

Décio Filipe Ferreira Alves de Lima

Recuperação de metais pesados com recurso a líquidos iónicos

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química,
orientada pelo Doutor Abel Ferreira, pelo Doutor Licínio Gando-Ferreira e
com a colaboração da Doutora Margarida Quina apresentada ao Departamento de
Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de
Coimbra

Orientadores:

Doutor Abel Ferreira

Doutor Licínio Gando-Ferreira

Colaboração:

Doutora Margarida Quina

Coimbra

Setembro 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

If one does not know to which port one is sailing, no wind is favourable

Lucius Annaeus Seneca

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer aos meus orientadores, Doutor Abel Ferreira, Doutor Licínio Gando-Ferreira e Doutora Margarida Quina, pela disponibilidade demonstrada e o auxílio prestado na elaboração desta dissertação.

Agradeço às minhas colegas de laboratório, Carolina Pinheiro, Aline Arim e Daniela Fabíola, não só pela ajuda no desenvolvimento dos procedimentos laboratoriais, mas também pela amizade e energia positiva.

Por último, mas não menos importante, agradeço aos amigos e à família. Àqueles com os quais partilho o meu caminho e que me apoiam incondicionalmente. A vós, o meu muito obrigado.

Resumo

A poluição dos meios aquáticos por efluentes domésticos e industriais contaminados com metais pesados é um dos mais sérios problemas a nível dos dias de hoje. A persistência destes elementos químicos no meio aquoso e a sua conseqüente acumulação na cadeia alimentar e nos organismos vivos, tem conseqüências nefastas nos mesmos. Os líquidos iónicos são uma nova classe de solventes, que se apresentam como alternativa interessante aos métodos comuns de remoção de metais pesados de matrizes aquosas.

A presente dissertação aborda a extração de Zn(II) e Cr(III) com recurso ao IL [TOMA][Cl]. Foi estudada a influência do pH, do tempo de contato entre as fases de líquido iónico e aquosa, da razão volumétrica entre estas fases e a concentração inicial dos iões metálicos em solução aquosa na eficiência de extração. Outros estudos efetuados foram a determinação da capacidade de *loading* do líquido iónico e testes de *stripping*.

No estudo da extração de Cr(III), as percentagens de remoção foram praticamente nulas, concluindo-se que o [TOMA][Cl] não é o IL mais apropriado para a extração deste metal. Por sua vez, o CYPHOS® IL 104 apresenta uma boa percentagem de remoção de Cr(III) (81%).

No estudo de extração de Zn(II), as percentagens de remoção foram sempre acima dos 65 % em todas as condições testadas e chegaram ao máximo de 100 %. As condições ótimas de extração são: $\text{pH} < 2$; $\text{O/A} = 2$; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$; $t = 60 \text{ min}$.

Após a determinação da capacidade de *loading*, averiguou-se que o IL consegue reter cerca de 9 g/L de iões de Zn(II) na sua estrutura, ao longo de 10 ciclos de extração.

O *stripping* do IL carregado com iões de Zn(II) foi realizado com recurso a uma solução de NaOH. A eficiência de *stripping* máxima foi de aproximadamente 68%, considerada satisfatória. Conclui-se também que a eficiência de *stripping* diminui com o *loading* do IL. No decorrer das experiências de *stripping*, verificou-se que o [TOMA][OH], formado nestas condições, atinge eficiências de 100% de remoção para o Zn(II).

Palavras-chave: Líquidos iónicos; Cr(III); Zn(II); [TOMA][Cl]; Extração líquido-líquido.

Abstract

Pollution of water resources by heavy metal contaminated domestic and industrial wastewater is one of the most serious environmental issues nowadays. The accumulation of heavy metals in the food chain and consequently in living organisms, caused by the persistence of these chemical elements within the aquatic medium, may lead to health complications. Ionic liquids are a new class of solvents, that have been making a case for themselves as an interesting alternative to common heavy metal removal techniques from aqueous matrixes.

This paper explores the liquid-liquid extraction of Zn(II) and Cr(III) using the ionic liquid [TOMA][Cl]. The influence of several operating parameters on the removal efficiency such as pH, contact time between ionic liquid and aqueous phase, volumetric ratio between said phases and initial concentration of metal ions in the aqueous solution was investigated. Other studies within this paper were the determination of the loading capacity of the IL [TOMA][Cl] and stripping tests.

Regarding Cr(III) extraction, the removal efficiency was near zero therefore concluding that [TOMA][Cl] isn't the right IL to extract this metal. On the other hand, CYPHOS® IL 104 can remove Cr(III) quite well, with a removal efficiency of 81%.

Concerning Zn(II) extraction, the removal efficiency was pretty high across all the tests made, with a minimum 65 % and maximum 100 % removal of these metal ions. Optimal extractions conditions are: $\text{pH} < 2$; $\text{O/A} = 2$; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$; $t = 60 \text{ min}$.

In the loading capacity experiments, it was found that the IL can load about 9 g/L of Zn(II), across 10 extraction cycles.

Stripping tests of the loaded ionic liquid phase were made with NaOH as the stripping agent. Stripping efficiency reached a maximum of approximately 68 %, considered good. Another conclusion was that the stripping efficiency is inversely proportional to the loading of the IL with Zn(II) ions. In the midst of these experiments, it was discovered that the IL [TOMA][OH], formed during on these experiments, guarantees complete removal of Zn(II).

Keywords: Ionic liquids; Cr(III); Zn(II); [TOMA][Cl]; Liquid-Liquid Extraction.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iv
Abstract.....	vi
Índice	viii
Índice de Figuras	x
Índice de Tabelas	xi
Nomenclatura	xii
1. Introdução	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objetivo do Trabalho	2
1.3. Estrutura da Dissertação.....	2
2. Fundamentos Teóricos.....	3
2.1. Metais Pesados.....	3
2.1.1. Zinco	4
2.1.2. Crómio.....	8
2.2. Líquidos Iónicos	13
3. Estado da Arte.....	18
4. Materiais e Métodos.....	28
4.1. Reagentes.....	28
4.2. Extração Líquido-Líquido.....	29
4.3. Otimização do Processo de Extração	30
4.4. Determinação da Capacidade de <i>Loading</i> do Líquido Iónico.....	31
4.5. Testes de <i>Stripping</i>	31
5. Apresentação e Discussão de Resultados.....	33
5.1. Seleção dos Líquidos Iónicos	33
5.2. Seleção das Variáveis do Processo de Extração.....	34
5.3. Estudos de Extração de Cr(III)	35
5.4. Estudos de Extração do Zn(II).....	36
5.4.1. Efeito do pH	36
5.4.2. Otimização do Processo de Extração de Zn(II)	38
5.4.3. Determinação da Capacidade de <i>Loading</i> do Líquido Iónico	42
5.4.4. Estudo de <i>Stripping</i>	43
6. Conclusões e Trabalhos Futuros	46
7. Bibliografia	49

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Emissões de Zn para a atmosfera no espaço da UE, em toneladas, de 1990 a 2010. Adaptado de (European Environment Agency, 2012).	5
Figura 2.2 - Emissões de Zn em Portugal, em toneladas, de 1998 a 2011. Dados disponíveis para consulta em www.ine.pt	6
Figura 2.3 - Diagrama de Pourbaix do Zn, a 25 °C e a 10^{-6} M. Adaptado de (Beverkog, et al., 1997). ...	7
Figura 2.4 - Emissões de Cr em Portugal, em toneladas, de 1998 a 2013. Dados disponíveis em www.ine.pt	11
Figura 2.5 - Especificação do Cr em função do pH (força iónica = 0.01 M e [Cr(III)] = 1 mg/L). Adaptado de (Kumral, 2007).	12
Figura 2.6 - Diagrama de Pourbaix do Cr. Adaptado de (Rai, et al., 1989).	13
Figura 2.7 - Exemplos de íões usados em IL aplicados a processo de separação.	14
Figura 2.8 - Esquematização simples do processo de extração líquido-líquido.	16
Figura 3.1 - Estruturas de IL à base de fosfónio usados em processos de separação.	22

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Distribuição de Zn na natureza. Adaptado de (International Zinc Association, 2015).....	4
Tabela 2.2 - Distribuição de Cr na natureza. Adaptado de (Rieuwerts, 2015).....	9
Tabela 2.3 - Emissões de Cr a nível mundial. Adaptado de (Thornton, 1995).	10
Tabela 3.1 - Revisão de estudos sobre extração líquido-líquido de Zn(II) com recurso a IL.....	18
Tabela 3.2 - Revisão de estudos sobre extração líquido-líquido de Cr(III) com recurso a IL.	23
Tabela 3.3 - Revisão de estudos sobre stripping de Cr(III) e Zn(II) em IL.	25
Tabela 4.1 - Lista de reagentes usados nos procedimentos experimentais.	28
Tabela 4.2 - Níveis das variáveis independentes testadas no desenho de experiências.	30
Tabela 4.3 - Matriz do desenho de experiências com base no full factorial design (2^3) com duas réplicas no ponto central.	31

Nomenclatura

Catiões

[C _n C ₁ Im]	1-alkil-3-metilimidazólio
[C ₁ C ₁ Im]	1-metil-3-metilimidazólio
[C ₂ C ₁ Im]	1-etil-3-metilimidazólio
[C ₄ C ₁ Im]	1-butil-3-metilimidazólio
[C ₈ C ₁ Im]	1-octil-3-metilimidazólio
[(C ₈) ₄]	Tetraoctilfosfónio
[(C ₆) ₃ C ₁₄ P]	Trihexil(tetradecil)fosfónio
[TOMA]	Trioctilmetilamónio

Aniões

[Bis]	Bis(2,4,4 – Trimetilpentil)fosfinato
[BA]	Benzoato
[NTf ₂]	Bis(trifluorometilsulfonil)imida
[PF ₆]	Hexafluorofosfato
[Hex]	Hexanoato
[MTBA]	Metiltiobenzoato
[NfO]	Nonofluorobutanosulfonato
[oleate]	Oleato
[Sal]	Salicilato
[BF ₄]	Tetrafluoroborato
[SCN]	Tiocianato
[TS]	Tiosalicilato

Outros

Cyanex® 272	Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico
DEHPA	Ácido bis(2-etilhexil) fosfórico)
DCTA	Ácido diaminociclohexanotetra-acético
EDTA	Ácido etilenodiaminotetra-acético
IAA	Álcool Isoamílico
1-BOP	Brometo de 1-octilpiridínio
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
APDC	Ditiocarbamato de amónio e pirolidínio
EDA	Etilenodiamina
INE	Instituto Nacional de Estatística
IL	Líquido iónico (<i>ionic liquid</i>)
RTIL	Líquido iónico à temperatura ambiente (<i>Room temperature ionic liquid</i>)
TSIL	Líquido iónico de função específica (<i>Task specific ionic liquid</i>)
EU	União Europeia

—

—

-

1. Introdução

1.1. Motivação

Desde a revolução industrial até aos dias de hoje, da máquina a vapor aos *smartphones*, observou-se uma espantosa evolução tecnológica no planeta. No entanto, este progresso em geral interfere negativamente com o meio ambiente, podendo trazer consequências nefastas para a integridade da Biosfera. Um exemplo relevante é a constante poluição dos recursos hídricos. É cada vez mais importante salvaguardar as reservas de água, molécula essencial para a existência de vida na Terra.

Uma das principais fontes de poluição dos cursos de água natural provêm de efluentes industriais e domésticos contaminados. Os compostos constituintes destas águas residuais são variados; no âmbito desta dissertação, as substâncias em análise são os metais pesados. Apesar de serem constituintes naturais do meio ambiente, certas atividades antropogénicas como a indústria mineira e de galvanoplastia têm introduzido grandes distúrbios através da descarga excessiva destes compostos. Os metais pesados são essenciais à humanidade, não só por fazerem parte da constituição do corpo humano, mas também como matéria-prima para a produção de diversos bens de consumo. Por outro lado, é conhecida a sua toxicidade e bioacumulação nos organismos vivos bem como nos ecossistemas.

O crescente movimento de proteção ambiental à volta do globo, aliado a legislação restritiva para a qualidade das águas conduzem à evolução dos sistemas de tratamento de águas residuais contaminadas com metais pesados assim como a consciencialização das populações para esta problemática, sempre com o objetivo de reduzir, remover e recuperar estes compostos. Um dos métodos comuns para a remoção de iões metálicos em meio aquoso é a extração líquido-líquido com recurso a agentes complexantes no seio de solventes orgânicos. As desvantagens deste sistema estão associadas à volatilidade e toxicidade dos solventes utilizados.

Os líquidos iónicos (IL) são uma nova classe de solventes com propriedades únicas e a sua aplicação na extração de iões metálicos de soluções aquosa está bem documentada na literatura. Este método tem potencial como alternativa credível aos métodos de remoção comumente usados na extração de metais pesados.

1.2. Objetivo do Trabalho

Posto isto, o foco deste trabalho concentra-se no desenvolvimento de um processo de extração líquido-líquido com recurso a líquidos iônicos para a remoção de cromo trivalente e zinco divalente de soluções aquosas. O trabalho está dividido em três etapas principais:

- Revisão bibliográfica, de maneira a averiguar o(s) IL mais apropriado(s) para a recuperação dos metais em estudo.
- Estudo da extração líquido-líquido, de maneira a otimizar os parâmetros com influência neste processo para obter o nível máximo de separação.
- Análise da capacidade de carga e regeneração do líquido-iônico e determinação do número de ciclos de reutilização.

1.3. Estrutura da Dissertação

A presente dissertação encontra-se estruturada em 6 capítulos. O primeiro capítulo consiste nesta nota introdutória. O capítulo 2 introduz a temática dos metais pesados, onde são abordadas a história, as propriedades, as emissões para o ambiente, a legislação e os distúrbios causados à saúde pública e ambiental pelo cromo e o zinco; neste mesmo capítulo é introduzida também a temática dos IL, abordando história, propriedades e aplicações destas substâncias. No capítulo 3 é apresentado o Estado da Arte, uma revisão bibliográfica detalhada da literatura científica no âmbito da extração líquido-líquido dos metais pesados em questão de soluções aquosas, recorrendo a IL. No quarto capítulo estão descritos os procedimentos experimentais assim como os reagentes e técnicas analíticas usadas no decorrer do trabalho. No capítulo 5 são apresentados e interpretados os principais resultados. O capítulo 6 descreve as principais conclusões e deixa algumas recomendações para trabalhos futuros.

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Metais Pesados

Entendem-se por “metais pesados” os elementos com massas atômicas entre 63.5 e 200.6 e densidade superior a 5 g/cm^3 , caracterizando-se pela sua toxicidade a baixas concentrações (Fu & Wang, 2011). Vários elementos se enquadram nesta categoria, como Mercúrio (Hg), Crómio (Cr), Cádmio (Cd) ou Arsénio (As); este último, devido à sua perigosidade, é inserido neste grupo apesar de ser um metaloide.

Os metais pesados são conhecidos e usados há milhares de anos pelo Homem e isso não mudou até aos dias de hoje. Encontram-se no cerne da economia global, seja na produção de automóveis, edifícios, telemóveis, computadores, entre muitas outras aplicações (United Nations Environment Programme, 2010). A importância dos metais na sociedade atual é inegável. Há, no entanto, descargas de grandes quantidades de efluentes contaminados com metais pesados em cursos de água naturais, realizadas por indústrias que usam os utilizam nas suas técnicas de produção. Dois exemplos são as indústrias mineira e de galvanoplastia, as quais geram quantidades significativas de águas contaminadas.

O facto de vários compostos metálicos serem solúveis em meio aquoso, permitem que estes sejam absorvidos pelos seres vivos. Desta maneira, inserem-se facilmente na cadeia alimentar e rapidamente chegam ao organismo humano. Por este motivo, estão na lista dos poluentes mais comuns encontrados em águas residuais. Os metais pesados são essenciais para o metabolismo dos humanos e outros animais, porém apenas em quantidades vestigiais (Sharma, 2015). A toxicidade destes elementos advém da sua natureza bioacumulativa em sistemas bióticos, ou seja, os organismos vivos absorvem estes compostos mais rapidamente do que são capazes de os expelir ou metabolizar. Isto causa um aumento da concentração dos mesmos que, ao exceder um certo limite, pode causar problemas de saúde sérios, como cancro, danos renais ou asma (Barakat, 2011).

O crescente movimento de consciência ecológica e de saúde pública associado aos metais pesados, assim como as cada vez mais restritivas políticas ambientais, identificam estes

materiais como um dos mais sérios problemas ambientais dos nossos dias. Portanto, de maneira a salvaguardar a saúde dos seres vivos e do meio ambiente, para além de reintroduzir estes elementos com elevada importância económica no mercado, há a necessidade urgente de recuperá-los de águas residuais contaminadas (Fu & Wang, 2011). Métodos comuns para a remoção de metais de efluentes inorgânicos são a precipitação química, a permuta iónica ou processos eletroquímicos. Algumas desvantagens destes processos são a remoção incompleta, o uso excessivo de energia e a produção de lamas tóxicas. (Barakat, 2011).

2.1.1. Zinco

O Zinco (Zn) é um elemento químico de número atómico 30, integrando o grupo 12 da tabela periódica. Na sua forma metálica pura tem uma superfície brilhante e azulada. Apesar de o latão (liga formada por zinco e cobre) ser utilizado pela humanidade desde a antiguidade, o zinco metálico puro foi isolado pela primeira vez pelo químico alemão Andreas Sigismund Marggraf em 1746. Diz-se que o seu nome foi dado pelo alquimista Paracelsus e tem origem na palavra alemã *zinke* (garra, dente). Em termos de abundância, ocupa o 24º lugar das substâncias constituintes da crosta terrestre e o seu principal minério é a *sphalerite* (sulfureto de zinco), contendo 60-62% de Zn. Outros minerais são a *smithsonite* (carbonato de zinco), *hemimorfite* (silicato de zinco) ou *wurtzite* (sulfureto de zinco). A distribuição do Zn na natureza encontra-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Distribuição de Zn na natureza. Adaptado de (International Zinc Association, 2015).

Material	Concentração de Zinco (mg/kg)
Solos e rochas	10 - 300
Água dos rios	0.01 – 0.2
Água do mar	0.0006 – 0.005

O Zn é um componente vestigial essencial para várias classes de seres vivos, incluindo os humanos. É importante para as funções fisiológicas do tecido vivo e regula vários processos bioquímicos (Fu & Wang, 2011). Uma dieta deficiente em zinco pode resultar em várias complicações de saúde, como atrasos no crescimento e vulnerabilidade à pneumonia.

As principais aplicações do Zn são a galvanização do aço para a proteção contra a corrosão, ligas com cobre (latão e bronze) e alumínio (fundição em molde), produção de compostos de Zn (principalmente óxidos e sulfatos) e usos diversos como fabrico de tiras, fio e pós. Os dois primeiros processos representam mais de 80% de toda a utilização deste metal (International Zinc Association, 2015). A produção mundial de Zn em 2016 é estimada em mais de 13 milhões de toneladas e os maiores produtores a nível mundial são, por ordem decrescente, China, Austrália, Perú, EUA e Índia (United States Geological Survey, 2016).

A um alto nível de produção estão normalmente associadas descargas significativas para o ambiente. Fontes antropogénicas de zinco têm origem principalmente em atividades mineiras e metalúrgicas, na forma de fumos, vapores, pós e efluentes aquosos (World Health Organization, 2001). As emissões de zinco para a atmosfera no espaço da UE foram de 5000 toneladas em 2014. Neste período, os principais sectores responsáveis por estas emissões foram os transportes rodoviários (46%) e a produção e processamento de metais, particularmente a produção de ferro gusa e aço (30%). O estado membro com maior quota parte de emissões foi a Dinamarca, aproximando-se das 1900 toneladas anuais (AMEC Environment & Infrastructure UK Limited, 2014). Não obstante, a tendência geral tem sido a redução destas emissões; entre 1990 e 2010 houve uma diminuição de 43%, como se pode ver na Figura 2.1 (European Environment Agency, 2012).

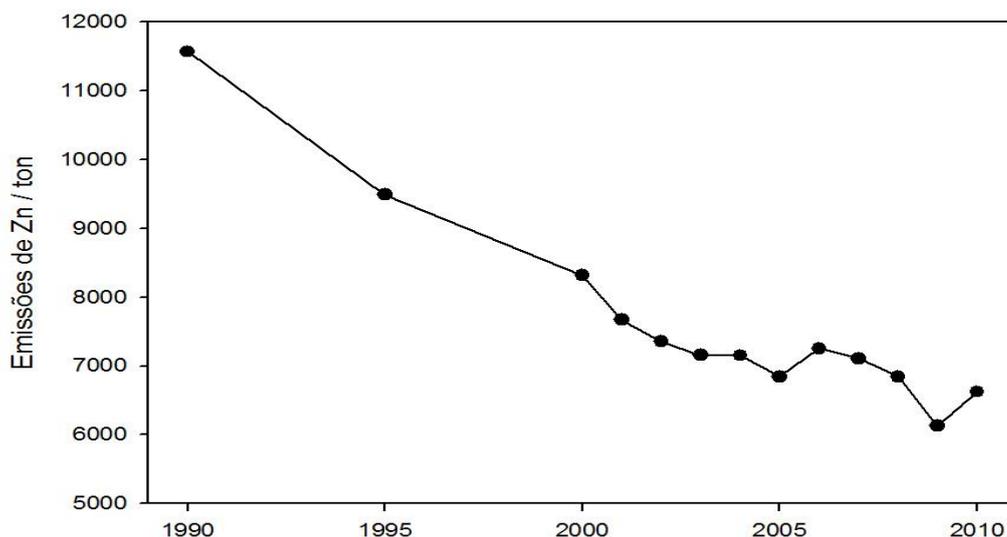


Figura 2.1 - Emissões de Zn para a atmosfera no espaço da UE, em toneladas, de 1990 a 2010. Adaptado de (European Environment Agency, 2012).

Por outro lado, as descargas de zinco para cursos de água naturais nos estados membros da UE atingiram 2241 toneladas no ano de 2014. As operações mais poluentes são o tratamento

de águas residuais na forma de esgoto tóxico (62%), centrais termoelétricas, refinarias, processos químicos, matadouros, produção de fertilizantes e descarga de resíduos tóxicos (38%) (AMEC Environment & Infrastructure UK Limited, 2014).

Em Portugal, o Instituto Nacional de Estatística (INE) tem na sua base de dados as emissões de zinco, distribuídas por ramos de atividade. Os valores de emissão do zinco em Portugal têm vindo a aumentar entre 1998 e 2011, como se pode notar na Figura 2.2.

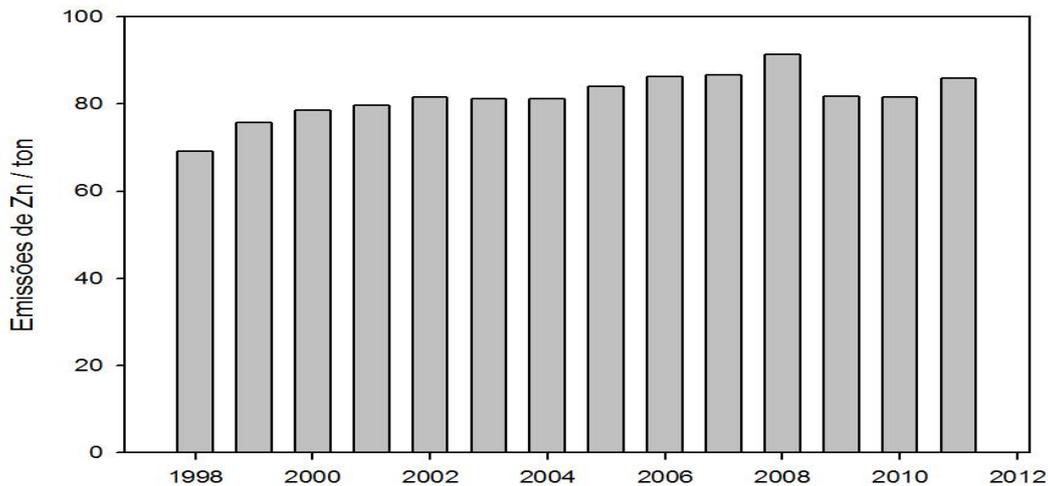


Figura 2.2 - Emissões de Zn em Portugal, em toneladas, de 1998 a 2011. Dados disponíveis para consulta em www.ine.pt.

Citando Paracelsus “*All things are poison and nothing is without poison; solely the dose determines that a thing is not a poison*”. Como já foi dito anteriormente, o zinco, como componente vestigial, é indispensável à vida humana e é considerado um metal com baixa toxicidade em humanos. Contudo, a exposição a este metal pode tornar-se tóxica quando ultrapassados determinados valores de concentração, provocando dores de estômago, vômitos, náuseas, anemia, irritações na pele e problemas de colesterol (Sharma, 2015). Em Portugal, as normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade de águas em função dos seus principais usos é estabelecida pelo Decreto-Lei nº 236/98, que transpõe a Diretiva 80/778/CEE para o Direito nacional. Este diploma também define as normas de descarga de águas residuais na água e no solo, visando a proteção da saúde pública assim como a qualidade do meio aquático. No que diz respeito ao zinco total, o valor máximo admissível em águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano é de 0.5 mg/L.

Conclui-se que é necessário remover e recuperar os compostos de zinco de águas residuais industriais e domésticas. Os métodos convencionais usados na remoção do zinco são os mesmos utilizados na recuperação de outros metais, incluindo a adsorção, permuta iónica, osmose

inversa, entre outros. Estes métodos têm várias desvantagens já enunciadas anteriormente. Em contraste, há documentos na literatura que relatam a remoção de zinco com recurso a métodos biológicos (Gakwisiri, Raut, Al-Saadi, Al-Aisri, & Al-Ajmi, 2012).

De maneira a remover e recuperar este metal, é necessário compreender a química dos seus compostos, focando principalmente na sua especiação em meios aquosos. Ao saber que tipo de composto metálico é predominante numa matriz aquosa, a análise dos mecanismos de remoção é mais exata, permitindo inferir sobre o método ótimo. Para auxiliar esta análise, na Figura 2.3 está representado o diagrama de Pourbaix para o zinco.

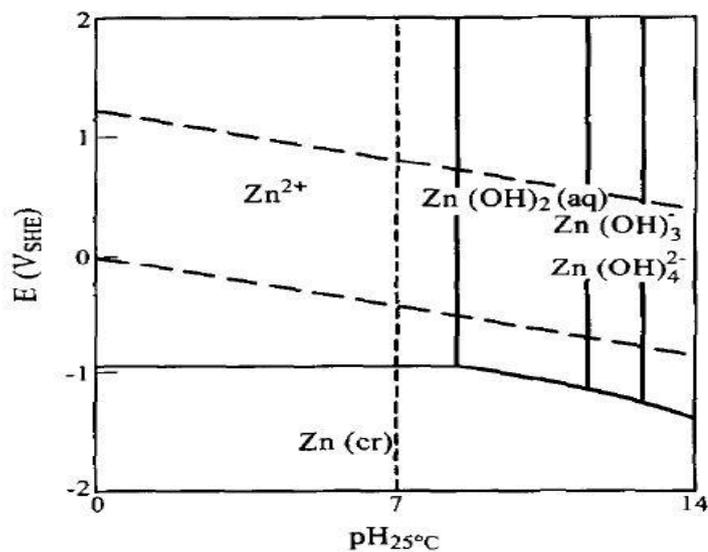
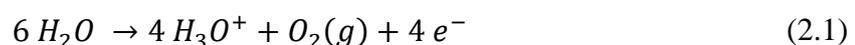


Figura 2.3 - Diagrama de Pourbaix do Zn, a 25 °C e a 10⁻⁶ M. Adaptado de (Beverkog & Puigdomenech, 1997).

O diagrama de Pourbaix é uma ferramenta que revela as possíveis fases estáveis de um elemento num sistema aquoso, sob uma perspetiva eletroquímica. Relaciona o potencial redox com o pH. O nome destes gráficos tem origem no seu criador, Marcel Pourbaix, cientista belga de origem russa.

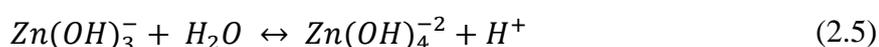
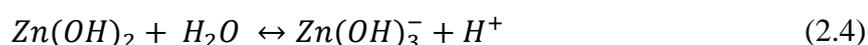
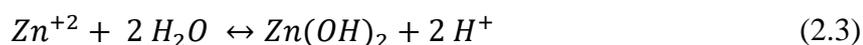
As linhas diagonais paralelas a tracejado representam os limites de estabilidade da água à pressão atmosférica, sendo que a linha superior é a linha de equilíbrio do oxigénio. A níveis de potencial acima desta linha, a água sofre oxidação segundo a equação 2.1 (Vanloon & Duffy, 2011).



A linha inferior é a linha de equilíbrio do hidrogénio e a níveis de potencial abaixo desta linha, a água será reduzida segundo a equação 2.2 (Vanloon & Duffy, 2011).



As linhas contínuas separam as zonas de predominância iónica; os compostos que aparecem dentro destas áreas são os mais abundantes, nas condições especificadas. No seio dos limites de estabilidade da água, o ião Zn^{+2} é o dominante na gama de pH ácido e neutro, como se pode ver pelo tamanho da sua área na Figura 2.5. A valores mais altos do pH, que correspondem a meio alcalino, a tendência é a formação de complexos com iões hidróxidos, por eletrólise da água, como demonstrado nas equações 2.3, 2.4 e 2.5 (Beverkog & Puigdomenech, 1997):



Em suma, as espécies dominantes do zinco em meio aquoso são o Zn^{+2} , $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{2-}$.

2.1.2. Crómio

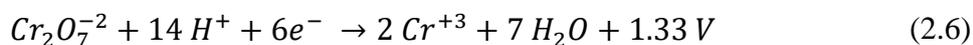
O Crómio (Cr) é um elemento químico de número atómico 24 e pertence ao grupo 6 da tabela periódica, inserindo-se, tal como o zinco, no grupo dos metais de transição. O seu nome deriva da palavra grega *chroma* (cor) devido à cor intensa que os seus compostos apresentam. Foi isolado pela primeira vez pelo cientista francês Louis Nicolas Vauquelin em 1797. É o 22º elemento mais abundante na crosta terrestre com uma concentração média de 100 ppm. O crómio é extraído principalmente da *chromite* ($FeCr_2O_4$), minério que se encontra geograficamente concentrado no Cazaquistão e África do Sul, com mais de 95% das reservas mundiais (United States Geological Survey, 2016). O Cr encontra-se distribuído na natureza de acordo com a Tabela 2.2.

Os compostos de Cr encontram-se numa vasta gama de aplicações industriais, como por exemplo curtimento de peles de animais, fabrico de conservantes de madeira, produção de material refratário, tintas assim como produção de pigmentos anti corrosão para proteção de superfícies metálicas e a indústria metalúrgica em geral (Quintelas, 2007).

Tabela 2.2 - Distribuição de Cr na natureza. Adaptado de (Rieuwerts, 2015).

Material	Concentração de crómio (mg/kg)
Atmosfera	10^{-8}
Solos	500
Vegetação	0.5
Água dos rios	0.01
Água do mar	0.001
Sedimentos	80

Os estados de oxidação possíveis para os compostos de crómio variam entre -2 e +6. Os mais comuns são o Cr(III) e o Cr(VI), sendo que todos os outros são bastante raros. A relação entre os estados trivalente e hexavalente do crómio é descrita pela equação 2.6.



A diferença de potencial entre estes dois estados reflete o potencial oxidante do crómio hexavalente e a energia necessária para oxidar a forma trivalente para a forma hexavalente. Isto nunca acontece em sistemas biológicos (Sharma, 2015). O Cr(III) é considerado um nutriente essencial para a saúde humana, em concentrações vestigiais, e não é considerado especialmente tóxico para organismos vivos devido à sua baixa mobilidade e baixa solubilidade dos seus compostos a pH neutro. Ainda assim, há estudos que mostram que altas concentrações desta forma de crómio podem levar a danos no ADN (Eastmond, MacGregor, & Slesinski, 2008). O problema é que, sob certas condições, o crómio trivalente pode ser oxidado para a sua forma hexavalente, muito mais tóxica. O Cr(VI), comumente associado ao oxigénio nas formas de $Cr_2O_7^{-2}$ (dicromato) e CrO_4^- (cromato), é um agente cancerígeno e mutagénico. Em humanos, os sintomas de exposição prolongada a estes compostos podem ser: náuseas, diarreia, danos no fígado e rins, hemorragias internas, dermatite e problemas respiratórios. Esta exposição está comprovadamente ligada à ocorrência de cancro pulmonar em trabalhadores das indústrias de crómio (Sharma, 2015). O mecanismo carcinogénico do crómio hexavalente não é totalmente

compreendido; especula-se que os danos aos componentes celulares resultem da redução do crómio hexavalente para trivalente (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000).

De modo semelhante ao que acontece com o zinco, vários efluentes industriais contendo crómio (parte dele em forma hexavalente) são descarregados em cursos de água naturais, bem como para a atmosfera. Assim, insere-se e acumula-se na cadeia alimentar, podendo causar as complicações de saúde já referidas. As principais fontes antropogénicas são as indústrias de galvanoplastia e curtimentos de peles de animais, as quais usam crómio na sua atividade (Silva & Pedrozo, 2001). As emissões mundiais de crómio para o ar, água e solos estão representadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Emissões de Cr a nível mundial. Adaptado de (Thornton, 1995).

Ar		Água		Solos	
Fonte	Quantidade (ton/ano)	Fonte	Quantidade (ton/ano)	Fonte	Quantidade (ton/ano)
Combustão de petróleo	105 - 652	Resíduos domésticos	14 - 78	Produtos comerciais	305 - 610
Manufatura de aço e outras ligas	2800 - 28400	Efluentes industriais	18 - 124	Cinzas de carvão e outros	149 - 446
Incineração de resíduos	248 - 1430	Partículas radioativas da atmosfera	2 - 16	Resíduos agrícolas e alimentares	5 - 90
Produção de cimento	890 - 1780	Depósito de borra de águas residuais	6 - 32	Outros	26 - 163

Retira-se desta tabela que as emissões de crómio para o meio ambiente são em quantidades consideráveis e de fontes diversas, salientando a necessidade de tratamento, controlo e legislação. Em Portugal, a tendência dos valores totais de emissões de crómio tem demonstrado uma diminuição nos últimos anos, como se pode observar na Figura 2.4.

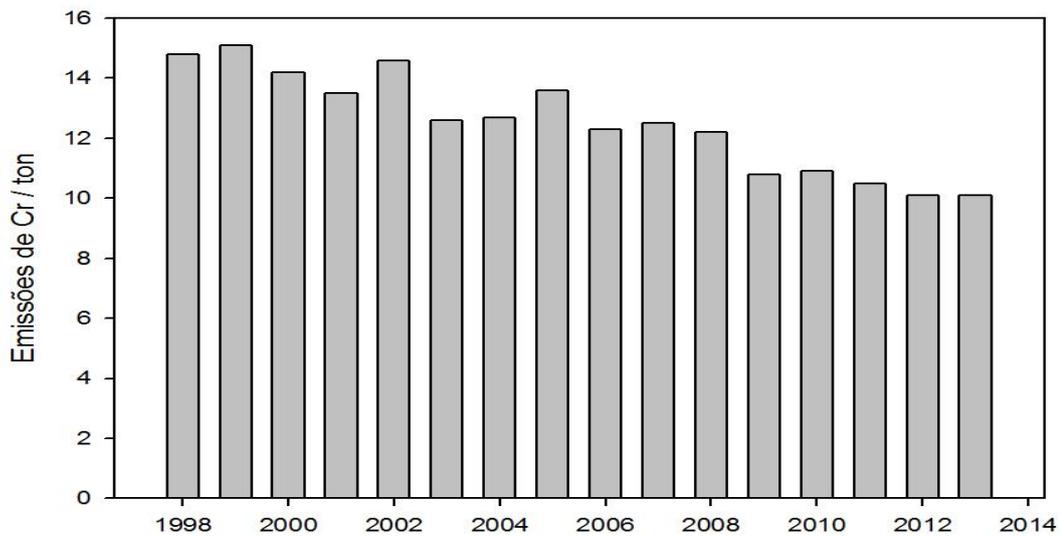


Figura 2.4 - Emissões de Cr em Portugal, em toneladas, de 1998 a 2013. Dados disponíveis em www.ine.pt.

A legislação portuguesa impõe limites de emissão de compostos de crómio em águas residuais pelo Decreto-Lei 236/98 e os requisitos de qualidade de água para consumo humano pelo Decreto-Lei 243/2001, que resulta da transposição da Diretiva europeia 98/83/CE. Nas águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano o valor máximo admissível de crómio total é de 0,05 mg/, enquanto nas águas destinadas à rega o valor máximo admissível é 20 mg/L e o valor máximo recomendado é de 0,1 mg/L. O valor limite de emissão em águas residuais de crómio total é de 2 mg/L e de crómio hexavalente 0,1 mg/L. No que diz respeito a água para consumo humano, o valor máximo admissível é de 50 µg/L.

Como foi dito anteriormente, os valores de emissão para o meio ambiente deste metal são elevados e, de acordo com a presente legislação, há a necessidade de baixar estes valores para o mínimo possível através da remoção e recuperação do crómio. O método mais comum para a remoção de crómio hexavalente é a sua redução a trivalente com recurso a uma variedade de reagentes químicos, seguido do ajuste de pH para valores neutros ($6 < \text{pH} < 8$) de maneira a precipitar os iões de Cr(III) produzidos. O precipitado formado é então removido por filtração ou sedimentação. Este processo é conhecido como precipitação química. Outros métodos de remoção de crómio são permuta iónica, ultrafiltração, precipitação eletroquímica, evaporação entre outros (Mukherjee, Saha, Ghosh, & Saha, 2013).

É fundamental compreender a especiação e a complexação do crómio trivalente para se proceder à sua remoção de meios aquosos. Para auxílio nesta análise, recorreu-se ao diagrama de especiação de Cr(III) (Figura 2.5).

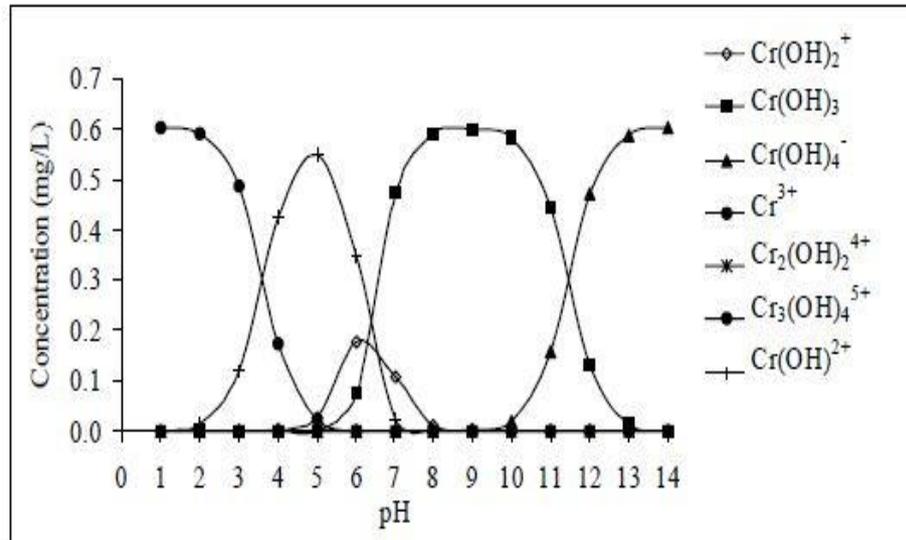
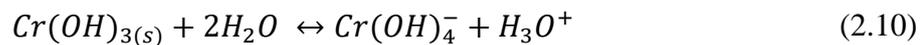
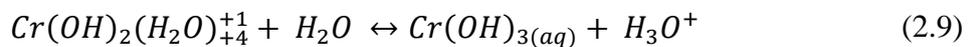
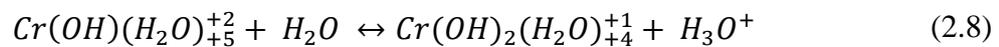
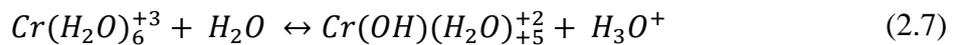


Figura 2.5 - Especiação do Cr em função do pH (força iônica = 0.01 M e $[Cr(III)] = 1 \text{ mg/L}$). Adaptado de (Kumral, 2007).

Na ausência de agentes complexantes, o crómio trivalente existe na forma do complexo *hexa-aquachromium* ($Cr(H_2O)_6^{+3}$) e nos seus respetivos produtos de hidrólise (Kumral, 2007), evidenciados nas equações 2.7, 2.8, 2.9 e 2.10.



As espécies catiónicas (escritas de forma abreviada) Cr^{+3} , $Cr(OH)^{+2}$ e a espécie neutra $Cr(OH)_3$ são as mais abundantes sucessivamente na gama de pH 1-11. Este último tem um comportamento anfotérico: é praticamente insolúvel entre o pH 5.5 e 12; acima disto, forma-se o complexo aniónico solúvel $Cr(OH)_4^-$, segundo a equação 10 (Rai, Eary, & Zachara, 1989). Para complementar a informação sobre a especiação do crómio, apresenta-se o diagrama de Pourbaix na Figura 2.6.

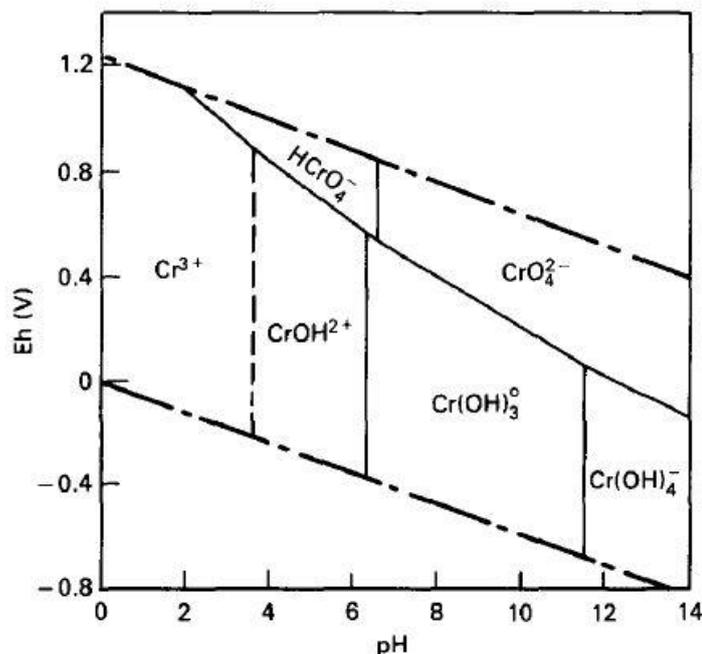


Figura 2.6 - Diagrama de Pourbaix do Cr. Adaptado de (Raj, Eary, & Zachara, 1989).

Acrescentando ao que já foi dito, na Figura 2.6 observa-se que o crômio trivalente pode ser oxidado a crômio hexavalente (nas suas formas de hidrogenocromato (HCrO_4^-) e cromato (CrO_4^{2-})), para valores de potencial redox mais altos. A elevação do potencial redox pode ser exercida pela presença de agentes oxidantes, como, por exemplo, oxigênio dissolvido ou dióxido de manganês (MnO_2) (Sharma, 2015).

2.2. Líquidos Iônicos

O termo “líquido iônico” (IL) é usado para descrever um grupo de substâncias fascinantes que possuem um ponto de fusão abaixo dos 100°C e os *room temperature ionic liquids* (RTIL) são aqueles que são líquidos à temperatura ambiente (25°C). Ao contrário dos líquidos comuns, estes têm uma estrutura iônica composta por um catião orgânico assimétrico, normalmente contendo átomos de fósforo ou azoto e um anião, geralmente inorgânico (Flieger, Grushka, & Czajkowska-Zelazko, 2014). Na Figura 2.7, podem-se ver alguns dos íons comumente usados em processos de separação. Uma das grandes vantagens dos IL é a possibilidade de escolher os íons que o compõem, de maneira a otimizá-lo para uma operação específica, visto que certas propriedades (como viscosidade, hidrofobicidade ou condutividade) dependem da composição do IL (Regel-Rosocka & Wisniewski, *Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions*, 2011). Os IL que são ajustados consoante as aplicações chamam-se *task specific ionic liquids* (TSIL). Por causa desta característica, são conhecidos como *designer solvents*

(Han & Row, 2010). Para além disso, a sua natureza não inflamável, estabilidade térmica, pressão de vapor quase inexistente e, em alguns, não toxicidade, tornam-nos bastante atrativos para a prática industrial e espera-se que substituam compostos orgânicos voláteis (COV) em alguns sistemas e aplicações (Regel-Rosocka & Wisniewski, Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions, 2011).

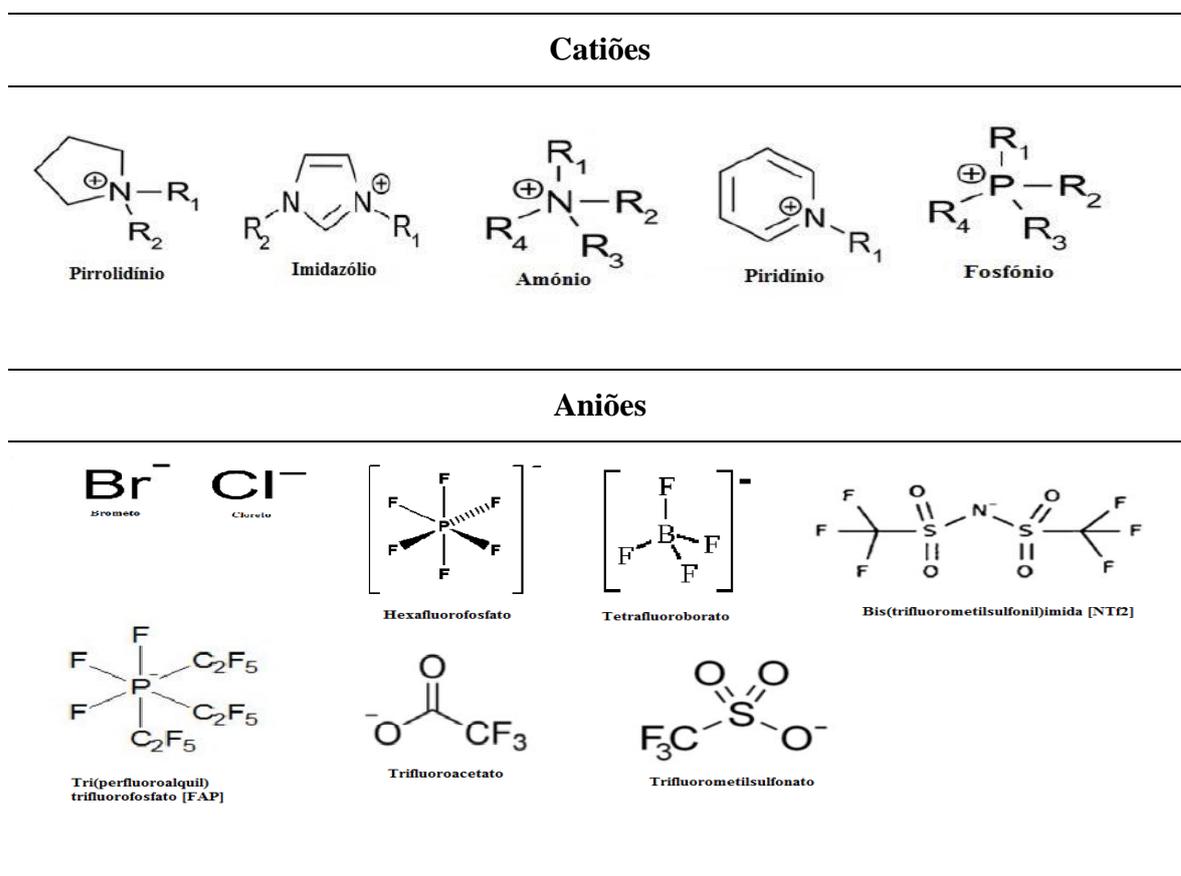


Figura 2.7 - Exemplos de iões usados em IL aplicados a processo de separação.

Os COV são grupos de compostos amplamente usados no foro industrial em operações de mistura, dissolução e separação em processos químicos e de suporte em processos eletrolíticos. Representam a maior parte das substâncias perigosas enviadas para a atmosfera através de incineração ou descarga, por indústrias químicas (Forsyth, Pringle, & MacFarlane, 2004). Estas substâncias, devido às suas altas pressões de vapor, facilmente evaporam ou sublimam em contacto com o ar sendo por esta razão extremamente móveis e consequentemente ubíquas no meio ambiente. Algumas destas substâncias estão extensivamente documentadas na literatura como altamente tóxicas ou com potencial cancerígeno, como é o caso do metanol, tolueno ou formaldeído. O quarto e o quinto princípio da Química Verde, movimento que tem levado a renovados padrões na indústria química, focam-se respetivamente em projetar produtos químicos mais seguros e o minimizar o uso de solventes e outras auxiliares e quando

impossível, usar os mais benignos e inócuos possíveis. Estratégias neste âmbito incluem a exclusão total de solventes na síntese de produtos químicos ou a utilização de solventes como água, fluidos supercríticos ou líquidos iônicos. Os líquidos iônicos como alternativa aos solventes orgânicos comuns têm sido o foco de pesquisa nos últimos anos, com grande sucesso (Forsyth, Pringle, & MacFarlane, 2004).

A descoberta do primeiro líquido iônico foi feita por químicos a meados do século XIX ao realizar uma alquilação Friedel-Crafts catalisada por cloreto de alumínio (AlCl_3). O “óleo vermelho” formado no decorrer da reação foi mais tarde identificado como um composto intermediário estável formado por um catião de carbono e um anião chamado tetracloroaluminato (Forsyth, Pringle, & MacFarlane, 2004). Na segunda metade do século XX, catiões heterocíclicos como o piridínio e o imidazólio foram combinados com aniões de tetracloroaluminato resultando em sais líquidos, usados principalmente como eletrólitos em baterias e solventes na indústria de galvanoplastia. Outros exemplos de sais orgânicos líquidos são mencionados em literatura mais antiga, como sais de amônio quaternários, identificados como produtos não desejados e, portanto, ignorados pela comunidade científica (Forsyth, Pringle, & MacFarlane, 2004). A natureza higroscópica de líquidos iônicos com base em AlCl_3 atrasou bastante o seu uso em várias atividades, porque necessitavam de ser sintetizados e aplicados em atmosferas inertes, longe da humidade presente no ar (Endres & Abedin, 2006). No ano de 1992, chega o primeiro RTIL estável na água e no ar, composto por um catião de 1-etil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]$) e aniões de tetraflouroborato ($[\text{BF}_4]$) ou hexaflourofosfato ($[\text{PF}_6]$) (Wilkes & Zaworotko, 1992). Desde então, foram publicados milhares de artigos científicos sobre síntese, análise e aplicações de IL (Regel-Rosocka & Wisniewski, *Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions*, 2011).

As aplicações dos RTIL são imensas, desde solventes e catalisadores em reações orgânicas como alquilação Friedel-Crafts, isomerização, polimerização e esterificação, a solventes em processos de separação de metais pesados e compostos orgânicos ou até eletrólitos para baterias e células de combustível, bactericidas e fungicidas. No caso dos processos de separação são empregados em extração simples, membranas ou adsorção (Regel-Rosocka & Wisniewski, *Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions*, 2011).

A recuperação de metais pesados com recurso a líquidos iônicos pode ser feita através de um sistema de extração líquido-líquido. A extração líquido-líquido é uma técnica bem estudada e descrita na literatura e usada na indústria há mais de 60 anos (Regel-Rosocka & Materna, *Ionic Liquids for the Separation of Metal Ions and Organic Compounds from Aqueous*

Solutions, 2014). Na Figura 2.8 está uma representação esquemática simples deste processo. O soluto B dissolvido na solução A entra em contacto com o solvente C, com o qual tem mais afinidade e é removido, resultando numa fase de solvente C rica em soluto B.

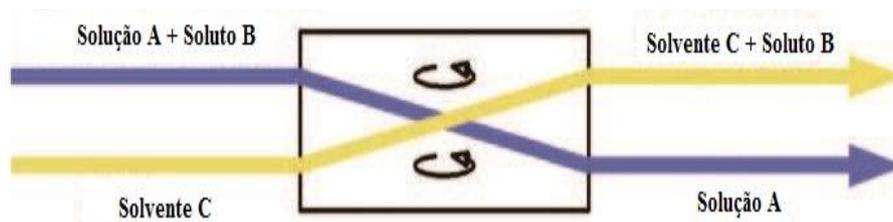


Figura 2.8 - Esquematização simples do processo de extração líquido-líquido.

A extração de iões metálicos é frequentemente feita por extração líquido-líquido, em que o agente de extração, por exemplo, ácido di(2-etilhexil) fosfórico) (DEHPA), está dissolvido num solvente orgânico, como querosene ou tolueno, que serve como diluente, perfazendo o solvente de extração. Não obstante, a volatilidade associada a estes solventes orgânicos pode ter um impacto negativo no ambiente e saúde pública. Daí o recente foco de investigação ser a substituição de COV utilizados como solventes, por alternativas mais “verdes”, como os líquidos iónicos (De Los Ríos, et al., 2012). A remoção de metais pesados com recurso a IL já foi testada para quase todos os metais, em vários sistemas diferentes; por exemplo, podem ser utilizados agente de extração na sua forma pura ou dissolvidos em solventes orgânicos. Os líquidos iónicos baseados em catiões de amónio, fosfónio e imidazólio conseguem formar pares iónicos ou complexos com os iões metálicos em matriz aquosa, removendo-os com alta eficiência (Regel-Rosocka & Materna, Ionic Liquids for the Separation of Metal Ions and Organic Compounds from Aqueous Solutions, 2014). Algumas variáveis que têm influência no processo de extração são o pH inicial da fase aquosa, a razão volumétrica entre as fases, a concentração inicial dos metais em análise, o tempo de contato entre as fases, a temperatura, a concentração de agente complexante ou o volume das fases (Regel-Rosocka, Extractive removal of zinc(II) from chloride liquors with phosphonium ionic liquids/toluene mixtures as novel extractants, 2009) (Hernandez-Fernandez, et al., 2010) (Nayl & Aly, 2015) (Ying, Jiang, Zhou, & Zhou, 2011).

Como já havia sido mencionado, os IL podem ser projetados de maneira a terem características específicas. De maneira geral, o uso de aniões diferentes tem maior influência nas propriedades físico-químicas dos IL do que uma mudança nos catiões. Isto pode explicado pela semelhança entre catiões geralmente usados face à vasta diversidade de aniões. Uma característica que demonstra a influência do anião nas propriedades do IL é a miscibilidade com a água. A hidrofobicidade do IL depende principalmente do anião (Flieger, Grushka, &

Czajkowska-Zelazko, 2014). Ao mudar o anião por exemplo $[\text{BF}_4]$ para $[\text{PF}_6]$ torna o líquido iônico muito mais hidrofóbico. Para aumentar drasticamente a sua hidrofobicidade pode-se introduzir o anião bis(trifluorometilsulfonyl)imida $[\text{NTf}_2]$. Por outro lado, IL compostos por iões cloreto tendem a ser mais hidrofílicos (Regel-Rosocka & Wisniewski, Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions, 2011). No entanto, esta característica também pode ter alguma influência do catião, visto que quanto maior a sua cadeia alquil, mais hidrofóbico é. Por exemplo, no caso do hexafluorofosfato de 1-metil-3-metilimidazólio $[\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$, a mudança da cadeia 1-metil para 1-nonil pode reduzir bastante a sua miscibilidade com a água (Han & Row, 2010).

3. Estado da Arte

O Estado da Arte é uma das partes mais importantes de todo o trabalho científico, uma vez que se refere ao mais alto nível de desenvolvimento numa determinada área científica, evitando que se perca tempo com investigações desnecessárias. Além disso, auxilia na melhoria e desenvolvimento de novos postulados, conceitos e paradigmas (Marques, 2004). A Tabela 3.1 resume estudos no âmbito da extração de Zn^{+2} por extração líquido-líquido, com líquidos iónicos como solvente.

Tabela 3.1 - Revisão de estudos sobre extração líquido-líquido de Zn(II) com recurso a IL.

Ref.	Metal extraído	Líquido iónico	Condições experimentais	Conclusões
(Hernandez-Fernandez, et al., 2010)	Zn^{+2} , Cd^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2}	[TOMA][Cl] [C_8C_1Im][PF_6] [C_8C_1Im][NTf_2] [C_8C_1Im][BF_4] [C_4C_1Im][PF_6] [C_4C_1Im][NTf_2]	Fase aquosa: 100 mg/L de metal; 1 M HCl Razão IL/ H_2O : 1 mL: 1 mL Tempo de agitação: 5 min T = 30 °C	[TOMA][Cl] remove completamente Zn^{+2} , Fe^{+3} , Cd^{+2} e 80% do Cu^{+2} . [C_8C_1Im][BF_4] remove Zn^{+2} e Cd^{+2} na totalidade. As restantes experiências ficaram abaixo dos 70% de eficiência.
(Fischer, et al., 2011)	Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Pt, Sn, Zn	[TOMA][TS] [TOMA][MTBA] [TOMA][BA] [TOMA][Hex] [TOMA][SCN] [$(C_6)_3C_{14}P$][TS] [$(C_6)_3C_{14}P$][MTBA] [$(C_6)_3C_{14}P$][Sal]	Fase aquosa: 75 $\mu g/L$ de Cr, Cu, Ni e Zn ou 7.5 $\mu g/L$ dos restantes metais, a pH 7.5 Razão IL/ H_2O : 10 μL : 20 mL Tempo de agitação: 120 min T = 20°C	O Hg, Ag e Pt podem ser removidos com todos IL testados, sendo que o Hg tem eficiências sempre acima dos 80%. A máxima eficiência de extração para o Zn é de 43%, com o [TOMA][SCN].
(Parmentier, Hoogerstraete, Metz, Binnemans, & Kroon, 2015)	Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , In^{+3} , La^{+3} , Nd^{+3} , Sm^{+3} , Dy^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+3}	[$(C_8)_4$][oleate]	Fase aquosa: 2000 mg/L de metal, na presença de NaOH ou HCl Razão IL/ H_2O : 1 mL : 1 mL Tempo de agitação: 1–10 min T = 40°C	Em condições ideais de pH, as eficiências de extração são excelentes para todos os metais excepto Na^+ e K^+ . O Zn^{+2} é extraído quase na totalidade na gama de pH entre 0 e 10.

Ref.	Metal extraído	Líquido iônico	Condições experimentais	Conclusões
(Wassink, Dreisinger, & Howard, 2000)	Zn ⁺² , Cd ⁺²	[TOMA][Cl] [TOMA][SCN]	Fase aquosa: 5 g/L de metal, na presença de NaCl, NaNO ₃ ou Na ₂ SO ₄ Fase orgânica: 30 % v/v IL em Solvesso 100 e Exxsol (80/20 v/v) Tempo de agitação: 20 min T = 25 °C	Ambos os líquidos iônicos mostram grande capacidade de extração dos metais analisados.
(McDonald & Lin, 1975)	Zn ⁺² , Cd ⁺²	[TOMA][Cl]	Fase aquosa: 1 g/L Zn ⁺² ou 2 g/L Cd ⁺² ; 1 M HCl. Razão IL/H ₂ O: 5 mL: 5 mL Fase orgânica: 5 % v/v IL em xileno Tempo de agitação: 3 min T = 25°C	[TOMA][Cl] extrai completamente o Zn ⁺² e o Cd ⁺² , nas condições propostas. AO equilíbrio é atingido em 15 segundos, extremamente rápido.
(Nowak, Regel-Rosocka, Marszakowska, & Wisniewski, 2010)	Zn ⁺²	[(C ₆) ₃ C ₁₄ P][Cl] [(C ₆) ₃ C ₁₄ P][PF ₆] [(C ₆) ₃ C ₁₄ P][Br] [(C ₆) ₃ C ₁₄ P][BF ₄] [(C ₆) ₃ C ₁₄ P][NTf ₂] [(C ₆) ₃ C ₁₄ P][Bis] [TOMA][Cl] [TOMA][Br]	Fase aquosa: 5 g/L de Zn ⁺² ; 0.58 M HCl; 5 M Cl ⁻ Razão IL/H ₂ O: 5 mL : 5 mL Fase orgânica: 0.2 M IL em tolueno Tempo de agitação: 30 min T = 20°C	Os sais de amônio e fosfônio contendo cloretos e brometos chegam acima de 90% de remoção. O equilíbrio é atingido em 5 minutos e a eficiência de extração é inversamente proporcional à hidrofobicidade do anião.
(Hernández, Hernández, Legorreta, & Avila-Rodriguez, 2012)	Zn ⁺²	[(C ₆) ₃ C ₁₄ P][NTf ₂] [(C ₆) ₃ C ₁₄ P][Cl] 1-BOP	Fase aquosa: 10 mg/L de Zn ⁺² Razão IL/H ₂ O: 1:1 Fase orgânica: 0.1 M IL em querosene e n-decanol (50% v/v) Tempo de agitação: 120 min T = 25°C	As condições ótimas de extração foram: IL 109 a pH 9.2 extrai 98% ; IL 101 a pH 3.2 extrai 68%; 1-BOP a pH 7.6 extrai 100%. O 1-BOP é demasiado hidrofílico e não serve como solvente de extração.
(Vidal, Neiva Correia, Marques, Ismael, & Angelino Reis, 2005)	Zn ⁺² , Cu ⁺² , Cr ⁺⁶	[C _n C ₁ Im][PF ₆] [C _n C ₁ Im][BF ₄]	Fase aquosa: 300 mg/L do metal Razão IL/H ₂ O: 2 mL : 4 mL Tempo de agitação: 12 horas T = 22 °C	Coefficientes de distribuição (D*) entre 0.11 e 0.15 para o Cu ⁺² e Zn ⁺² , usando [C ₈ C ₁ Im][BF ₄] e [C ₆ C ₁ Im][PF ₆] indicando baixo nível de extração. O D do Cr ⁺⁶ é de 0.45 e 19 para o [C ₆ C ₁ Im][PF ₆] e [C ₈ C ₁ Im][BF ₄], respectivamente.

$$* D = \frac{\text{Concentração do soluto na fase IL}}{\text{Concentração do soluto na fase aquosa}}$$

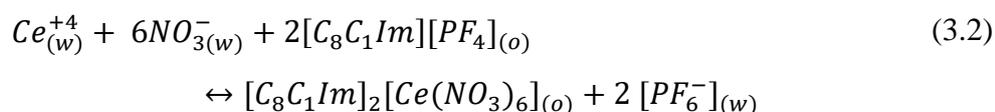
Assim, conclui-se que a extração de zinco divalente pode ser conseguida com sucesso usando alguns grupos de líquidos iônicos, nomeadamente fosfónios, amónios e imidazólios. Hernández et al (2012) refere a extração com um líquido iónico à base de piridínio (Brometo de 1-octilpiridínio 1-BOP), mas conclui que o mesmo é demasiado hidrofílico, característica não desejada em solventes neste âmbito.

O imidazólio é uma molécula composta por um anel aromático azotado, ligado a uma ou mais cadeias alquil. No que toca a sistemas de extração de iões metálicos com IL, aqueles à base de imidazólios são mais estudados e descritos na literatura. Principalmente os líquidos iónicos hexafluorofosfato de 1-alkil-3-metilimidazólio $[C_nC_1Im][PF_6]$, tetrafluoroborato de 1-alkil-3-metilimidazólio $[C_nC_1Im][BF_4]$ e Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-alkil-3-metilimidazólio $[C_nC_1Im][NTf_2]$ aparecem frequentemente em publicações científicas sobre este assunto (Regel-Rosocka & Materna, Ionic Liquids for the Separation of Metal Ions and Organic Compounds from Aqueous Solutions, 2014).

Um dos mecanismos de extração propostos para a extração metálica com IL compostos por imidazólios é a permuta catiónica, conforme a seguinte equação (Regel-Rosocka & Wisniewski, Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions, 2011):



O M é o ião metálico e o L o agente ligante. Nesta formulação, o catião metálico liga-se ao ligante dissolvido na fase orgânica e troca com o catião de imidazólio do líquido iónico. O mecanismo aqui proposto pode não ser o melhor, visto que a perda de catião para a fase aquosa pode significar maiores impactos ambientais, para além do desperdício de reagente valioso (Dietz, Dzielawa, Laszak, Young, & Jensen, 2003). Outro mecanismo de permuta catiónica proposto é a extração de La^{+3} por nonafluorobutanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio $[C_4C_1Im][NfO]$ sem a presença de ligantes (Regel-Rosocka & Wisniewski, Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions, 2011). O mecanismo oposto, permuta aniónica, é descrito por Zuo et al (2008) na extração de Ce^{+4} em ácido nítrico (HNO_3) com recurso a $[C_8C_1Im][PF_6]$. Aqui, o anião $[PF_6]$ é libertado para a fase aquosa de acordo com a equação 3.2.

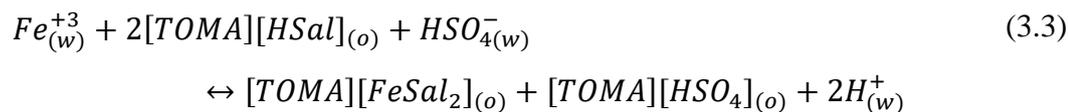


Comparando os dois, o segundo mecanismo parece mais favorável, pois não há perda de líquido iônico para a fase aquosa (Regel-Rosocka & Wisniewski, *Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions*, 2011).

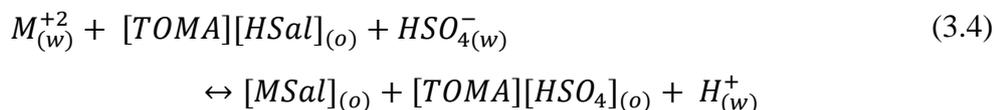
De Los Ríos et al (2012) estuda a extração de zinco divalente com vários RTIL à base de imidazólio e conclui que a eficiência de remoção depende da natureza do anião. A distribuição dos íons metálicos entre as fases de líquido iônico e aquosa aumenta na seguinte ordem: $[NTf_2] < [PF_6] < [BF_4]$. Ou seja, o grau de hidrofobicidade do anião é inversamente proporcional à eficiência de extração. Vidal et al (2005) demonstra que a introdução de crescentes quantidades de íons cloreto, neste caso na forma de NaCl, aumentam drasticamente a percentagem de remoção. É sabido que o zinco divalente é um bom aceitador de cloretos e por consequência forma complexos aniônicos clorados estáveis em fase aquosa, como o $ZnCl_3^-$ e o $ZnCl_4^{2-}$ (De Los Ríos, et al., 2012). De Los Ríos et al (2012) confirma que o aumento da concentração de íons cloreto, neste caso na forma de ácido clorídrico (HCl), em solução tem um efeito positivo na eficiência de extração. Porém, neste estudo está evidenciada uma diminuição de íons H^+ em solução. Tal desprotonação pode estar relacionada com a formação de complexos entre HCl e os íons metálicos e/ou remoção do HCl pelo líquido iônico (De Los Ríos, et al., 2012).

Os líquidos iônicos à base de amônio mais comuns encontram-se na forma de sais de amônio quaternários. A molécula de amônio quaternário consiste num átomo de azoto ligado a quatro cadeias alquil, normalmente assimétricas. Um dos sais de amônio quaternário mais usados na extração de metais pesados é o [TOMA][Cl], de nome comercial Aliquat 336, e seus derivados; têm a inata vantagem de conseguir remover múltiplos íons metálicos de matrizes aquosas sem a adição de agentes complexantes (Regel-Rosocka & Wisniewski, *Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions*, 2011). Os líquidos iônicos compostos pelo catião de [TOMA] e pelos aniões [Cl], [Br], [SCN] conseguem remover eficazmente Fe^{+3} , Hg^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , entre outros (De Los Ríos, et al., 2012) (Fischer, et al., 2011) (Nowak, Regel-Rosocka, Marszakowska, & Wisniewski, 2010).

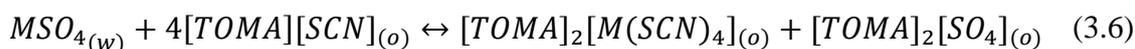
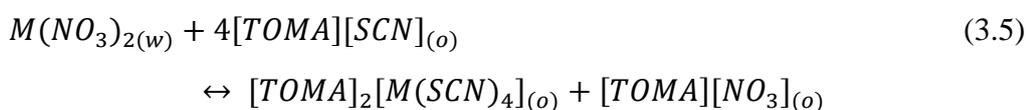
Egorov et al (2010) estudou o sistema de extração de Fe^{+3} , Cu^{+2} , Ni^{+2} e Mn^{+2} com recurso a salicilato de trioctilmetilamônio [TOMA][Sal]. Este RTIL remove o Fe^{+3} e o Cu^{+2} com percentagens de 99% e 89% respetivamente. O mecanismo proposto de remoção para o Fe^{+3} é sumarizado pela seguinte equação:



No mesmo estudo, é proposto outro mecanismo, desta vez para os metais divalentes cobre, níquel e manganésio (Egorov, et al., 2010):



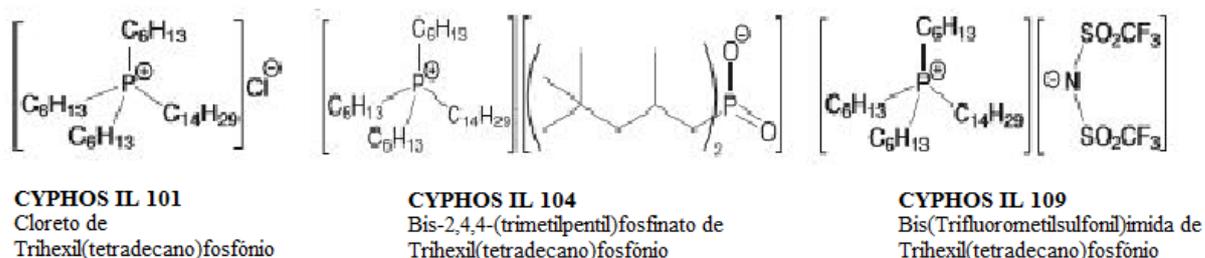
Wassink et al (2000) investigou a remoção de Cd e Zn na presença de NO_3^- e SO_4^{2-} , com recurso ao IL [TOMA][SCN], e sugeriu os seguintes mecanismos:



Como já foi dito anteriormente, a presença de íões cloreto em solução tem influência positiva na extração de certos metais devido à formação de complexos aniônicos. O mecanismo proposto para a remoção destes complexos usando [TOMA][Cl] é o seguinte (McDonald & Lin, 1975):



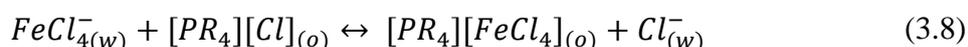
Por fim, o Zn^{+2} é facilmente extraído com este género de líquidos iónicos, com tempos de reação baixíssimos, chegando aos 15 segundos necessários para o remover quase na totalidade (McDonald & Lin, 1975). Para além de imidazólios e amónios, também os líquidos iónicos à base de fosfónio são usados em processos de separação de metais, em modo puro, dissolvido em solventes orgânicos ou impregnados em resinas (Regel-Rosocka & Wisniewski, Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions, 2011). Alguns dos fosfónios



comerciais mais usados em processos de separação são apresentados na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Estruturas de IL à base de fosfónio usados em processos de separação.

Kogelnig et al (2010) analisou a extração de Fe^{+3} numa solução de HCl a 6 M com o RTIL $[(C_6)_3C_{14}P][Cl]$ dissolvido em clorofórmio. Neste caso o Fe^{+3} é completamente removido seletivamente ao níquel também presente em solução. De maneira semelhante ao zinco, à molaridade de 6 M de HCl há a formação do composto aniônico clorado $FeCl_4^-$, removido segundo o seguinte mecanismo (Kogelnig, et al., 2010):



A remoção de zinco divalente com RTIL à base de fosfônio quaternário, em soluções de HCl depende fortemente da natureza do anião, quanto mais hidrofílico melhor (Nowak, Regel-Rosocka, Marszakowska, & Wiseniewski, 2010). Pode significar que o mecanismo é idêntico ao apresentado na equação 3.6; o complexo clorado, que também se forma com o zinco, é transportado para a fase orgânica e o anião que constitui o líquido iônico para a fase aquosa. A miscibilidade do anião do IL pode facilitar esta troca, no entanto são precisos mais estudos para confirmar tal afirmação. A extração de Zn^{+2} com o TSIL oleato de tetraoctilfosfônio $[(C_8)_4P][oleate]$ segue o mecanismo de extração de complexos aniônicos clorados (Parmentier, Hoogerstraete, Metz, Binnemans, & Kroon, 2015). Por outro lado, o zinco divalente também pode ser extraído em meio amoniacal a pH levemente alcalino (9.2) com o IL $[(C_6)_3C_{14}P][NTf_2]$ (Hernández, Hernández, Legorreta, & Avila-Rodriguez, 2012). A hidrofobicidade de ião $[NTf_2]$ diminui a probabilidade da transferência deste para a fase aquosa abrindo a possibilidade para um mecanismo de extração diferente da permuta aniônica descrita na equação 3.6; no entanto, mais uma vez, é necessária investigação mais aprofundada para se poder afirmar com total certeza.

O segundo metal abordado nesta dissertação é o crómio, na sua forma trivalente. De maneira a compreender a possibilidade de extração deste elemento com recurso a líquidos iônicos, são sumarizadas na Tabela 3.2 algumas publicações científicas relevantes neste âmbito.

Tabela 3.2 - Revisão de estudos sobre extração líquido-líquido de Cr(III) com recurso a IL.

Ref.	Metal extraído	Líquido iónico	Condições experimentais	Conclusões
(Irving & Al-Jarrah, 1973)	Cr^{+3}	$[TOMA][Cl]$	Fase aquosa: 4.8 mM Cr^{+3} ; 5.28 mM EDTA Fase orgânica: 0.1123 M $[TOMA][Cl]$ em vários solventes orgânicos.	A extração do complexo Cr-EDTA é máxima usando o p-xileno como solvente. O coeficiente de distribuição (D^*) para este sistema é 2.
(Adam & Pribil, 1974)	Cr^{+3}	$[TOMA][Cl]$	Fase aquosa:	O complexo Cr-DCTA pode ser extraído na

(Nayl & Aly, 2015)	Cr ⁺³ , V ⁺⁵	[TOMA][Cl]	Cr ⁺³ e DCTA em molaridades iguais. Razão IL/H ₂ O: 5 mL : 5 mL Fase orgânica: 2.5 % v/v [TOMA][Cl] em clorofórmio. Fase aquosa: 2.1 mM V ⁺⁵ ou 5.41 mM Cr ⁺³ ; 6 M H ₂ SO ₄ ; Razão IL/H ₂ O: 5 mL : 5 mL Fase orgânica: 0.4 M [TOMA][Cl] em querosene. Tempo de agitação: 30 minutos T = 25°C	totalidade por [TOMA][Cl] dissolvido em clorofórmio, a pH entre 4 e 5. A extração é fortemente dependente do pH. 99.7 % do V ⁺⁵ é extraído a pH 2 e 99.8% do Cr ⁺³ é extraído a pH 12.
(Kalidhasan, Sricharan, Ganesh, & Rajesh, 2010)	Cr ⁺⁶	[TOMA][Cl]	Fase aquosa: 2.5 µg/L Cr ⁺⁶ . Razão IL/H ₂ O: 10 mL : 10 mL Fase orgânica: 0.124 M [TOMA][Cl] em IAA Tempo de agitação: 10 minutos	O método aqui usado é eficaz, removendo o crômio hexavalente na totalidade, em condições ótimas; É aplicável em efluentes reais com iguais eficiências de remoção (100%)
(Ying, Jiang, Zhou, & Zhou, 2011)	Cr ⁺³ , Cr ⁺⁶	[C ₄ C ₁ Im][PF ₆]	Fase aquosa: 90 µg/L Cr ⁺³ ou Cr ⁺⁶ ; 1.5 g/L APDC; Razão IL/H ₂ O: 1 mL : 10.8 mL Tempo de agitação: 10 min	Em condições ótimas de extração o crômio nas suas formas trivalente e hexavalente pode ser removido com eficiências entre 91.8 e 95.8 %.
(Rajendran, 2010)	Cr ⁺³	[TOMA][TS]	Razão IL/H ₂ O: 0.5 mL : 10 mL Tempo de agitação: 10 minutos	A percentagem de remoção de Cr ⁺³ está acima dos 90%. Comprova que o crômio trivalente pode ser extraído de efluentes reais da indústria de curtumes
(Wionczyk, Apostoluk, & Charewicz, Solvent Extraction of Chromium (III) from spent tanning liquors with Aliquat 336, 2006)	Cr ⁺³	[TOMA][Cl] [TOMA][OH] [TOMA ₂][SO ₄]	Fase aquosa: 2.1 mM a 5.1 mM Cr ⁺³ ; 0.05 M NaOH. Razão IL/H ₂ O: 1:1 Fase orgânica: 0.05 M [TOMA][Cl] e [TOMA][OH] e 0.025 [TOMA ₂][SO ₄] em n-heptano Tempo de agitação: 15 minutos T = 25°C	O Cr ⁺³ pode ser removido eficazmente de efluentes diluídos da indústria de curtumes. Em condições ótimas, as eficiências de extração com os IL estudados estão entre 98.7 e 99.9%.
(Wionczyk & Apostoluk, Solvent Extraction of chromium(III) from alkaline	Cr ⁺³	[TOMA][Cl] [TOMA][OH] [BDDMA][Br]	Fase aquosa: 300 mg/L Cr ⁺³ na presença de NaOH; Razão IL/H ₂ O: 1:1 Fase orgânica:	Em condições ótimas, o [TOMA][OH] é o melhor agente de extração de crômio trivalente, com percentagem de remoção

media with quaternary ammonium compounds., 2004)

0.05 M IL em vários solventes orgânicos
Tempo de agitação: 3 horas
T = 25 °C

de 97% seguido pelo [TOMA][Cl] com 90% e por último o [BDDMA][Br] com 74%.

$$* D = \frac{\text{Concentração do soluto na fase IL}}{\text{Concentração do soluto na fase aquosa}}$$

Não há muita informação sobre a remoção de crómio trivalente com recurso a líquidos iónicos. Como podemos ver na Tabela 5 a extração deste metal é feita frequentemente com o auxílio de agentes complexantes (EDTA, DCTA e APDC) e é sabido que o EDTA e DCTA formam complexos aniónicos com o crómio trivalente (Adam & Pribil, 1974) (Milacic & Stupar, 1994). No subcapítulo 2.1.2 é mencionado que a níveis de pH acima de 12, o complexo solúvel $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ é dominante. Nesta forma, o crómio pode ser extraído segundo o seguinte esquema (Wionczyk, Apostoluk, & Charewicz, Solvent Extraction of Chromium (III) from spent tanning liquors with Aliquat 336, 2006):



Por sua vez, os compostos mais comuns de Cr(VI) em soluções aquosas são o HCrO_4^- , CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. A predominância destas substâncias depende de alguns fatores, como o pH e a concentração. O HCrO_4^- pode ser extraído com recurso ao [TOMA][Cl] conforme o seguinte mecanismo:



As equações 3.9 e 3.10 reforçam um conceito já referido previamente nesta dissertação, que é a boa capacidade de remoção de espécies aniónicas pelo [TOMA][Cl].

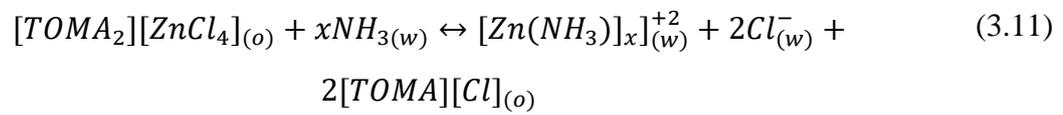
Um dos objetivos do trabalho, para além da extração dos iões metálicos de matrizes aquosas para a fase do líquido iónico, era a recuperação desses iões metálicos no seio do líquido iónico num processo conhecido como *stripping*. A Tabela 3.3 sumariza estudos de *stripping* a líquidos iónicos carregados com iões metálicos.

Tabela 3.3 - Revisão de estudos sobre *stripping* de Cr(III) e Zn(II) em IL.

Ref.	Metal extraído	Líquido iónico	Agente de <i>Stripping</i>	Conclusões
(Nayl & Aly, 2015)	Cr ⁺³	[TOMA][Cl]	NH ₄ OH H ₂ SO ₄	As eficiências máximas de <i>stripping</i> para o NH ₄ OH e H ₂ SO ₄ são de 88.7% e 99.9%, respetivamente. São conseguidas

(McDonald & Lin, 1975)	Zn ⁺²	[TOMA][Cl]	Na ₂ S Na ₂ SO ₃ NaOH NH ₄ OH EDA EDTA	com soluções de 8% (v/v) NH ₄ OH e 0.7 M H ₂ SO ₄ . Os melhores agentes de extração são 1 M NaOH (97%), 2 M NH ₄ OH (98%) e 2.5 % (v/v) EDA (98 %).
(Wionczyk & Apostoluk, Solvent Extraction of chromium(III) from alkaline media with quaternary ammonium compounds., 2004)	Cr ⁺³	[TOMA][Cl]	H ₂ SO ₄	O H ₂ SO ₄ , à molaridade de 0.5 M, remove completamente o crómio trivalente da fase de líquido iónico.
(Nowak, Regel-Rosocka, Marszakowska, & Wiseniewski, 2010)	Zn ⁺²	[(C ₆) ₃ C ₁₄ P][Cl] [(C ₆) ₃ C ₁₄ P][Br] [TOMA][Cl] [TOMA][Br]	H ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄ HCl KSCN H ₂ O EDTA	O H ₂ SO ₄ é o único que consegue extrair o Zn ⁺² de todos os líquidos iónicos, com eficiências entre 27 e 43%.
(Regel-Rosocka, Extractive removal of zinc(II) from chloride liquors with phosphonium ionic liquids/toluene mixtures as novel extractants, 2009)	Zn ⁺²	[(C ₆) ₃ C ₁₄ P][Cl]	H ₂ SO ₄ HCl NH ₄ OH	O NH ₄ OH, à molaridade de 1 M, é o melhor extratante, com 100% de eficiência no primeiro estágio. O H ₂ SO ₄ , a 1 M, extrai 100% mas apenas após dois estágios. O HCl não passou dos 5%, mesmo depois de 3 estágios.

Pode-se concluir que o NH_4OH , H_2SO_4 e NaOH são bons agentes de *stripping*, recuperando os metais em questão com altas eficiências. Wassink et al (2000) propõe o seguinte mecanismo para o *stripping* de zinco divalente de $[\text{TOMA}][\text{Cl}]$ recorrendo a compostos à base de amoníaco (NH_3):



O mecanismo consiste na formação de complexos catiónicos com o NH_3 de maneira a que estes não tenham afinidade com o $[\text{TOMA}][\text{Cl}]$.

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados todos os materiais e métodos aplicados na extração de metais pesados de soluções aquosa com recurso a líquidos iónicos, assim como as técnicas analíticas usadas.

4.1. Reagentes

Os reagentes usados nos testes laboratoriais estão representados na Tabela 4.1. Todas as soluções aquosas usadas foram preparadas com água ultrapura.

Tabela 4.1 - Lista de reagentes usados nos procedimentos experimentais.

Nome	Fórmula química	Propriedades	Fornecedor
Nitrato de crómio nonohidratado	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Pureza: 97%	Riedel-de Haën
Nitrato de zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Pureza: 98%	Riedel-de Haën
Solução de zinco 1000 ppm	Zn	$1000 \pm 4 \text{ mg/L}$ 2 % HNO_3	Sigma-Aldrich
Solução de crómio 1000 ppm	Cr	$1000 \pm 2 \text{ mg/L}$ 4 % HNO_3	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	Lentilhas	Eka Chemicals
Ácido nítrico	HNO_3	Pureza: 65 %	Chemi-lab NV
Ácido clorídrico	HCl	Pureza: 37 %	Sigma-Aldrich
Cloreto de sódio	NaCl	Pureza: 99.5 %	Panreac AppliChem
CYPHOS® IL 104	$[(\text{C}_6)_3\text{C}_{14}\text{P}][\text{Bis}]$		CYTEC
Aliquat® 336	$[\text{TOMA}][\text{Cl}]$	MW = 404.16 g/mol $\rho = 0.884 \text{ g/cm}^3$ $\mu = 1500 \text{ cP}$ Pureza: 88.2-90.6 % BP = 260 °C MP = -20 °C	Sigma-Aldrich
Solução tampão de cloreto de cério e cloreto de lantânio	$\text{CsCl} / \text{LaCl}_3$	100 g/L CsCl 100 g/L LaCl_3	Fluka Analytical

4.2. Extração Líquido-Líquido

O procedimento experimental de extração líquido-líquido foi projetado conforme o estudo feito por Wionczyk & Apostoluk (2004).

As soluções metálicas padrão foram feitas através da dissolução de uma quantidade conhecida de sal metálico ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), pesada previamente numa balança digital, em água ultrapura. A correção do pH destas soluções foi realizada com recurso a soluções de 0.1, 0.5 e 1 M de NaOH ou HNO_3 . Num tubo de centrifuga entram em contato volumes iguais (2 mL) de solução metálica e líquido iónico puro. O tubo é então inserido no banho termostático com agitação, onde permanece a temperatura constante de 25 °C e sob agitação vigorosa, a cerca de 100 agitações por minuto. Após 2 horas, o tubo é retirado do banho termostático e o seu conteúdo é vertido para o interior de uma ampola de decantação de 25 ou 50 mL, permitindo a clarificação das fases e posterior separação das mesmas. O pH final da fase aquosa é analisado com o sensor de pH. Por fim, ambas as fases são armazenadas e catalogadas em tubos de ensaio com tampa.

Findadas as operações de extração, procedeu-se á quantificação de iões metálicos nas amostras. Para tal, recorreu-se à espectroscopia de absorção atómica ContraAA® 300; este método de excelência na quantificação de metais e não só, em solução aquosa, consiste na vaporização das amostras através duma chama de acetileno ($T = 2000 - 8000 \text{ K}$), decompondo as mesmas em átomos. As concentrações destes átomos no vapor são medidas por emissão ou absorção de comprimentos de onda característicos (Harris, 2007). As soluções analisadas no equipamento de absorção atómica consistem em soluções de 100 mL, contendo 1% (v/v) de amostra estabilizada com 1% (v/v) de HCl e 0.1% (v/v) de solução tampão de CsCl/LaCl₃. O Zn(II) e o Cr(III) foram analisados numa gama linear até 1 ppm. Assim, foram preparadas para ambos os metais soluções padrão de concentrações conhecidas a partir da solução padrão de 1000 ppm. Baseado nesta análise, a eficiência de extração (η) foi calculada pela equação 4.1.

$$\eta (\%) = \frac{C_{0(w)} - C_{f(w)}}{C_{0(w)}} * 100 \quad (4.1)$$

Onde $C_{0(w)}$ corresponde à concentração dos iões metálicos na amostra pré extração e $C_{f(w)}$ a concentração dos iões metálicos na amostra pós extração.

4.3. Otimização do Processo de Extração

Os parâmetros considerados relevantes para o processo de extração foram o pH inicial da fase aquosa, a razão volumétrica entre fases (O/A), a concentração inicial da solução com os metais em análise (C_0) e o tempo de contato (t).

O pH inicial da solução com os íons metálicos ótimo para o processo de extração foi determinado por testes de extração usando a metodologia descrita no subcapítulo 4.2, numa gama de pH entre 1 e 6.

Para a otimização das restantes variáveis consideradas (O/A, C_0 e t) recorreu-se a um desenho de experiências. Este método estatístico permite, com o número mínimo de experiências, analisar a interação entre as variáveis independentes e a sua influência num fator de resposta (que neste caso é a eficiência de extração) e desenvolver um modelo matemático. Foi aplicado, com o auxílio do *software* STATISTICA 7, um *full factorial design* com dois níveis e três fatores (2^3), com duas réplicas no ponto central. Os pontos centrais são adicionados para inferir sobre a curvatura do modelo e a estabilidade e variância inerentes ao processo. Na Tabela 4.2 estão os níveis (-1, 0 e +1) das variáveis de processo testadas, cujos valores são baseados em estudos na literatura.

Tabela 4.2 - Níveis das variáveis independentes testadas no desenho de experiências.

Fator	-1(mínimo)	0(médio)	+1(máximo)
Razão volumétrica IL/H ₂ O	0.2	1.1	2
Concentração metálica inicial (ppm)	50	175	300
Tempo de contato (minutos)	5	32.5	60

A partir destes dados, os níveis foram distribuídos aleatoriamente por dez experiências ($2^3 = 8$ experiências únicas mais 2 réplicas no ponto central) e organizados numa matriz, como mostra a Tabela 4.3. Todas as experiências foram feitas de acordo com a metodologia descrita no subcapítulo 4.2.

Tabela 4.3 - Matriz do desenho de experiências com base no full factorial design (2^3) com duas réplicas no ponto central.

Experiência	Fatores		
	O/A	C ₀ (ppm)	t (min)
1	0.2	50	5
2	2	50	5
3	0.2	300	5
4	2	300	5
5	0.2	50	60
6	2	50	60
7	0.2	300	60
8	2	300	60
9	1.1	175	32.5
10	1.1	175	32.5

4.4. Determinação da Capacidade de *Loading* do Líquido Iônico

A capacidade de *loading* do líquido iônico consiste na quantificação dos íons metálicos que o líquido iônico é capaz de absorver. A metodologia é semelhante à descrita no subcapítulo 4.2, diferindo em dois aspectos: no fim do procedimento, a fase aquosa é retirada e é introduzida uma solução aquosa fresca, mantendo a mesma fase de líquido iônico, durante 10 ciclos; para evitar perdas de líquido iônico e para auxiliar a separação de fases, as misturas foram centrifugadas a 3500 rpm durante 5 minutos e retirada a fase aquosa com auxílio de uma seringa. A concentração metálica na fase de líquido iônico ($C_{(o)}$) é calculada pela seguinte fórmula:

$$C_{(o),i} = (C_{0(w),i} - C_{f(w),i}) + C_{(o),i-1}, i \geq 1, C_{(o),0} = 0 \quad (4.2)$$

O $C_{0(w)}$ e $C_{f(w)}$ são as concentrações metálicas em fase aquosa nos momentos pré e pós extração, respetivamente, e o índice i representa os ciclos de *loading*.

4.5. Testes de *Stripping*

As operações de *stripping* do líquido iônico permitem avaliar a eficiência de recuperação dos íons metálicos do seio do IL. Os ciclos de *stripping* consistem em manter em contato sob agitação iguais volumes de líquido iônico e de solução com o metal durante aproximadamente 15 minutos. A seguir, a fase aquosa é retirada e a fase de líquido iônico carregada com íons

metálicos entra em contato com a solução extratante. O extratante consiste numa solução com 1 M de hidróxido de sódio (NaOH). A eficiência de *stripping* (η_{strip}) é dada pela equação 4.3.

$$\eta_{strip,i}(\%) = \frac{C_{0(o),i} - C_{f(o),i}}{C_{0(o),i}} * 100, i \geq 1 \quad (4.3)$$

$$C_{0(o),i} = C_{0(w),i} - C_{f(w),i} \quad (4.4)$$

$$C_{f(o),i} = C_{0(o),i} - C_{e(w),i} \quad (4.5)$$

As variáveis $C_{0(o),i}$ e $C_{f(o),i}$ são as concentrações dos iões metálicos na fase de líquido iónico depois da extração e depois do *stripping* respetivamente, $C_{0(w),i}$ e $C_{f(w),i}$ as concentrações dos iões metálicos na fase aquosa antes e depois da extração respetivamente e $C_{e(w),i}$ corresponde à concentração dos iões metálicos na solução extratante. O índice i é referente ao ciclo de *stripping* em questão.

5. Apresentação e Discussão de Resultados

5.1. Seleção dos Líquidos Iônicos

A primeira etapa deste trabalho foi a seleção dos líquidos iônicos mais adequados para a extração de íons metálicos. As características desejadas neste tipo de reagente são imiscibilidade com a água, afinidade com compostos de Zn(II) e Cr(III), baixa viscosidade, baixo ponto de fusão e baixo custo de aquisição.

É importante que o líquido iônico tenha o ponto de fusão mais baixo possível, de maneira a garantir que se encontra no estado líquido à temperatura ambiente. Outro aspeto relevante é a baixa viscosidade pois facilita o manuseamento do IL durante o procedimento experimental.

A hidrofobicidade e a afinidade com compostos de Zn(II) e Cr(III) são as características mais críticas para a seleção do IL: O processo de extração líquido-líquido neste âmbito usa o conceito de transporte de íons metálicos entre duas fases imiscíveis ou parcialmente miscíveis, criando um coeficiente de distribuição único (Teng, Yusup, & Low, 2012). É fundamental que o IL seja hidrofóbico para haver uma delimitação clara entre as fases, sendo possível separá-las com maior facilidade após os testes de extração; por outro lado, a hidrofobicidade do IL previne as perdas deste para a fase aquosa. Quanto à afinidade com os compostos em análise, o transporte entre fases dos íons metálicos só é possível se houver a possibilidade de ligação entre estes e a fase de IL.

No capítulo 3 é feita uma extensiva análise às publicações científicas para se perceber qual ou quais são os líquidos iônicos hidrofóbicos mais adequados para a extração de Zn(II) e Cr(III). No caso do Zn(II), este pode ser extraído com recurso a várias classes de líquidos iônicos, como fosfónios, amónios e imidazólios, sem a utilização de agentes quelantes. A informação é mais restrita no caso do Cr(III). Os artigos disponíveis mencionam a remoção de Cr(III) com o auxílio de agentes quelantes ou em meio alcalino, recorrendo a líquidos iônicos baseados em amónio e imidazólio.

O líquido iônico que sobressai quando concluímos a análise é o Aliquat 336, de fórmula química [TOMA][Cl]. Este sal de amônio quaternário é hidrofóbico, o seu ponto de fusão é -20 °C e consegue extrair eficientemente íons de Zn(II) e Cr(III) sob certas condições. Está também disponível a um preço muito mais acessível que outras classes de líquidos iônicos. Relativamente às características desejadas para IL no âmbito deste trabalho apenas peca pela alta viscosidade (1500 cP). O problema da viscosidade pode ser resolvido pela dissolução do IL num solvente orgânico, como o hexano, menos viscoso (0.3 cP). No entanto, tendo em conta os argumentos dados ao longo desta dissertação para substituição de solventes orgânicos na extração de íons metálicos devido ao seu impacto na saúde humana e ambiental, esta hipótese não será considerada; o líquido iônico será usado puro em todas as experiências.

5.2. Seleção das Variáveis do Processo de Extração

Na literatura estão descritas múltiplas variáveis com influência na eficiência do processo de extração líquido-líquido de íons metálicos com recurso a líquidos iônicos. Neste trabalho, as variáveis selecionadas para análise foram a concentração inicial da solução aquosa com os metais em análise (C_0), o tempo de contato entre fases (t), o pH inicial da fase aquosa e a razão volumétrica entre as fases de IL e aquosa (O/A).

O pH é possivelmente o parâmetro mais importante para a extração de íons metálicos em solução aquosa, pois influencia a especiação dos íons metálicos em meio aquoso. O conhecimento do pH ótimo de extração, permite ter um melhor conhecimento sobre que tipo de espécie metálica é removida preferencialmente e inferir sobre o seu mecanismo de remoção.

A análise da concentração inicial da solução aquosa com os metais em análise possibilita a avaliação da gama de concentrações em que o IL é eficaz na extração dos íons metálicos. Wionczyk & Apostoluk (2004) e De Los Rios et al(2012) concluíram nos seus trabalhos que a eficiência tende a baixar ligeiramente com o aumento da C_0 , fenómeno que é justificado pelo aumento da força iónica do meio.

Um dos objetivos propostos para o trabalho era o estudo da quantidade de IL necessária para obter uma separação eficiente dos íons metálicos. O pretendido é que se consiga um bom nível de separação usando o mínimo de líquido iônico possível; para tal, analisou-se a razão volumétrica entre fases.

O tempo de contato entre fases é um parâmetro importante visto que é necessário avaliar o tempo para atingir o equilíbrio de extração. Geralmente, quanto maior o tempo de contato

entre fases, maior a probabilidade do IL extrair os íons metálicos da fase aquosa. No entanto, para minimizar o uso de recursos e obter um processo eficaz, é essencial otimizar este parâmetro.

5.3. Estudos de Extração de Cr(III)

Na presente secção são apresentados e discutidos os resultados dos testes de extração do Cr(III) com [TOMA][Cl]. O primeiro teste foi ao efeito de pH, com o objetivo de achar o pH ótimo para o processo de extração. A gama de pH testada foi entre 1 e 6, atendendo à solubilidade dos compostos de Cr(III) na água. A metodologia experimental é semelhante à descrita no capítulo 4.2 e a concentração da solução com os íons metálicos em análise é 100 mg/L.

A eficiência de extração dos íons de Cr(III) é praticamente nula em toda a gama de pH testada, sendo impossível identificar qualquer tipo de tendência ou pH ótimo. As baixas percentagens de remoção vão em conta com o trabalho de Nayl et al (2015), que reportou, para um sistema semelhante, eficiências de extração praticamente nulas até ao pH 11. A partir deste valor, sobe repentinamente até aos 99.8% de percentagem de remoção a pH 12. Isto coincide com a predominância do complexo aniónico $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ em soluções aquosas e a alta percentagem de remoção vem da afinidade do [TOMA][Cl] com complexos aniónicos. As soluções de Cr(III) preparadas apresentam um pH ligeiramente ácido (pH ~ 3), devido à hidrólise do complexo tetraédrico *hexa-aquachromium* $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ e consequente desprotonação, doando íons H^+ à fase aquosa. Na situação hipotética de se vir a desenvolver um projeto industrial de separação de íons metálicos a partir de efluentes contaminados com Cr(III) com recurso a líquidos iónicos, a quantidade de químicos para a correção de pH a adicionar aos efluentes de maneira que chegassem ao pH ótimo de extração deste sistema (pH = 12) seria imensa. Por este motivo, decidiu-se não fazer experiências de extração de íons de Cr(III) com recurso a [TOMA][Cl] em meio alcalino.

Wionczyk et al (2004) afirma que há a possibilidade de formar complexos aniónicos de Cr(III) na presença de íons Cl^- em excesso. Dada a afinidade de extração de complexos aniónicos pelo IL, é um sistema que se julgou interessante analisar. Foram testadas duas soluções com Cr(III) e Cl^- em excesso, na forma de HCl (0.5 M) ou NaCl (0.15 M). As concentrações foram escolhidas de forma arbitrária devido à escassa informação sobre as condições de formação dos complexos em questão. Identicamente às primeiras experiências de

extração, a percentagem de remoção dos iões metálicos foi praticamente nula. Os testes de extração do Cr(III) com recurso ao [TOMA][Cl] mostraram-se infrutíferos e por isso descontinuados no âmbito deste trabalho.

Numa última tentativa de extrair iões de Cr(III), recorreu-se ao IL [(C₆)₃C₁₄P][Bis] como agente de extração. A percentagem de remoção foi de 81%. Lanagan et al (2003) sugere que a natureza inerte dos compostos de Cr(III) está relacionada com as baixas constantes de velocidade de reação na substituição de ligantes na esfera de coordenação interna do Cr(H₂O)₆⁺³; esta condição pode ser contornada se o agente extratante (como parte integrante do IL ou agente quelante adicionado à fase aquosa) agir como um dador de eletrões à esfera de coordenação externa do complexo aquoso e formar um par iónico organofílico. Exemplos disto são os iões complexos de Cr(III) com Cyanex® 272; estes complexos têm relevância especial, porque a molécula do anião [Bis] é semelhante à do Cyanex® 272. Posto isto, a alta eficiência manifestada pode estar relacionada com a ligação dos iões complexos na forma de Cr(OH)_x(H₂O)_(6-x)^(3-x) (x = 0,1,2) à molécula bidentada de [Bis] (Lanagan & Ibana, 2003). Apesar dos bons resultados, este método foi descontinuado porque o IL em questão não estava disponível em quantidades suficientes.

5.4. Estudos de Extração do Zn(II)

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de extração de Zn(II). Em primeiro lugar foi testado o efeito do pH na extração de Zn(II). De seguida, foram otimizados o tempo de contato entre fases (t), concentração inicial da solução aquosa com o metal em análise (C₀) e razão volumétrica entre as fases de líquido iónico e aquosa (O/A) com recurso a um desenho de experiências baseado num *two-level full factorial design*. Após isto, foi determinada a quantidade de *loading* do IL, ao longo de 10 ciclos e um estudo de *stripping* dos metais pesados da fase do IL.

5.4.1. Efeito do pH

Como já referido no capítulo 5.2, a otimização do pH de extração é fundamental para um processo eficiente. A gama de pH testada foi entre 1 e 6. A escolha da gama de pH foi baseada nos trabalhos de Hernández-Fernández et al (2010), Nowak et al (2010) e McDonald & Lin (1973), que descrevem a extração completa de Zn(II) em condições ácidas. O objetivo

foi então testar os valores de pH nessa vizinhança (condições ácidas e neutras). A Figura 5.1 mostra a evolução da eficiência de extração de Zn(II) em função do pH.

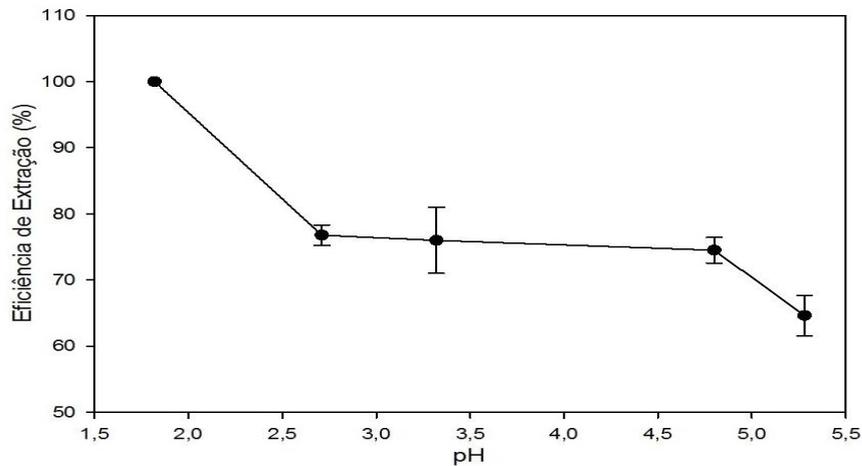


Figura 5.1 - Eficiência de extração de Zn(II) em função do pH ($V_{fases} = 2$ mL, $O/A = 1$, $C_0 = 100$ ppm, $t = 120$ min).

Ao analisar a Figura 5.1, podemos concluir que o [TOMA][Cl] é um bom extratante de Zn(II), atingindo 100% de percentagem de remoção a $pH = 1.82$, descendo para aproximadamente 65% a $pH = 5.28$.

Hernández-Fernández et al (2010) e Nowak et al (2010) provaram, nas suas publicações, que o Zn(II) é completamente removido de soluções aquosas a molaridades de HCl de 1 M e 0.58 M, respetivamente. Os resultados aqui obtidos estão em concordância com estes resultados; à medida que nos aproximamos de pH 1 a eficiência de extração tende para 100 %. Nestes trabalhos, o Zn(II) é removido na forma de $ZnCl_4^-$, complexo formado na presença de iões cloreto em excesso por troca aniônica.

No caso deste trabalho, a diferença é que foi usado o HNO_3 e em muito menor quantidade; para atingir o $pH = 1.82$ foram adicionados cerca de 4 mL de uma solução de HNO_3 de molaridade 0.5 M a 100 mL de solução de Zn(II) com a concentração de 100 mg/L, obtendo-se uma concentração de HNO_3 na solução final de aproximadamente 0.02 M. Assim, comprova-se que o Zn(II) pode ser removido na totalidade com uma quantidade muito menor de ácido do que a descrita por Nowak et al (2010) e Hernández-Fernández et al (2010); por outro lado, também se confirma que o Zn(II) pode ser removido na totalidade sem a presença de iões cloretos, prática comum em estudos de extração de Zn(II) com recurso a [TOMA][Cl].

Recorrendo ao *software* Visual MINTEQ, percebe-se que os complexos mais abundantes de Zn(II) na presença de NO_3^- em excesso, em meio aquoso, são o $Zn(NO_3)_2$ e $Zn(NO_3)^+$. Wassink et al (2000) também define no seu trabalho o $Zn(NO_3)_2$ como forma

dominante de Zn(II), nas condições referidas. Dado o conhecido potencial de extração de complexos aniônicos do [TOMA][Cl], pode-se concluir que é improvável que o Zn(II) seja extraído nas formas de $Zn(NO_3)^+$ e $Zn(NO_3)_2$. Surge então a necessidade de, num trabalho futuro, averiguar o tipo de ligações do Zn(II) ao IL de modo a inferir sobre o seu mecanismo de remoção.

No decorrer das experiências de extração, notou-se uma fraca delimitação das fases, promovida pela formação duma terceira fase, de cor esbranquiçada e aparência leitosa. Isto é causado pela separação da fase orgânica em duas fases de diferentes composições e densidades e dificultou a separação das fases no procedimento experimental. A adição de álcoois de cadeia longa (como 1-octanol ou 1-decanol) ao IL pode prevenir a formação desta terceira fase (Wionczyk & Apostoluk, Solvent Extraction of chromium(III) from alkaline media with quaternary ammonium compounds., 2004). Esta terceira-fase também se formou nos testes de extração de Cr(III).

Por fim, visto que a eficiência de extração máxima se verifica a $pH = 1.82$, os restantes testes de extração foram feitos a $pH < 2$.

5.4.2. Otimização do Processo de Extração de Zn(II)

As variáveis selecionadas para análise nesta fase foram o tempo de contato entre fases (t), concentração inicial da solução aquosa com o metal em análise (C_0) e razão volumétrica entre as fases de líquido iónico e aquosa (O/A). A otimização destes parâmetros foi feita segundo o procedimento descrito no capítulo 4.3. A Tabela 5.1 apresenta os valores do fator de resposta escolhido (eficiência de extração EE) para as experiências efetuadas.

Tabela 5.1 - Resultados do desenho de experiências.

Experiência	t (min)	O/A	C0 (ppm)	EE (%)
1	5	0.2	50	77.78
2	60	0.2	50	73.15
3	5	2	50	90.74
4	60	2	50	100
5	5	0.2	300	78.92
6	60	0.2	300	79.08
7	5	2	300	98.37
8	60	2	300	98.69

9	32.5	1.1	175	95.56
10	32.5	1.1	175	96.39

Para avaliar a influência destes fatores independentes na EE, recorreu-se à construção de um diagrama de Pareto (Figura 5.2). O diagrama foi gerado pelo *software* STATISTICA 7, a partir dos dados apresentados na Tabela 5.1.

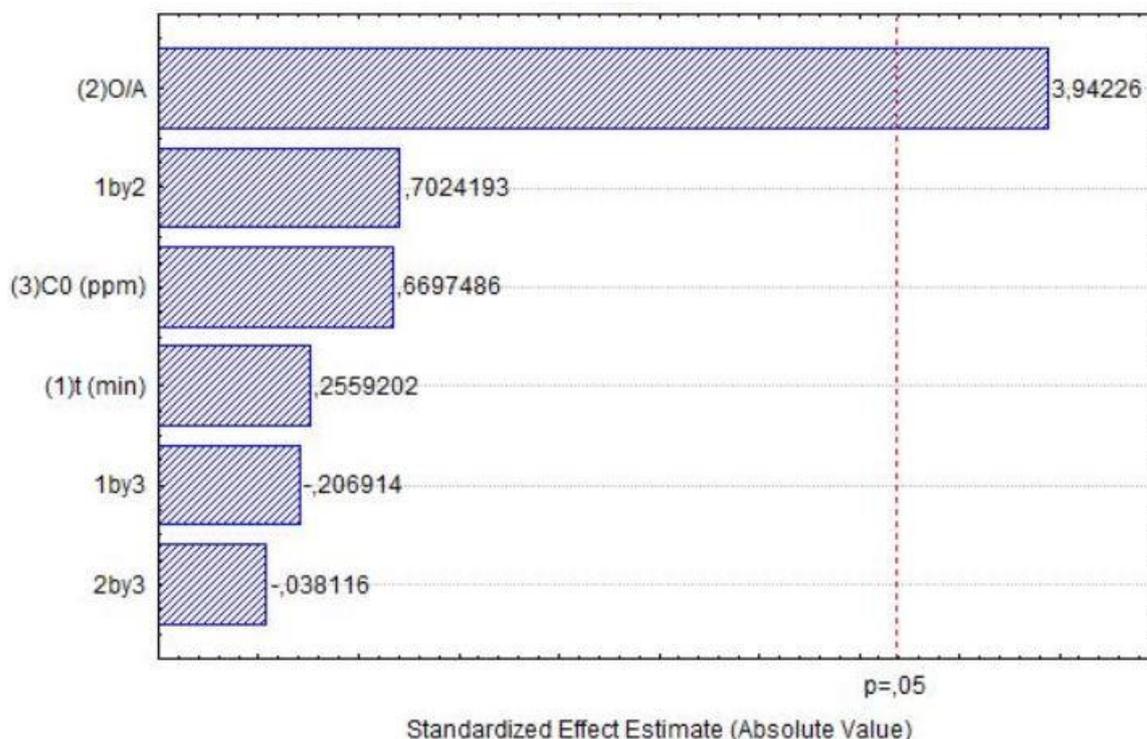


Figura 5.2 - Diagrama de Pareto obtido a partir do desenho de experiências.

A Figura 5.2 mostra que o tempo de agitação e a concentração inicial não têm uma influência significativa no fator de resposta. O estudo de McDonald & Lin (1975) reportou a remoção completa de íons de Zn(II) de soluções aquosas com recurso a [TOMA][Cl] em apenas 15 segundos de contato. De Los Ríos et al (2012) testou a variação da eficiência de remoção nesta gama de concentrações de Zn(II), sendo que a percentagem de remoção apresentou sempre valores semelhantes. Pode-se afirmar então que estes resultados estão de acordo com a literatura. Conclui-se também que as constantes de reação para a extração de Zn(II) são elevadas, podendo assim ser extraído em quantidades razoáveis num curto pouco tempo.

A Figura 5.2 também indica que o parâmetro com maior influência no fator de resposta é a razão volumétrica O/A. O O/A é diretamente proporcional à eficiência de extração. Independentemente do tipo de mecanismo, os íons metálicos ligam-se inevitavelmente à estrutura do IL; logo, como é de esperar, quanto maior a quantidade de IL, mais pontos de

ligação para os íons de Zn(II) e conseqüentemente maior eficiência de remoção. Outra razão está relacionada com solubilidade parcial do IL em água (12 g/L) e conseqüente perda de IL para a fase aquosa com o crescente volume de solução aquosa (Hussin, et al., 2014)

O *two level full factorial design* com a adição de duas réplicas no ponto central tem a vantagem de com um pequeno número de experiências, conseguir perceber a relação entre as variáveis independentes e o fator de resposta e a presença (ou não) de curvatura no modelo. No entanto este método não permite a modelação de curvatura, pois os modelos preditivos são lineares, o que pode não ajustar bem aos dados experimentais (NIST/SEMATECH, 2012). A análise de regressão foi feita com recurso ao *software* STATISTICA 7. O modelo preditivo de primeira ordem gerado está representado na Equação 5.1.

$$Y = 75.23541 - 0.02845A + 8.79547B + 0.01922C + 0.07097AB - 0.00015AC - 0.00085BC \quad (5.1)$$

Onde o Y é o fator de resposta (eficiência de extração), A, B e C representam o t, o O/A e o C₀, respetivamente. Na Figura 5.3 podemos examinar em maior detalhe o ajuste do modelo aos dados experimentais.

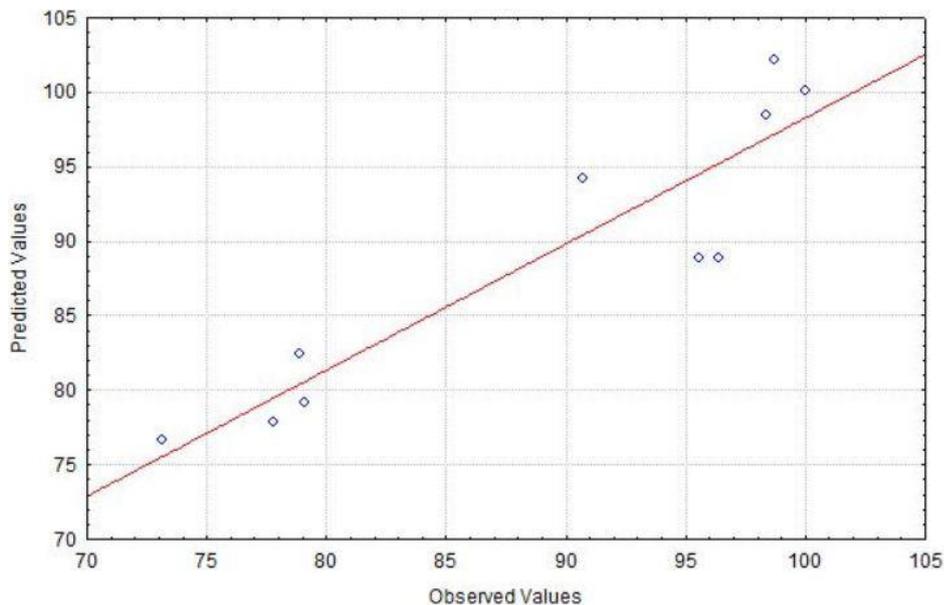


Figura 5.3 - Valores previstos em função dos valores observados para o fator de resposta.

O coeficiente de regressão do modelo (R^2) é 0.84689. Isto significa que 84.689 % do comportamento do fator de resposta é explicado pelas variáveis independentes escolhidas para o modelo. Ao analisar o gráfico, podemos ver que os pontos estão distribuídos uniformemente ao longo da linha do modelo. Para além disso, a localização dos pontos centrais não dá indicação

da presença de curvatura acentuada. Por esta análise, aliada ao valor de R^2 , conclui-se que o modelo se ajusta satisfatoriamente aos dados observados. O efeito simultâneo das variáveis independentes é evidenciado nas Figuras 5.4. Estes gráficos são feitos com recurso à *Surface Response Methodology*. A *Surface Response Methodology* é uma combinação de técnicas estatísticas e matemáticas, baseadas no ajuste de uma equação polinomial a um *set* de dados experimentais. O objetivo da sua utilização é a otimização dos níveis das variáveis independentes para obter a melhor *performance* possível do sistema (Bezerra, Santelli, Oliveira, Villar, & Escaleira, 2008).

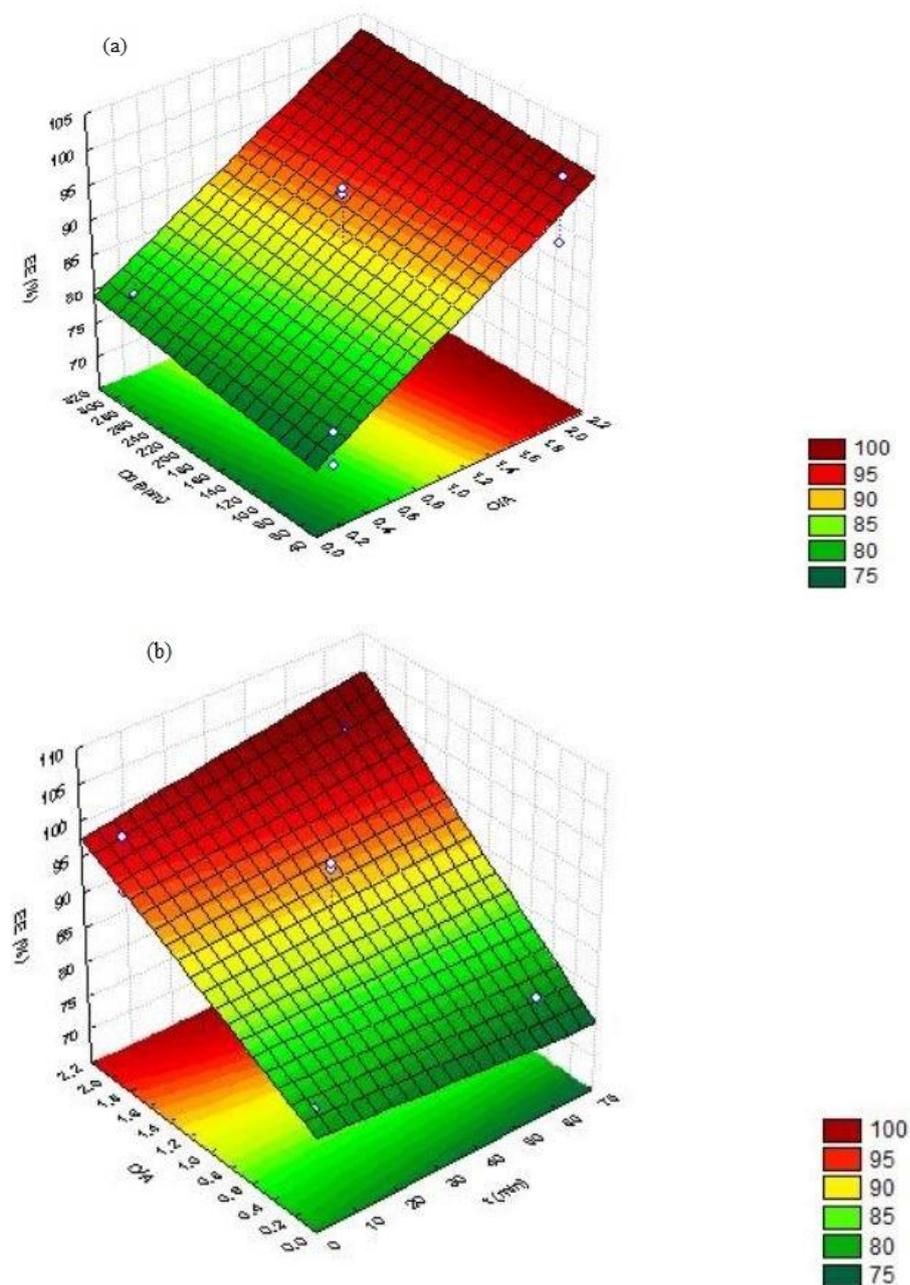


Figura 5.4 - Influência das variáveis independentes na eficiência de extração segundo a surface response methodology. (a) Co e O/A , (b) O/A e t .

A Figura 5.4 dá-nos uma melhor perspetiva para as condições ótimas de extração: Na Figura 5.4 (a) a remoção total é conseguida no nível superior de O/A, em toda a gama de C_0 testada. Isto indica que no nível máximo de O/A, o líquido iónico tem capacidade de extrair mais do que a concentração estipulada pelo nível máximo de C_0 , sendo então necessários testes de extração a níveis de C_0 mais altos, de modo averiguar a concentração a partir da qual a força iónica do meio tem influência negativa na extração.

Na Figura 5.4 (b) a remoção total é conseguida nos níveis superiores de O/A e t. No entanto, a valores de t inferiores, a eficiência de remoção é igual ou superior a 95%, assinalando mais uma vez que este parâmetro tem pouca influência na EE, nos níveis testados. Um estudo cinético, feito em períodos de tempo inferiores ao nível mínimo de t (5 minutos), seria útil para se averiguar o tempo mínimo para se atingir eficiências de remoção acima de um *threshold* de 95%.

Em suma, nos níveis testados das variáveis, o ótimo é dado a valores de $O/A = 2$, $C_0 = 50$ mg/L e $t = 60$ minutos. No entanto, descobriu-se que os parâmetros C_0 e t têm pouca influência na EE. É recomendado que, para otimizar estes dois parâmetros, se proponha outro desenho de experiências baseado num *two level full factorial design* com os níveis de t entre 1 e 5 minutos e C_0 entre 100 e 2000 mg/L.

5.4.3. Determinação da Capacidade de *Loading* do Líquido Iónico

A capacidade de *loading* do IL é a quantidade máxima de iões metálicos que este consegue reter na sua estrutura. Para testar as conclusões obtidas no capítulo 5.4.2, o tempo de extração foi reduzido para 15 minutos, a concentração inicial das soluções com os iões metálicos aumentada para 1000 ppm; o pH usado foi inferior a 2 e a O/A mantida em 1. Os estudos foram feitos segundo a metodologia descrita no capítulo 4.4. A Figura 5.5 representa a relação entre a eficiência de extração (a) e a concentração de iões metálicos no seio do líquido iónico (b) em função do número de ciclos de *loading*.

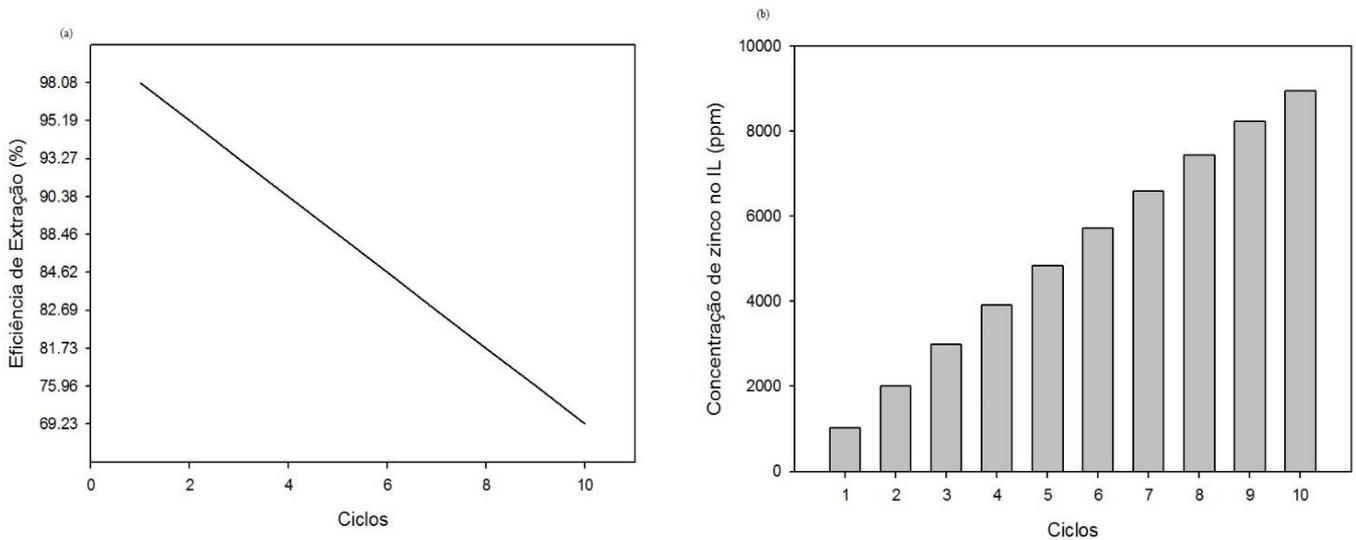


Figura 5.5 - Variação da eficiência de extração (a) e da concentração de Zn(II) no líquido iônico em função do número de ciclos de loading.

Pela interpretação da Figura 5.5, percebe-se que a eficiência de extração é inversamente proporcional à concentração de Zn(II) no IL, como era de esperar. Outra conclusão é que as duas variáveis têm uma relação linear com os ciclos de extração. Após 10 ciclos de extração, a concentração de Zn(II) no IL chega aos 8940 mg/L e a uma eficiência de extração de 69.23 %.

Pode-se concluir que o IL demonstra uma boa capacidade de *loading* e há a possibilidade de reter ainda mais íons de Zn(II), visto que após 10 ciclos de extração ainda apresenta uma percentagem de remoção decente. As capacidades de *loading* máximas de Zn(II) pelo [TOMA][Cl] descritas na literatura estão entre 6 e 20 g/L (Wassink, Dreisinger, & Howard, 2000); pode-se afirmar que estes resultados estão de acordo com a literatura. Por outro lado, comprova-se que o IL é capaz de remover quase na totalidade o Zn(II) à concentração inicial de 1000 mg/L e com 15 minutos de agitação; reforçando assim as conclusões do capítulo 5.4.2.

5.4.4. Estudo de *Stripping*

O foco deste trabalho é a remoção de íons metálicos de soluções aquosas com recursos a IL. Torna-se assim interessante a recuperação destes mesmos íons, de maneira poderem ser re-inseridos na indústria. O *stripping* é a operação de recuperação dos íons metálicos com recurso a uma solução aquosa com um agente de *stripping*. O objetivo é a formação de compostos com os íons de Zn(II) mais hidrofílicos de maneira a promover o seu transporte do IL para a solução aquosa. Alguns dos compostos com potencial para experiências de *stripping* de íons de Zn(II) são o H₂SO₄, NH₄OH, EDTA e NaOH (Wassink, Dreisinger, & Howard, 2000) (McDonald &

Lin, 1975) (Nowak, Regel-Rosocka, Marszakowska, & Wiseniewski, 2010). O agente de *stripping* escolhido foi o NaOH, à molaridade de 1 M, por ser um produto químico comum, com disponibilidade imediata e com alta eficiência de *stripping* de Zn(II) (96.91 %) (McDonald & Lin, 1975).

Os testes de *stripping* foram feitos de acordo com a metodologia descrita no capítulo 4.5. As condições de extração são semelhantes às do estudo de *loading*. A Figura 5.6 apresenta os resultados obtidos nestes testes.

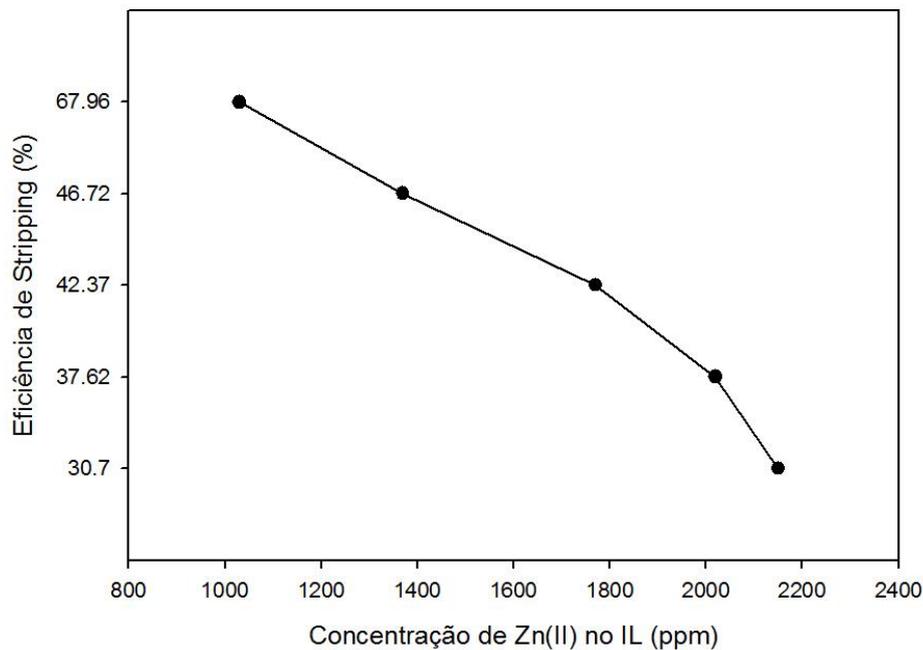


Figura 5.6 - Eficiência de stripping em função da concentração de Zn(II) no IL.

Os pontos no gráfico representam as concentrações de Zn(II) no IL, no início de cada ciclo (5 ciclos). Segundo o gráfico, percebe-se que a eficiência de *stripping* diminui com o aumento da concentração de Zn(II) no IL, sendo que a eficiência de *stripping* máxima foi de 67.96 %. Esta eficiência de *stripping* fica algo aquém da descrita por McDonald & Lin (1975) (96.91%), mas é, ainda assim, uma percentagem decente. A quantidade de Zn(II) presente na solução extratante varia entre 640 e 760 mg/L. Apesar de não corresponder aos valores na literatura, a eficiência de *stripping* é ainda assim bastante satisfatória. Assumindo que a solução de 1 M de NaOH extrai Zn(II) nesta gama de valores, um procedimento de extração em dois passos garante a remoção de 100% de uma fase de IL carregada com cerca de 1000 ppm de Zn(II).

Conclui-se então que o NaOH é um bom agente de *stripping* para o Zn(II). No entanto, é necessário um estudo mais aprofundado para otimizar a operação de *stripping*, testando parâmetros como a concentração de NaOH, tempo de contato, entre outros.

Nos testes de *stripping*, fez-se uma descoberta adicional. Wionczyk et al (2004) obteve no seu estudo o IL [TOMA][OH] através do contato prolongado do IL [TOMA][Cl] com uma solução aquosa de 1 M de NaOH, de maneira semelhante ao procedimento experimental de *stripping*. Após o primeiro ciclo, a espécie que prevalece é o [TOMA][OH], hipótese reforçada pela mudança de cor do IL (Figura 5.7). O [TOMA][OH] removeu 100 % do Zn(II) no segundo e terceiro ciclos, descendo para 85 % no quinto ciclo; pode-se afirmar então que o [TOMA][OH] é um excelente agente extratante para o Zn(II).

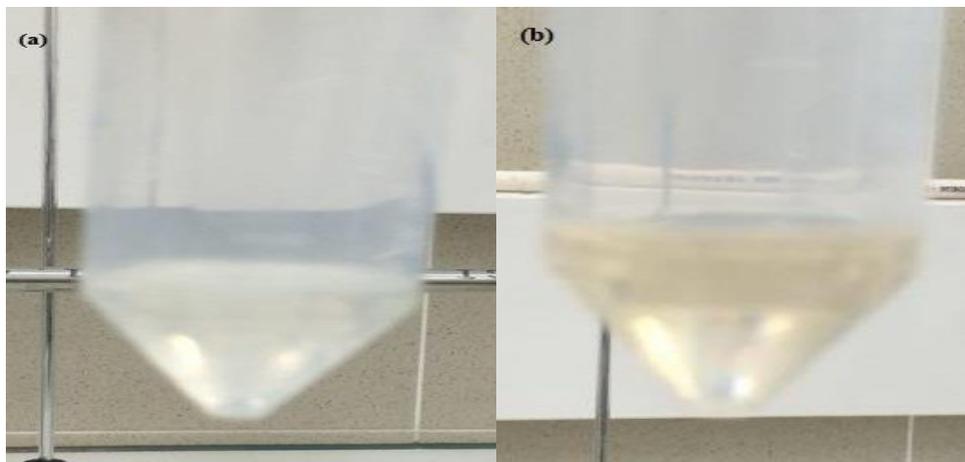


Figura 5.7 - Comparação entre o líquido iônico (a) Antes do contato com NaOH (b) Após o contato com NaOH.

6. Conclusões e Trabalhos Futuros

A extração líquido-líquido de íons metálicos em soluções aquosas com recurso a líquidos iónicos é uma técnica que tem sido aplicada com muito sucesso à escala laboratorial, apresentando normalmente percentagens de remoção da ordem dos 90%. As características únicas desta classe de solventes, especialmente a sua volatilidade praticamente inexistente, tornam-nos em alternativas muito interessantes no âmbito do tratamento de efluentes contaminados com metais pesados. No entanto, a sua condição de “*green solvents*” é disputada pela comunidade científica. Serão necessários estudos mais aprofundados para avaliar a perigosidade dos líquidos iónicos para a saúde humana e ambiental.

Na presente dissertação abordou-se a extração de íons Cr(III) e Zn(II) em solução aquosa recorrendo ao líquido iónico [TOMA][Cl]. Foi testado o efeito do pH, a concentração inicial dos íons metálicos em solução (C_0), tempo de contato entre as fases de líquido iónico e aquosa (t) e a razão volumétrica entre as fases (O/A) na eficiência de extração (EE), sendo que o efeito das três últimas foi testado com recurso a um desenho de experiências, baseado no *two level full factorial design*. Por fim, foram feitos estudos para a determinação da capacidade de *loading* do líquido iónico e testes de *stripping* do líquido iónico carregado com íons metálicos.

O estudo da extração do Cr(III) mostrou-se improdutivo, comprovando a inabilidade do [TOMA][Cl] de remover este metal em condições ácidas e em excesso de cloretos. O líquido iónico [(C₆)₃C₁₄][Bis], de nome comercial CYPHOS® IL 104, demonstrou uma boa percentagem de remoção. O anião [Bis] é responsável por este grau de remoção, pela sua capacidade de formação de pares iónicos estáveis com os íons de Cr(III). Os estudos de extração do Cr(III) foram descontinuados devido aos maus resultados e à escassez do CYPHOS® IL 104.

O estudo de extração do Zn(II) teve resultados excelentes, atingindo a remoção total a pH abaixo de 2. Os resultados do desenho de experiências mostraram que a variável O/A tem a influência mais significativa na EE. Deve-se ao facto de quanto maior a quantidade de líquido iónico, mais pontos de ligação para os íons de Zn(II) e conseqüentemente maior eficiência de

remoção. O modelo preditivo gerado correlaciona satisfatoriamente com os dados experimentais.

As condições ótimas de extração foram obtidas por meio da análise dos gráficos gerados por *Response Surface Methodology*. A maior EE (100%) foi conseguida com as seguintes condições: $O/A = 2$; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$; $t = 60 \text{ min}$.

Quanto à determinação da capacidade de *loading* do líquido iônico com Zn(II), observou-se que o [TOMA][Cl] é capaz de reter (pelo menos) 9 g/L destes íons metálicos na sua estrutura, ao longo de 10 ciclos de extração.

O *stripping* do líquido iônico carregado com íons de Zn(II) foi realizado com recurso a uma solução de 1 M de NaOH. A eficiência de *stripping* é inversamente proporcional ao *loading* do IL, visto que o agente extratante retira uma quantidade limitada de íons de Zn(II) na gama entre 640 e 760 mg/L. A eficiência de *stripping* máxima conseguida foi de 67.96%, algo longe da descrita na literatura (96.91 %); não obstante, é uma percentagem satisfatória. Durante as experiências de extração, formou-se o IL [TOMA][OH] pelo contato com o NaOH. Este IL provou ser um extratante excelente para o Zn(II), atingindo a remoção completa deste metal nas soluções aquosas testadas.

Conclui-se então que o [TOMA][Cl] é um excelente extratante de Zn(II), conseguindo eficiências de extração muito altas, com curto tempo de contato. É capaz de extrair este metal de soluções aquosas de concentração moderada e manter na sua estrutura quantidades interessantes. No caso do Cr(III), a história é diferente: os complexos em meio aquoso deste metal não aparentam ter qualquer afinidade com este IL, nas condições testadas.

Para trabalho futuro são deixadas então algumas propostas:

- Explorar a extração de Cr(III) com recurso ao IL CYPHOS® IL 104;
- Investigar mais a fundo a formação de complexos aniônicos de Cr(III) à base de cloro ou tiocianato, e a sua extração com recurso ao IL [TOMA][Cl];
- Planear um novo desenho de experiências baseado no *two level full factorial design*, com os níveis de t entre 1 e 5 minutos e os níveis de C_0 entre 100 e 2000 mg/L para averiguar melhor as condições ótimas de extração;
- Planear um novo desenho de experiências baseado em *designs* de ordem superior, como *three level full factorial* ou *Box-Behnken*. Este permitem gerar modelos de quadráticos,

que podem ajustar-se melhor aos dados experimentais, apesar de ser necessário um maior número de experiências;

- Prosseguir com os ciclos de *loading*, de maneira a determinar o número de ciclos máximos e conseqüentemente a capacidade máxima de *loading* do IL;

- Explorar a utilização de outros agentes de *stripping*, como o NH_4OH , HCl , H_2SO_4 , entre outros.

7. Bibliografia

- Adam, J., & Pribil, R. (1974). Extraction of Chromium-DCTA Complex with Trioctylmethylammonium Chloride (Aliquat 336*). *Talanta*, 1208-1210.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2000). *Toxicological Profile for Chromium*.
- AMEC Environment & Infrastructure UK Limited. (2014). *Contribution of industry to pollutant emissions to air and water*. Londres: AMEC Environment & Infrastructure UK Limited .
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 361-377.
- Beverkog, B., & Puigdomenech, I. (1997). Revised Pourbaix Diagrams for Zinc at 25-300°C. *Corrosion Science*, 107-114.
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escalera, L. A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 965-977.
- De Los Ríos, A. P., Hernández-Fernández, F. J., Alguacil, F. J., Lozano, L. J., Ginestá, A., García-Díaz, I., . . . Godínez, C. (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*, 150-157.
- Dietz, M. L., Dzielawa, J. A., Laszak, I., Young, B. A., & Jensen, M. P. (2003). Influence of Solvent Structural Variations on the Mechanism of Facilitated Ion Transfer into Room-Temperature Ionic Liquids. *Green Chemistry*, 682-685.
- Eastmond, D. A., MacGregor, J. T., & Slesinski, R. S. (2008). Trivalent Chromium: Assessing the Genotoxic Risk of an Essential Trace Element and Widely Used Human and Animal Nutritional Supplement. *Critical Reviews in Toxicology*, 173-190.
- Egorov, V. M., Djigailo, D. J., Momotenko, D. S., Chernyshov, D. V., Torocheshnikova, I. I., Smirnova, S. V., & Pletnev, I. V. (2010). Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions. *Talanta*, 1177-1182.
- Endres, F., & Abedin, S. Z. (2006). Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2101 - 2116.
- European Environment Agency. (2012). *European Union emission inventory report 1990-2010 under the UNECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (LRTAP)*. European Environment Agency.
- Fischer, L., Falta, T., Koellensperger, G., Stojanovic, A., Kogelnig, D., Galanski, M., . . . Hann, S. (2011). Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water. *Water Research*, 4601-4614.
- Flieger, J., Grushka, E. B., & Czajkowska-Zelazko, A. (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*, 113-119.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 407-418.
- Gakwisiri, C., Raut, N., Al-Saadi, A., Al-Aisri, S., & Al-Ajmi, A. (2012). A Critical Review of Removal of Zinc from Wastewater. *Proceedings of the World Congress on Engineering* (pp. 627-630). London: Newswood Limited.
- Han, D., & Row, K. H. (2010). Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology. *Molecules*, 2405-2426.
- Harris, D. C. (2007). *Quantitative Chemical Analysis*. China Lake, California: W.H. Freeman and Company .
- Hernández, L., Hernández, L. E., Legorreta, F., & Avila-Rodriguez, M. (2012). Study of extraction of Zn (II) from ammoniacal media with ionic liquids. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 45, conference 1*. Mérida, Mexico: IOP Publishing Ltd.
- Hernandez-Fernandez, F. J., Perez de los Rios, A., Ginesta Anzola, A., Sanchez Segado, S., Lozano Blanco, L. J., Moreno Sánchez, J. I., & Godínez Seoane, C. (2010). Use of ionic liquids as green solvents for extraction of Zn²⁺, Cd²⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ from aqueous solutions. *Chemical Engineering Transactions*, 631-636.
- Hussin, N. H., Yusoff, I., Alias, Y., Mohamad, S., Rahim, N. Y., & Ashraf, M. A. (2014). Ionic liquid as a medium to remove iron and other metal ions: a case study of the North Kelantan Aquifer, Malaysia. *Environmental Earth Sciences*, 2105-2113.
- International Zinc Association. (2015). *Zinc Environmental Profile - 2015 Update*.
- Irving, H. N., & Al-Jarrah, R. H. (1973). The Extraction of the Chromium(III)-EDTA Complex by Solutions of Aliquat 336 in Various Organic Solvents. *Analytica Chimica Acta*, 79-84.
- Kalidhasan, S., Sricharan, S., Ganesh, M., & Rajesh, N. (2010). Liquid-Liquid Extraction of Chromium(VI) with Tricaprylmethylammonium Chloride Using Isoamylalcohol as the Diluent and Its Application to Industrial Effluents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 5627-5633.
- Kogelnig, D., Stojanovic, A., Jirsa, F., Korner, W., Krachler, R., & Keppler, B. K. (2010). Transport and separation of iron(III) from nickel(II) with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride. *Separation and Purification Technology*, 56-60.
- Kumral, E. (2007). *Speciation of Chromium in Waters Via Sol-Gel Preconcentration Prior to Atomic Spectrometric Determination*. Tese de Mestrado em Química, Izmir Institute of Technology, School of Engineering and Sciences, Izmir.
- Lanagan, M. D., & Ibane, D. C. (2003). The solvent extraction and stripping of chromium with Cyanex 272. *Minerals Engineering*, 237-245.
- Marques, C. T. (2004). *Potencialidades e limitações da aplicação simultânea de aromas e de pigmentos sensíveis ao calor e à luz em artigos de moda praia*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho.

- McDonald, C. W., & Lin, T. (1975). Solvent Extraction Studies of Zinc and Cadmium with Aliquat 336-S in Aqueous Chloride Solutions. *Separation Science and Technology*, 499-505.
- Milacic, R., & Stupar, J. (1994). Simultaneous determination of chromium(III) complexes and chromium(VI) by fast protein anion-exchange liquid chromatography–atomic absorption spectrometry. *Analyst*, 627-632.
- Mukherjee, K., Saha, R., Ghosh, A., & Saha, B. (2013). Chromium Removal Technologies. *Research on Chemical Intermediates*, 2267-2286.
- Nayl, A. A., & Aly, H. F. (2015). Solvent Extraction of V(V) and Cr(III) from acidic leach liquors of ilmenite using Aliquat 336. *Transactions of Nonferrous Metals Society in China*, 4183-4191.
- NIST/SEMATECH. (2012). *e-Handbook of Statistical Methods*.
- Nowak, L., Regel-Rosocka, M., Marszakowska, B., & Wisniewski, M. (2010). Removal of Zn(II) from chloride acidic solutions with hydrophobic quaternary salts. *Polish Journal of Chemical Technology*, 24-28.
- Parmentier, D., Hoogerstraete, T. V., Metz, S. J., Binnemans, K., & Kroon, M. C. (2015). Selective Extraction of Metals from Chloride Solutions with the Tetraoctylphosphonium Oleate Ionic Liquid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 5149-5158.
- Quintelas, C. (2007). *Implementação e desenvolvimento de sistemas de bio sorção para fixação de metais pesados*. Tese de Doutorado em Engenharia Química e Biológica, Universidade do Minho, Escola de Engenharia.
- Rai, D., Eary, L. E., & Zachara, J. M. (1989). Environmental Chemistry of Chromium. *The Science of the Total Environment*, 15-23.
- Rajendran, A. (2010). Applicability of an ionic liquid in the removal of chromium from tannery effluents: A green chemical approach. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 100-103.
- Regel-Rosocka, M. (2009). Extractive removal of zinc(II) from chloride liquors with phosphonium ionic liquids/toluene mixtures as novel extractants. *Separation and Purification Technology*, 19-24.
- Regel-Rosocka, M., & Materna, K. (2014). Ionic Liquids for the Separation of Metal Ions and Organic Compounds from Aqueous Solutions. Em A. De Los Rios, & F. J. Hernández Fernández, *Ionic Liquids in Separation Technology* (pp. 153-188). Elsevier.
- Regel-Rosocka, M., & Wisniewski, M. (2011). Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions. Em S. T. Handy, *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology* (pp. 375-398). Rijeka: InTech.
- Rieuwerts, J. (2015). *The Elements of Environmental Pollution*. New York: Routledge.
- Sharma, S. K. (2015). *Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Silva, C. S., & Pedrozo, M. M. (2001). Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. Em C. S. Silva, & M. M. Pedrozo, *Cadernos de Referência Ambiental v. 5*.
- Teng, T. T., Yusup, Y., & Low, L. W. (2012). Heavy Metal Ion Extraction Using Organic Solvents: An Application of the Equilibrium Slope Method. Em A. Innocenti, *Stoichiometry and Research - The Importance of Quantity in Biomedicine*. Rijeka, Croatia: InTech.

- Thornton, I. (1995). *Metals in the Global Environment: Facts and Misconceptions*. Ottawa: International Council on Metals and the Environment.
- United Nations Environment Programme. (2010). *Metal Stocks in Society: Scientific Synthesis*. International Panel for Sustainable Resource Management, Working Group on the Global Metal Flows.
- United States Geological Survey. (2016). *Mineral Commodity Summaries*.
- United States Geological Survey. (2016). *U.S. Geological Survey, Mineral Commodities Summary*.
- Vanloon, G., & Duffy, S. (2011). *Environmental Chemistry: A Global Perspective*. Oxford University Press.
- Vidal, S. T., Neiva Correia, M. J., Marques, M. M., Ismael, M. R., & Angelino Reis, M. T. (2005). Studies on the Use of Ionic Liquids as Potential Extractants of Phenolic Compounds and Metal Ions. *Separation Science and Technology*, 2155-2169.
- Wassink, B., Dreisinger, D., & Howard, J. (2000). Solvent extraction separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt using Aliquat 336, a strong base anion exchanger in the chloride and thiocyanate forms. *Hydrometallurgy*, 235-252.
- Wei, G., Yang, Z., & Chen, C. (2003). Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions. *Analytica Chimica Acta*, 183-192.
- Wilkes, J. S., & Zaworotko, M. J. (1992). Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 965-967.
- Wionczyk, B., & Apostoluk, W. (2004). Solvent Extraction of chromium(III) from alkaline media with quaternary ammonium compounds. *Hydrometallurgy*, 185-193.
- Wionczyk, B., Apostoluk, W., & Charewicz, W. A. (2006). Solvent Extraction of Chromium (III) from spent tanning liquors with Aliquat 336. *Hydrometallurgy*, 83-92.
- World Health Organization. (2001). *Environmental Health Criteria for Zinc*. World Health Organization.
- Ying, L. Y., Jiang, H. L., Zhou, S. C., & Zhou, Y. (2011). Ionic liquid as a complexation and extraction medium combined with high-performance liquid chromatography in the evaluation of chromium(VI) and chromium(III) speciation in wastewater samples. *Microchemical Journal*, 200-203.
- Zuo, Y., Liu, Y., Chen, J., & Ji, D. Q. (2008). The Separation of Cerium(IV) from Nitric Acid Solution Containing Thorium(IV) and Lanthanides(III) Using Pure [C8mim]PF₆ as Extracting Phase. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2349-2355.