in the Global Environment: Facts and Misconceptions*,
- Tong, Y. et al., 2013. Extraction of Au(III) by ionic liquid from hydrochloric acid medium. *Separation and Purification Technology*.
- Visser, A.E. et al., 2001. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chemical Communications*, (1), pp.135–136.
- Wei, G.-T., Yang, Z. & Chen, C.-J., 2003. Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions. *Analytica Chimica Acta*, 488(2), pp.183–192.
- Wong, C.-W. et al., 2014. Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions by ion exchange resin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), pp.698–707. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221334371300225X>.
- Xiaoqi, S. et al., 2009. Solvent impregnated resin prepared using task-specific ionic liquids for rare earth separation. *JOURNAL OF RARE EARTHS*.
- Yang, X. et al., 2012. Solvent impregnated resin prepared using ionic liquid Cyphos IL 104 for Cr(VI) removal. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(12), pp.3126–3130. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632612617646>.
- Ye, H., Zhu, Q. & Du, D., 2010. Adsorptive removal of Cd(II) from aqueous solution using natural and modified rice husk. *Bioresource Technology*, 101(14), pp.5175–5179.
- Zhu, L. et al., 2011. Extraction of Scandium(III) Using Ionic Liquids Functionalized Solvent Impregnated Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(6), pp.3284–3290. Available at: <Go to ISI>://WOS:000288393100020.
- Zhu, L., Liu, Y. & Chen, J., 2009. Synthesis of N-methylimidazolium functionalized strongly basic anion exchange resins for adsorption of Cr(VI). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(7), pp.3261–3267.
- Zhu, L.L. et al., 2012. The preparation of supported ionic liquids (SILs) and their application in rare metals separation. *Science China Chemistry*, 55(8), pp.1479–1487.

Webgrafia:

<http://www.mapsofworld.com>, consultada em 10 de Setembro de 2015.

<http://www.eea.europa.eu>, consultado em 15 Outubro de 2015.

Anexos

Anexo I- Cálculo dos valores de precipitação dos sais

Cálculos efetuados para estimar o valor de pH a que a solução dos óxidos de crómio trivalente e de cádmio precipitam são apresentados em seguida:

Tabela I.1: Valores dos parâmetros dos óxidos de Cr (II) e Cd (II)

	Massa molar (g/mol)	K _{ps}
Cr(OH)₂	51.99	2.9×10^{-29}
Cd(OH)₂	112.41	4.5×10^{-15}

Necessário passar a concentração de mg/l para L/mol; ou seja é necessário converter mg/L em g/L e em seguida dividir pela massa molar. A dissociação dos óxidos pode ser representada da seguinte forma:

$$K_s = [Cd^{2+}] \cdot [OH^-]^2 \quad (I.1)$$

$$K_s = [Cr^{2+}] \cdot [OH^-]^3 \quad (I.2)$$

Para o cálculo de $[OH^-]$ é necessário reorganizar as eq I.1 e I.2, ficando elas da seguinte forma:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Cd^{2+}]}} \quad (I.3)$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[Cr^{2+}]}} \quad (I.4)$$

Para saber o valor do pH é necessário recorrer as seguinte eq I.5 e I.6:

$$pOH = -\log[OH^-] \quad (I.5)$$

$$pH = 14 - pOH \quad (I.6)$$

Tabela I.2: Valores de pOH e pH a que os sais precipitam.

	pOH	pH
Cromio (III)	8.6	5.4
Cádmio (II)	5.4	8.6

Neste anexo são apresentados todos os cálculos efectuados.

Cálculo dos valores de precipitação dos sais

Cálculos efetuados para estimar o valor de pH a que a solução de nitrato de crómio e cádmio precipitam:

$$K_s \text{ do } Cd(OH)_2 = 2.9 \times 10^{-29}$$

$$K_s \text{ do } Cr(OH)_2 = 4.5 \times 10^{-15}$$

$$K_s = [M^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pH = 14 - pOH$$

Usando a seguinte fórmula podemos calcular a massa de Nitrato de cromo nonohidratado necessária para se obter uma solução de 100 ppm de Cr(III).

Inicialmente é necessário a preparação das soluções dos metais pretendidos com concentração variadas. Com recurso as massas molares apresentadas na Tabela 5.6, é possível obter as concentrações pretendidas.

	Massa Molar (g/mol)
Nitrato de cromo nonohidratado (Cr(NO₃)₃·9H₂O)	400.2
Cromo	51.9
Nitrato de cádmio tetra hidratado (Cd(NO₃)₂·4H₂O)	308.5
Cádmio	112.4

Neste estudo foram preparadas soluções de Cr (III) e Cd (II) de 100,200 e 400 ppm através dos nitratos referidos anteriormente.

Sendo então a massa necessária de nitrato de cromo nono hidratado a se adicionar a 1L de água ultrapura, para se obter uma concentração de 100ppm de cromo:

Proceder de modo idêntico na preparação de soluções de nitrato de cádmio, e quando for necessário soluções com concentrações diferentes.

Anexo II -Cálculos efetuados na obtenção das percentagens de remoção e quantidade adsorvida dos metais:

De forma a ser possível calcular a quantidade removida de metais pesados deve-se recorrer à eq. II.1:

$$\% \text{ remoção} = \frac{C_f - C_i}{C_f} \times 100\% \quad (\text{II.1})$$

Onde C_f e C_i são a concentração final e inicial respetivamente.

De forma a se poder calcular a quantidade adsorvida é necessário recorrer à eq. II.2

$$q = \left(\frac{V_{\text{solução}} \times (C_i - C_f)}{m_{\text{resina}}} \right) \quad (\text{II.2})$$

Onde $V_{\text{solução}}$ é o volume de solução e m_{resina} é a massa da resina.

Anexo III - Cálculo dos Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e Freundlich

As regressões lineares obtidas pelos métodos de Langmuir e Freundlich na adsorção de crómio estão representadas nas Fig X e na Fig X respetivamente.

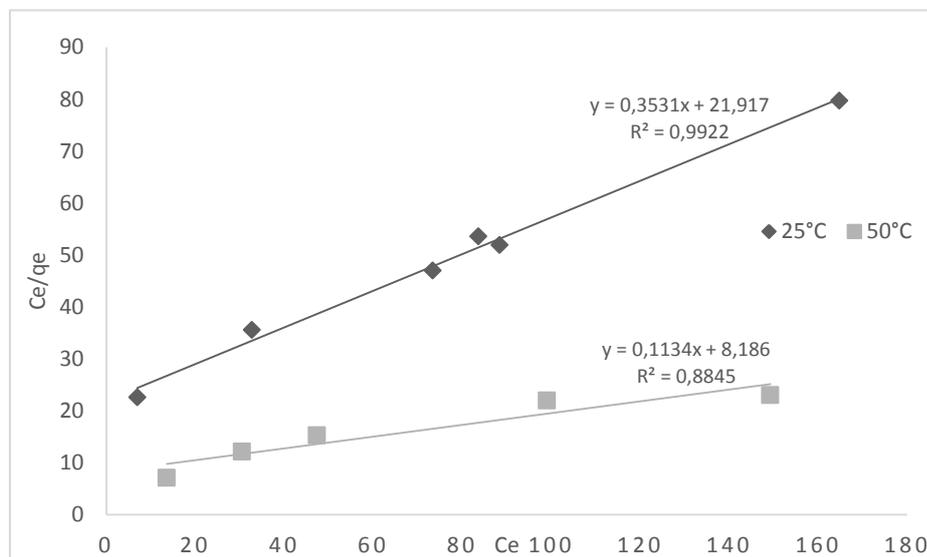


Figura III.1: Isotérmica de Langmuir na adsorção de Crómio (III) por $Bmim BF_4$ com Cyanex 272, a diferentes temperaturas.

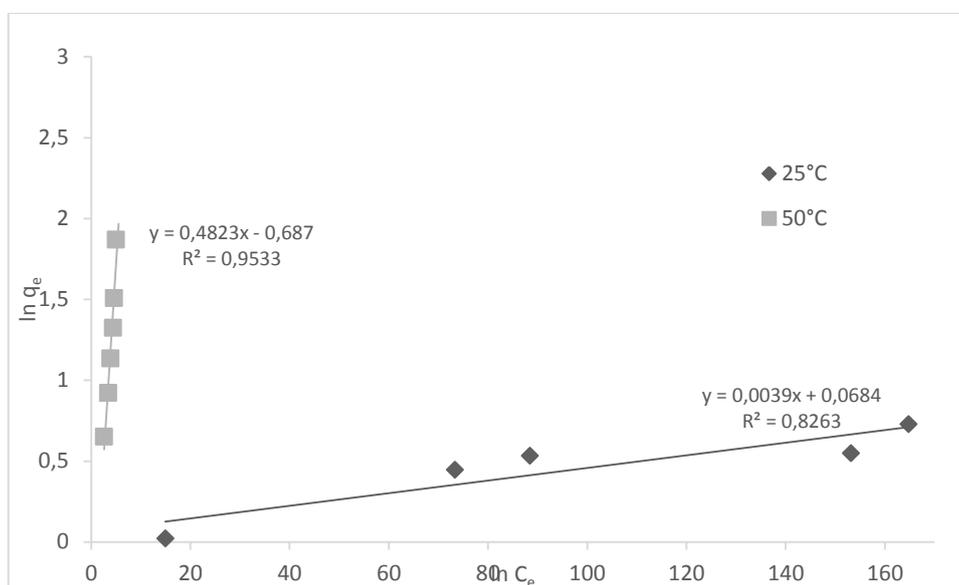


Figura III.2: Isotérmica de Freundlich na adsorção de Crómio (III) por $Bmim BF_4$ com Cyanex 272, a diferentes temperaturas.

Para o Cádmiu, as regressões realizadas para o cálculo dos parâmetros das isotérmicas de Langmuir e Freundlich, estão apresentadas em seguida. Em primeiro lugar são

apresentadas as isotérmicas para o sistema Cd(II)/Amberlite XAD-4 IL Bmim BF₄, que estão representadas nas Fig x e na fig X respectivamente.

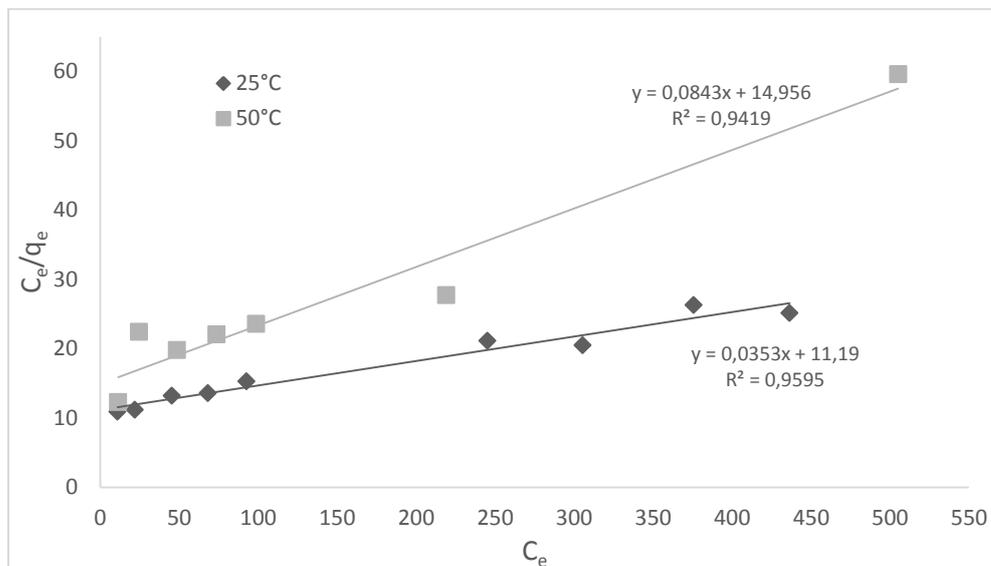


Figura III.3: Isotérmica de Langmuir na adsorção de Cádmio (II) por Bmim BF₄, a diferentes temperaturas.

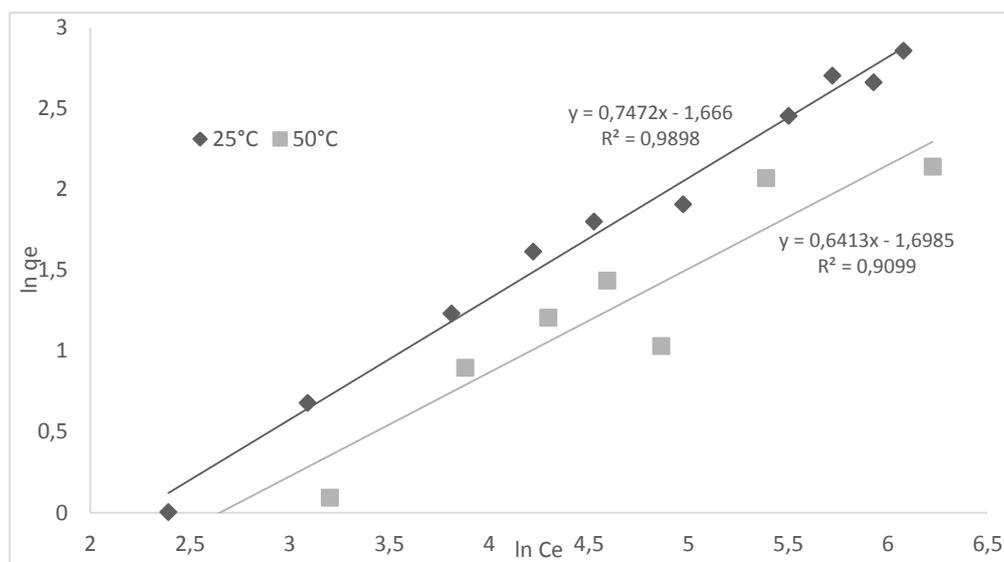


Figura III.4: Isotérmica de Freundlich na adsorção de Cádmio (II) por Bmim BF₄, a diferentes temperaturas.

Por fim são apresentadas as isotérmicas obtidas pelos modelos de Langmuir e Freundlich para o sistema Cd(II)/Amberlite XAD-4 IL Bmim BF₄ + Cyanex 272, nas Fig X e X respectivamente.

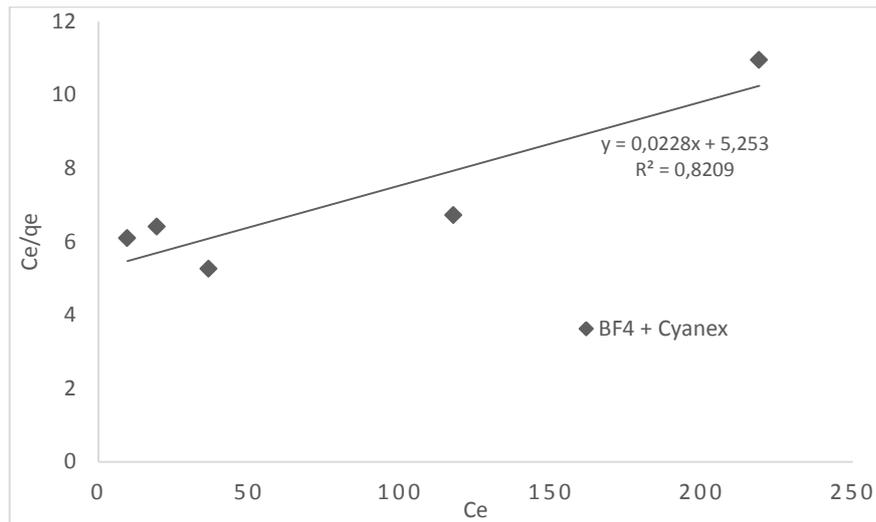


Figura III.5: Isotérmica de Langmuir na adsorção de Cádmio (II) por Bmim BF₄ com Cyanex 272, a diferentes temperaturas.

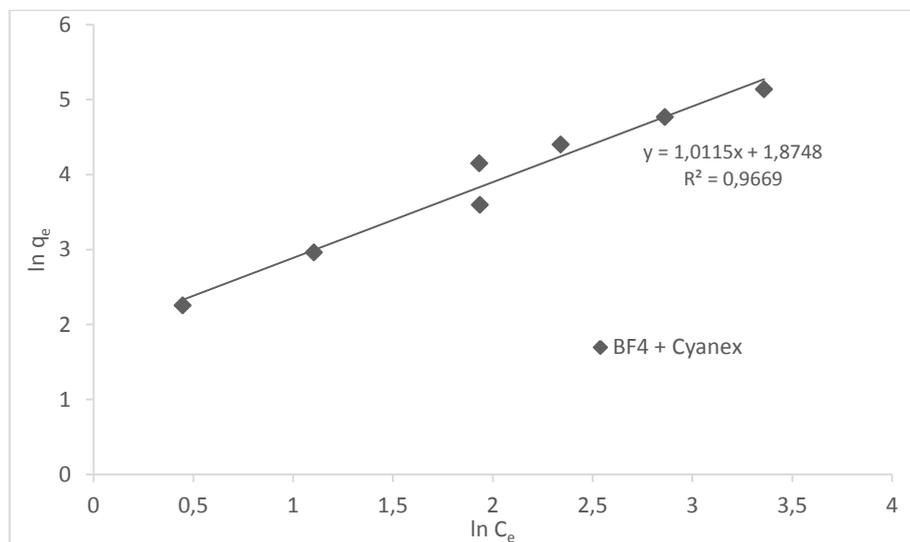


Figura III.6: Isotérmica de Freundlich na adsorção de Cádmio (II) por Bmim BF₄ com Cyanex 272, a diferentes temperaturas.

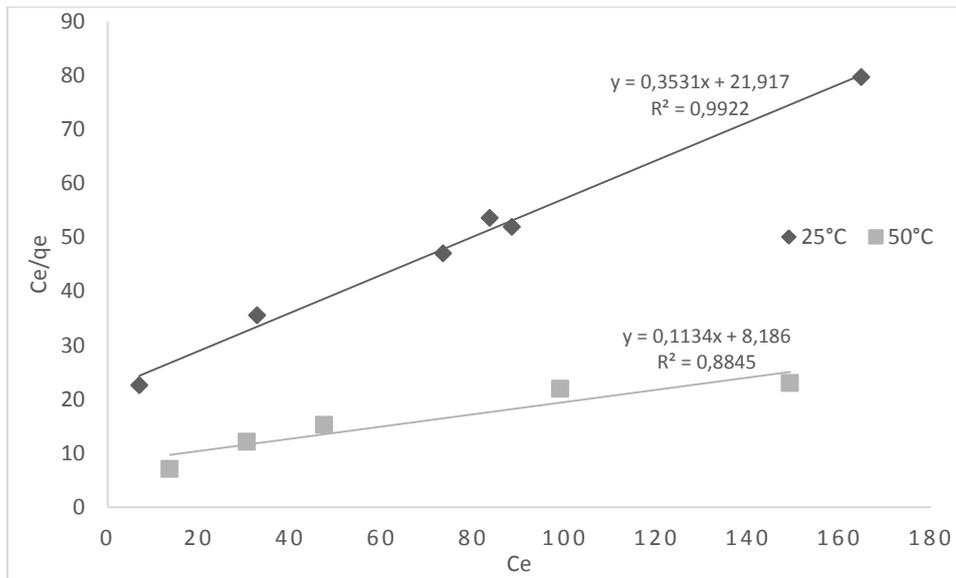


Figura III.7 : Isotérmica de Langmuir na adsorção de Crómio (III) por Bmim BF_4 com Cyanex 272, a diferentes temperaturas.

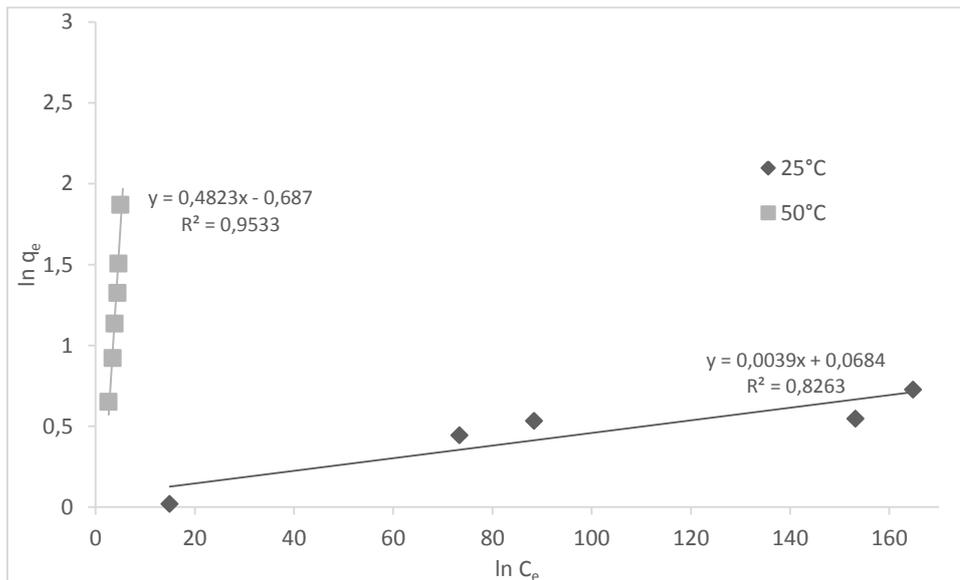


Figura III.8: Isotérmica de Freundlich na adsorção de Crómio (III) por Bmim BF_4 com Cyanex 272, a diferentes temperaturas.

Anexo IV - Cálculo dos Parâmetros termodinâmicos

De forma a ser possível o cálculo dos parâmetros isotérmicos foi necessária a realização de várias ressoes lineares que estão esquematizadas em seguida. O cálculo de K_d foi realizado ajustando o comportamento dos 4 primeiros pontos da adsorção a uma reta linear. Sendo o seu declive o K_d .

De forma a ser possível o cálculo dos parâmetros termodinâmicos foi também necessário fazer uma regressão linear de $1/T$ em função de $\ln K_d$.

Para a adsorção de crómio os valores obtidos estão representados nas Figura IV.1 e Figura IV.2.

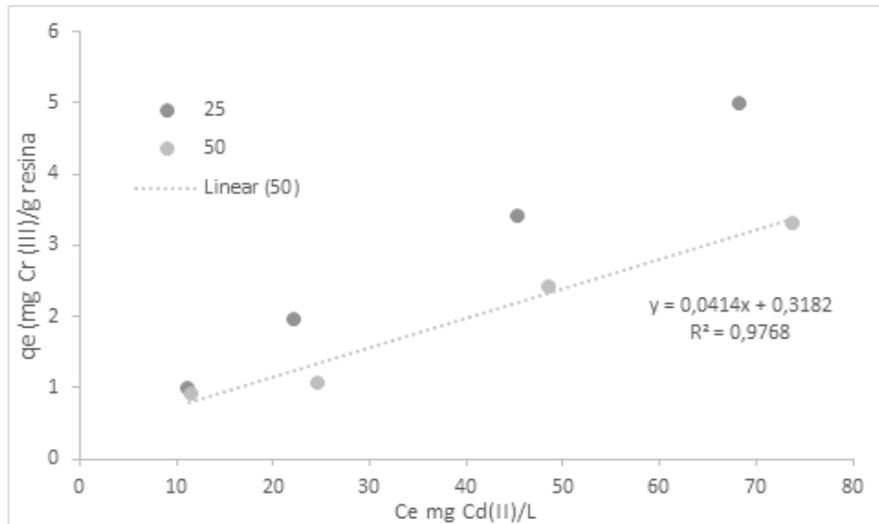


Figura IV.1: Regressão linear dos 4 primeiros pontos da adsorção de crómio, de forma a calcular o K_d .

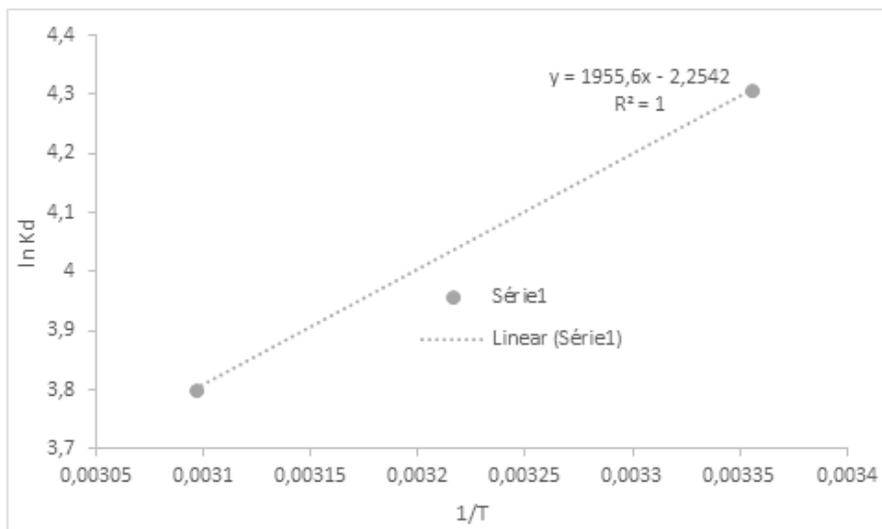


Figura IV.2: Regressão linear entre $1/T$ e $\ln K_d$ para o cálculo dos parâmetros isotérmicos de crómio.

Para a adsorção de cadmio os valores obtidos estão representados nas Figura IV.3 e IV.4.

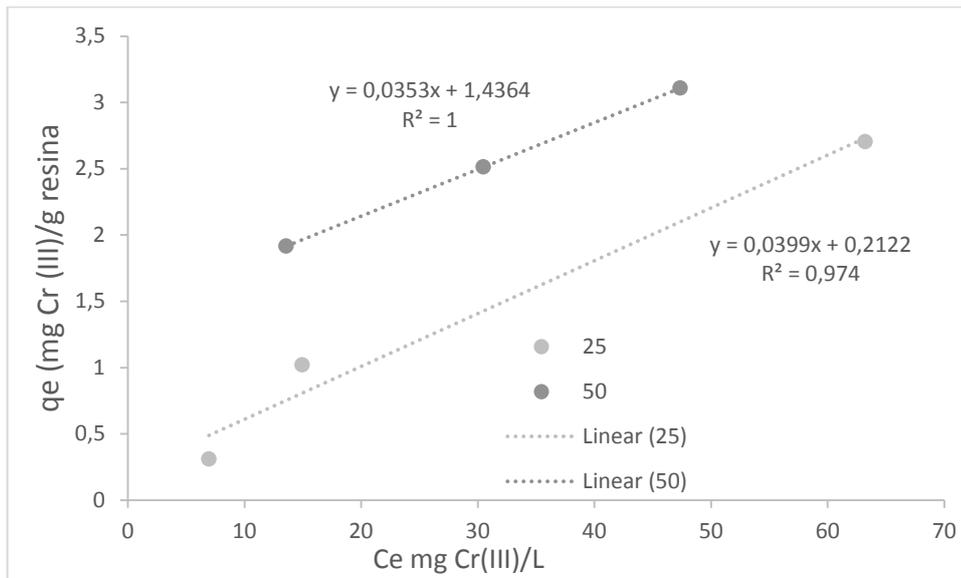


Figura IV.3: Regressão linear dos 4 primeiros pontos da adsorção de cádmio, de forma a calcular o K_d .

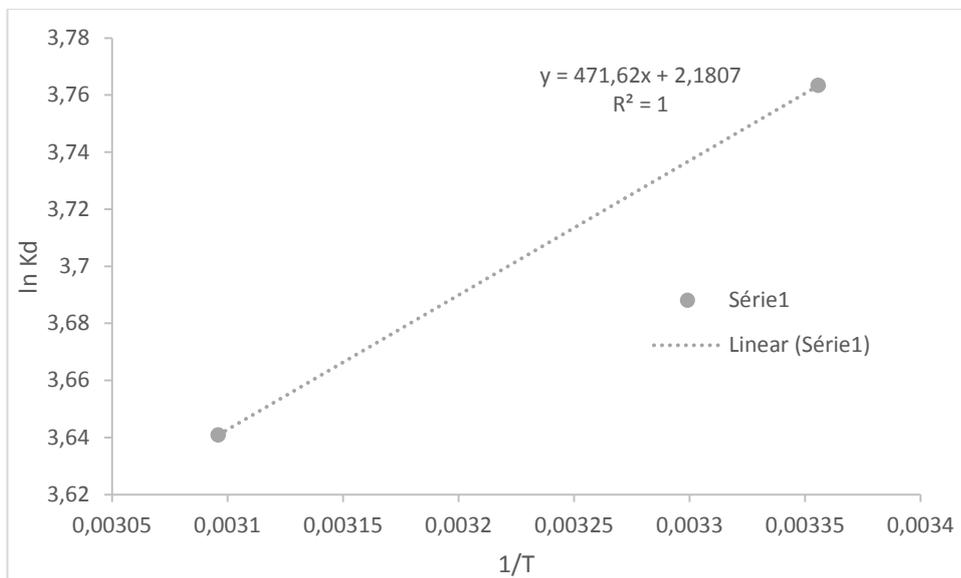


Figura IV.4: Regressão linear entre $1/T$ e $\ln K_d$ para o cálculo dos parâmetros isotérmicos de cádmio.

Anexo V - Cálculo dos Parâmetros cinéticos

Para o cálculos dos parâmetros do modelo cinético de pseudo segunda ordem foi necessário realizar a regressão linear entre t/q_t e t , estão o gráfico representado na Figura V.1.

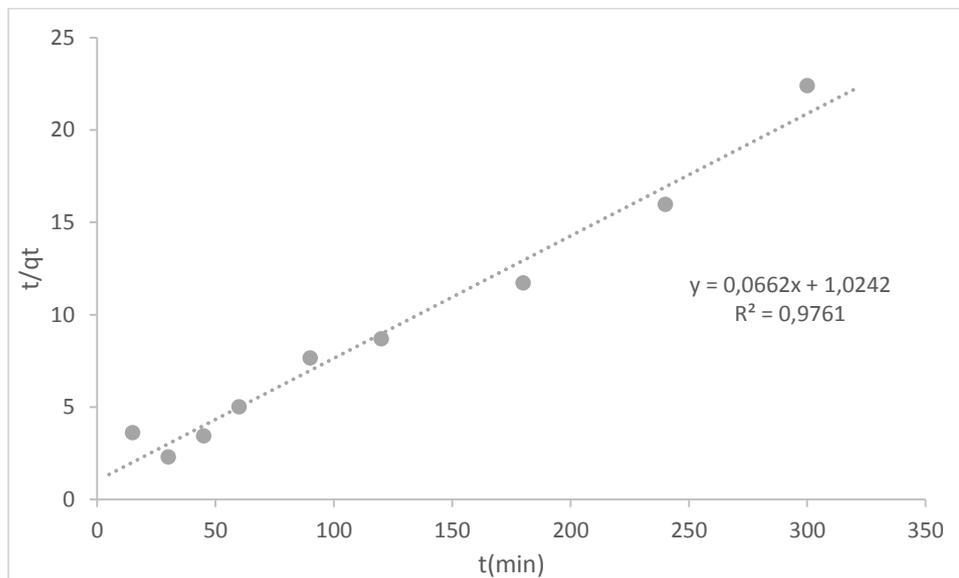


Figura V.1: Regressão linear para a obtenção dos parâmetros do modelo de pseudo segunda ordem.

Para o modelo intra-particular também foi necessário fazer uma regressão linear entre os valores de q_t e $t^{1/2}$, que se encontra representada na Figura V.2

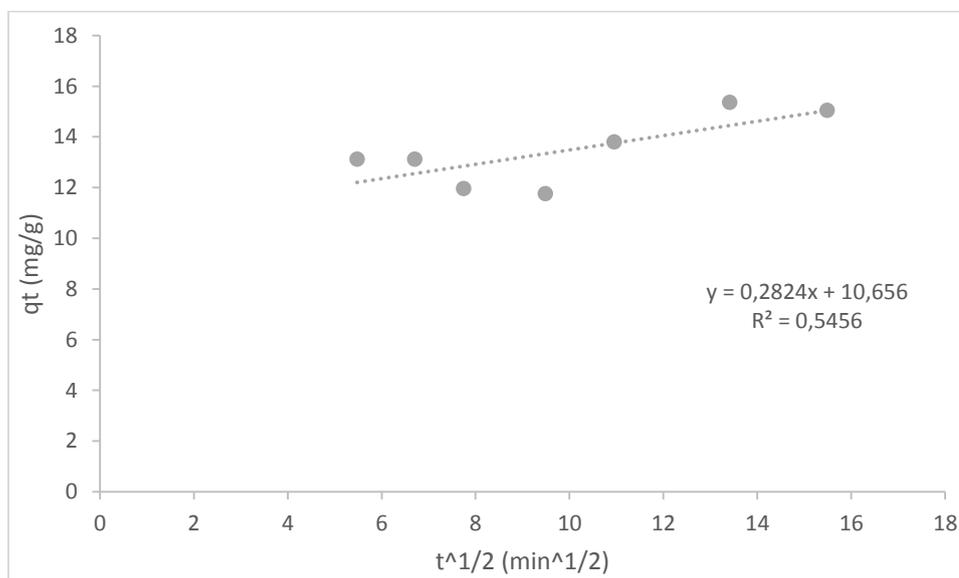


Figura V.2: Regressão linear para a obtenção dos parâmetros do modelo intra-particular.