



UNIVERSIDADE D
COIMBRA



Carmina Fernandes Rodrigues

**EXTRAÇÃO DE ZN(II) E CR(III) DE
SOLUÇÕES AQUOSAS ATRAVÉS DE
CLORETO DE
TRIOCTILMETILAMÓNIO**

**Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química,
orientada pelo Professor Doutor Abel Gomes Martins Ferreira e
pela Professora Doutora Margarida João de Quina
e apresentada ao Departamento de Engenharia Química
da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra**

Setembro de 2018

Departamento de Engenharia Química
da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Extração de Zn(II) e Cr(III) de soluções aquosas através de cloreto de trioctilmetilamónio

Carmina Fernandes Rodrigues

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química,
orientada pelo Professor Doutor Abel Gomes Martins Ferreira e
pela Professora Doutora Margarida João de Quina
e apresentada ao Departamento de Engenharia Química
da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Coimbra

Setembro 2018



UNIVERSIDADE D
COIMBRA



*“The difference between a successful person and others is not lack of strength,
not a lack of knowledge, but rather a lack of will.”
- Vince Lombardi*

AGRADECIMENTOS

A realização deste projeto não teria sido possível sem a contribuição de algumas pessoas.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus orientadores, ao professor doutor Abel Ferreira e à professora doutora Margarida Quina, o meu profundo agradecimento por todo o apoio, paciência, disponibilidade e orientação que demonstraram em todos os momentos desta dissertação.

À Carolina Pinheiro agradeço por toda a sua simpatia, disponibilidade, aconselhamento e ajuda neste projeto.

Quero agradecer a todos os colegas que partilharam comigo o laboratório, pelo espírito de equipa, amizade e bom ambiente, por toda a ajuda e incentivo demonstrados. Agradeço assim à Andreia Santos, Carolina Silva, Filipa Ferreira e Maria de Fátima Ribeiro. Também agradeço à Cristina Silvério, Leonor Teixeira, Maria Beatriz Banaco, Jéssica Ferreira, Carolina Curado, Telmo Rodrigues, Sérgio Lopes e Alessandro Almeida pela amizade.

Agradeço também à Daniela Almeida por toda a força e carinho demonstrado.

À Melani Reis agradeço pelo carinho, apoio incondicional, por demonstrar que realmente a amizade deve ser valorizada.

E por fim, e não menos importante, quero agradecer aos meus pais, irmão e avó, pela paciência, coragem, incentivo e todo o apoio e pela possibilidade de alcançar mais uma etapa importante na minha vida, sem eles nada seria possível.

A todos, o meu sincero obrigada!

RESUMO

A extração de metais pesados é, tradicionalmente, realizada utilizando solventes convencionais que apresentam algumas desvantagens entre as quais toxicidade, volatilidade e inflamabilidade. Como alternativa, neste trabalho pretende-se estudar a utilização de líquidos iônicos (ILs) como solventes alternativos.

Neste trabalho, o objetivo é estudar a extração de Zn(II) e Cr(III) de soluções aquosas com recurso a cloreto de trioctilmetilamónio, [TOMA][Cl]. Para alcançar o objetivo, foi determinada a eficiência de extração (EE) e em particular a sua dependência do pH e da concentração inicial dos iões metálicos. Também a cinética de extração, a capacidade de *loading* do líquido iónico, e a influência de grupos funcionais presentes no IL ao longo do mecanismo de *loading* foram aspetos considerados neste estudo.

A extração de Zn(II) com recurso a [TOMA][Cl] pode atingir eficiências de extração acima de 85%, para diferentes concentrações iniciais de metal tanto para o sal metálico de nitratos como de cloretos. Em alguns ensaios foram obtidos valores próximos de 100%. Verificou-se que o pH ótimo de extração é inferior a 2 e que nestas condições o tempo de contacto para atingir o equilíbrio entre as fases com uma concentração inicial de 1000 mg·L⁻¹ do sal metálico Zn(NO₃)₂·6H₂O, foi de 30 min.

A determinação da capacidade de *loading* do [TOMA][Cl] para iões zinco divalente foi de 13543,1 mg·L⁻¹ para uma concentração inicial de 1000 mg·L⁻¹ e 25 °C. As eficiências de extração do 1º e 25º ciclos foram de 95,4 e 19,3%, respetivamente. A 50 °C, a capacidade de *loading* máxima foi de 7971,7 mg·L⁻¹ ao fim de 12 ciclos. As eficiências de extração no 1º e no 12º ciclos foram de 96,9 e 28,6%.

De acordo com a espectrometria FTIR foi possível identificar os grupos funcionais do [TOMA][Cl] que interacionam com as espécies da fase aquosa, e desta forma foram selecionados da literatura mecanismos de equilíbrio que melhor explicam o comportamento observado.

No estudo da extração de Cr(III) com recurso a [TOMA][Cl] as eficiências de extração foram praticamente nulas na gama de pH testada.

No estudo da extração da mistura dos iões Zn(II) e Cr(III) com recurso a [TOMA][Cl] a eficiência de extração do Zn(II) foi próxima de 100% e a do Cr(III) próxima de zero, em toda a gama de pH estudada (1,5 a 5,5). Estes resultados mostram que o [TOMA][Cl] tem elevada seletividade para o Zn(II) face ao Cr(III), podendo ser usado para separar

estes metais de uma corrente aquosa. Este resultado é importante dado que na literatura não foi reportado nenhum estudo semelhante.

Palavra-chave: Extração líquido-líquido; Zn(II); Cr(III); líquidos iônicos; [TOMA][Cl].

ABSTRACT

The extraction of heavy metal is, traditionally, realized using conventional solvents that show some disadvantages including toxicity, volatility and inflammability. As an alternative, this work intends to study the use of ionic liquids (ILs) as alternative solvents.

In this work the objective is to study the extraction of Zn(II) and Cr(III) from aqueous solutions resorting to an ionic liquid, the trioctylmethylammonium chloride [TOMA][Cl]. To achieve the objective, it was determined the extraction efficiency (EE) and in particular its dependence of the pH and the initial concentration of the metallic ions. Also the extraction kinetics, the loading capacity of the ionic liquid, and the influence of functional groups present in the IL along the loading mechanism were aspects considered in this study.

The extraction of Zn(II) resorting to [TOMA][Cl] can achieve extraction efficiencies above 85%, for different initial concentrations of both metal and metallic salt of nitrates and of chlorides. In some experiments were obtained values close to 100%. It is verified that the optimal pH of extraction is below 2 and that in these conditions and the contact time can reach a balance between the phases with an initial concentration of 1000 mg L⁻¹ of the metallic salt Zn(NO₃)₂·6H₂O, was 30 minutes.

The determination of the loading capacity of [TOMA][Cl] to zinc ions divalent was 13543,1 mg·L⁻¹ for an initial concentration of 1000 mg L⁻¹ and 25°C. The extraction efficiencies of the first and the twenty-fifth cycles were 95,4% and 19,3% respectively. At 50°C the maximum loading capacity was 7971,7 mg·L⁻¹ to the end of 12 cycles. The extraction efficiencies in the first and twelfth cycles were 96,9 and 28,6%.

According to the spectrometry FTIR it was possible to identify the functional groups of [TOMA][Cl] that interact with the species from the aqueous phase, and in this way were selected balance mechanisms from the literature that better explain the observed behavior. In the study of the extraction of Cr(III) resorting to [TOMA][Cl] the extraction efficiencies were virtually null in the tested pH range.

In the study of extraction of the ion mixture Zn(II) e Cr(III) resorting to [TOMA][Cl] the extraction efficiency of the Zn(II) was about 100% and the Cr(III) was close to null, in all the pH range studied (1,5 to 5,5). These results show that the [TOMA][Cl] has high selectivity to the Zn(II) compared to Cr(III) that can be used to separate these metals from

na aqueous stream. This result is importante given that in the literature no similar study was enunciated.

Key-words: Liquid-liquid extraction; Zn(II); Cr(III); ionic liquids; [TOMA][Cl].

ÍNDICE

Resumo	iii
Abstract.....	v
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Lista de acrónimos.....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Âmbito e motivação.....	1
1.2. Objetivos do trabalho.....	3
1.3. Organização do trabalho	3
2. Fundamentos teóricos.....	5
2.1. Metais pesados	5
2.1.1. Zinco.....	6
2.1.2. Crómio.....	14
2.2. Líquidos iónicos.....	19
3. Estado da arte	25
3.1. Extração de Zn(II) e outros metais com recurso a líquidos iónicos.....	25
3.2. Extração de Cr(III) com recurso a líquidos iónicos	33
4. Metodologia Experimental.....	37
4.1. Reagentes	37
4.2. Extração líquido-líquido	37
4.3. Otimização do processo de extração.....	39
4.4. Estudos cinéticos.....	39
4.5. Determinação da capacidade de <i>loading</i> do líquido iónico	40
4.6. Análises por FTIR.....	40
4.7. Diagrama de Walden	41
5. Resultados e Discussão	43
5.1. Estudo da extração de Zn(II).....	43
5.1.1. Efeito do pH e da concentração inicial.....	43
5.1.2. Cinética de extração.....	44
5.1.3. Determinação da capacidade de <i>loading</i> do líquido iónico.....	45
5.2. Estudo da extração Cr(III)	49
5.3. Estudo da extração da mistura Cr(III) e Zn(II)	50
5.4. Diagrama de Walden	51

5.5. Mecanismos de extração de Zn(II)	53
6. Conclusões e Trabalhos Futuros	55
Bibliografia.....	57
Anexos.....	65
Anexo I. Ficha de Dados de Segurança.....	67
Anexo II. Efeito do pH no estudo de extração do Zn(II).....	70
Anexo III. Estudos Cinéticos	71
Anexo IV. Capacidade de <i>loading</i>	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Zinco assinalado na tabela periódica (Sigma-Aldrich, 2018).....	7
Figura 2.2 - Produção global de zinco de 2007 a 2017 (adaptado de Statista, 2018).....	9
Figura 2.3 - Emissões de zinco para a atmosfera na União Europeia de 2010 a 2015 (adaptado de European Environment Agency, 2017).....	10
Figura 2.4 - Emissões de zinco para a atmosfera em Portugal de 2010 a 2015 (adaptado de European Environment Agency, 2017).	10
Figura 2.5 - Diagrama de Pourbaix do Zn a 25 °C e a 10 ⁻⁶ M (adaptado de Beverskog e Puigdomench, 1997).....	11
Figura 2.6 - Diagrama de <i>Pourbaix</i> do sistema Zn-H ₂ O (adaptado de Shinagawa et al., 2009).....	12
Figura 2.7 - Diagrama de Pourbaix do sistema Zn(II)–Zn _(s) –NH ₄ Cl–NH ₃ –H ₂ O, a [Zn(II)]=0,2 M e a 25 °C (adaptado de Vazquez-Arenas et al., 2012).	13
Figura 2.8 - Diagrama de fração-pH das espécies de Zn(II), a [NH ₄ Cl]=4 M e Zn(II) total 0,2 M (adaptado de Vazquez-Arenas et al., 2012).	13
Figura 2.9 - Crómio assinalado na tabela periódica (Sigma-Aldrich, 2018).....	15
Figura 2.10 - Emissões de crómio para a atmosfera na União Europeia de 2010 a 2015 (adaptado de European Environment Agency, 2017).....	17
Figura 2.11 - Especificação do Cr em função do pH, [Cr]=1 mg·L ⁻¹ (adaptado de Kumral, 2007).....	18
Figura 2.12 - Diagrama de Pourbaix do Cr (adaptado de Rai et al., 1989).	19
Figura 2.13 - Representação esquemática das propriedades mais importantes dos líquidos iónicos e das diferentes aplicações (adaptado de Costa, 2012).	21
Figura 2.14 - Esquema de um processo de extração líquido-líquido para o soluto X... 21	
Figura 2.15 - Classificação dos líquidos iónicos em apróticos e próticos (adaptado de Wojnarowska e Paluch, 2015).	23
Figura 2.16 - Representações alternativas da estrutura molecular dos iões constituintes do [TOMA][Cl].	24
Figura 3.1 - Estruturas de IL à base de fosfónio.	30
Figura 4.1 - Esquema do processo de extração líquido-líquido.	38
Figura 4.2 - Diagrama de Walden para diferentes líquidos iónicos apróticos e próticos (Wojnarowska e Paluch, 2015).....	42

Figura 5.1 - Eficiência de extração de Zn(II) em função do pH: a) efeito do sal de zinco; b) efeito da concentração inicial (O/A=1; 25 °C; t=120 min).	43
Figura 5.2 - Influência do tempo de extração a) na eficiência de extração b) na razão de distribuição de Zn(II) ($C_0 \approx 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; O/A=1; 25 °C; pH=1,82).....	45
Figura 5.3 - Efeito da temperatura de extração ao fim de 12 ciclos na a) concentração de Zn(II) e na b) eficiência de extração ($C_0=1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; O/A=1; 25 °C e 50 °C).....	46
Figura 5.4 - Efeito do número de ciclos na a) concentração de Zn(II) e na b) eficiência de extração ($C_0=1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; O/A=1; 25 °C).....	47
Figura 5.5 - Espectros infravermelho da fase orgânica inicial (ciclo 0) e após 5, 10, 15, 20 e 25 ciclos de extração.....	48
Figura 5.6 - Solução de Cr(III) com concentração inicial a) $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ b) $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	49
Figura 5.7 - Eficiências de extração do Zn(II) de soluções monocomponente e de soluções com Zn(II) e Cr(III) a) $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; b) $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (O/A=1; 25 °C).	51
Figura 5.8 - Diagrama de Walden para [TOMA][Cl].....	52

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades do elemento zinco (Schwab et al., 2015).....	7
Tabela 2.2 - Propriedades do elemento crómio (Anger et al., 2012; Lunk, 2015)..	15
Tabela 2.3 - Exemplos de catiões e aniões presentes em ILs usados em processos de separação (adaptado de Regel-Rosocka e Materna, 2014).....	22
Tabela 3.1 - Estudos da extração líquido-líquido com recurso a ILs.	25
Tabela 3.2 - Estudos da extração líquido-líquido do metal Cr(III) com recurso a ILs..	33
Tabela 4.1 - Lista de reagentes usados nos procedimentos experimentais.....	37
Tabela 5.1 - Propriedades termofísicas do [TOMA][Cl] na literatura.....	52
Tabela I.1 - Ficha de Dados de Segurança dos reagentes.....	67
Tabela II.1 - Resultados experimentais para o estudo do efeito do pH no sal $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a concentração de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$	70
Tabela II.2 - Resultados experimentais para o estudo do efeito do pH no sal $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a concentração de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$	70
Tabela II.3 - Resultados experimentais para o estudo do efeito do pH no sal $ZnCl_2$ a concentração de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$	70
Tabela III.1 - Massas do picnómetro vazio, com água destilada e com solução aquosa de Zn(II) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$	71
Tabela III.2 - Dados experimentais da eficiência de extração (%) e das razões de distribuição de Zn(II) ao fim do tempo de contacto ($C_0 \approx 1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; O/A=1; $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH=1,82; tempo de centrifugação=2min).....	72
Tabela IV.1 - Dados experimentais para a determinação da capacidade de loading e respetiva eficiência de extração em cada ciclo a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($C_0 \approx 1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; O/A=1; pH=1,82).....	73
Tabela IV.2 - Dados experimentais para a determinação da capacidade de loading e respetiva eficiência de extração em cada ciclo a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ($C_0 \approx 1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; O/A=1; pH=1,82).....	74

LISTA DE ACRÓNIMOS

COV	Compostos orgânicos voláteis
EDXRF	Análise Elementar por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (<i>Elemental Analysis by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence</i>)
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
IL	Líquido iônico
RTIL	Líquido iônico à temperatura ambiente (<i>room temperature ionic liquid</i>)
TSIL	Líquido iônico de função específica (<i>task specific ionic liquids</i>)

Catiões de líquidos iônicos

[BDDMA]	Benzildodecilamônio
[C _n -mim]	1-(n-alquil)-3-metilimidazólio
[C ₂ -mim]	1-etil-3-metilimidazólio
[C ₄ -mim]	1-butil-3-metilimidazólio
[C ₆ -mim]	1-hexil-3-metilimidazólio
[C ₈ -mim]	1-octil-3-metilimidazólio
[TETP]	Trihexil(tetradecil)fosfônio
[TOMA]	Trioctilmetilamônio

Aniões de líquidos iônicos

[BF ₄]	Tetrafluoroborato
[Bis]	Bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato
[Br]	Brometo
[Cl]	Cloreto
[NfO]	Nonafluorobutanosulfonato
[NTf ₂]	Bis(trifluorometilsulfonil)imida
[OH]	Hidróxido
[PF ₆]	Hexafluorofosfato
[Sal]	Salicilato
[SCN]	Tiocianato
[SO ₄]	Sulfato

1. INTRODUÇÃO

1.1. Âmbito e motivação

Os metais são elementos que ocorrem naturalmente no ambiente. Muitos exercem funções fisiológicas em plantas, animais, microrganismos, sendo considerados essenciais. Entretanto, quando as suas concentrações são elevadas, podendo causar danos na saúde e no ambiente. Ao entrar na cadeia alimentar e serem absorvidos pelo homem são responsáveis por diversas doenças devido à sua toxicidade (Tchounwou et al., 2012).

Muitos metais são motivo de preocupação devido às suas propriedades tóxicas, sendo alguns mesmo assim essenciais para a sobrevivência e saúde de animais e humanos.

Os metais pesados são os agentes tóxicos mais conhecidos pelo Homem. A poluição por metais pesados está entre os problemas ambientais mais alarmantes do mundo. Estes metais são poluentes porque não são biodegradáveis e, quando atingem uma certa concentração, são bastante nocivos ao meio ambiente. Apesar da maior consciência ambiental atualmente, elevadas quantidades de metais pesados tóxicos são descarregadas por atividades antropogénicas, bem como por ações naturais que contribuem para a contaminação em ambientes aquáticos. Estes elementos podem ser encontrados no meio ambiente, seja na água, na atmosfera ou no solo, e devido a várias ações antropogénicas são encontrados em excesso em muitos ecossistemas. Os solos são um meio responsável pelo armazenamento de metais pesados. O zinco e o cromo são dois exemplos de metais muito utilizados pela indústria, e que por isso poluem as águas, provocando uma preocupação global em rápido crescimento.

A Diretiva Europeia de Quadro de Água (*European Water Framework Directive*) enumera certos metais pesados (por exemplo, cádmio, chumbo, mercúrio) e seus compostos como substâncias “prioritárias”, onde a exposição excessiva pode resultar em toxicidade. Portanto, encontrar tecnologias de extração seletivas, económicas e ecológicas é de grande interesse em todo o mundo.

Os metais pesados podem ser removidos da solução aquosa por precipitação química, flotação, adsorção, permuta iónica e deposição eletroquímica, entre outros. Algumas destas tecnologias são limitadas por seletividade ou altos custos de operações. A precipitação química é a mais amplamente utilizada, produzindo hidróxidos metálicos insolúveis. No entanto, a principal desvantagem desta abordagem simples e económica é

a formação de um resíduo tóxico (lamas metálicas). Outro método para purificação de águas residuais é a extração líquido-líquido, que pode ser aplicada em vários contextos industriais.

A busca de tecnologias mais limpas nas atividades industriais têm recebido muito destaque nos últimos anos. O desenvolvimento de tecnologias favoráveis para o ambiente e processos alternativos, minimizam a quantidade de resíduos no final do processo. Estas tecnologias têm tido uma abordagem típica de química verde (*green chemistry*) ou química limpa. Investigadores têm desenvolvido solventes alternativos, solventes verdes, para substituir os convencionais, reduzindo assim a quantidade de resíduos orgânicos e diminuindo o impacto ambiental.

Dentro dos solventes alternativos destacam-se os líquidos iônicos (ILs), sendo chamados solventes do futuro por causa da flexibilidade no *design*.

Os ILs são sais orgânicos com ponto de fusão abaixo dos 100 °C com excelentes propriedades, designadamente por serem não inflamáveis abaixo da temperatura de decomposição. As propriedades químicas e físicas notáveis destes são a sua alta estabilidade térmica e química, baixa pressão de vapor, uma ampla gama de líquidos, estabilidade eletroquímica e solubilidade favorável de compostos orgânicos e inorgânicos polares ou não polares. Estas propriedades dos ILs permitem que estes produtos sejam substitutos potenciais para solventes orgânicos tradicionais em muitos processos químicos como solventes verdes e, conseqüentemente, várias aplicações. Possuem propriedades ajustáveis, o que permite um *design* distinto para aplicações específicas nas áreas relacionadas com a extração de metais, síntese orgânica, células combustíveis, células solares, bem como biológicas, e processamento de biomassa.

Nas últimas duas décadas, os ILs têm mostrado bom desempenho como agente de extração na separação de íons de metais pesados. Recentemente foram realizados estudos no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, sobre extração de zinco divalente e crómio trivalente com ILs, tendo os resultados sido muito promissores (Lima, 2016). Este trabalho desenvolveu-se de modo a complementar algumas questões que permaneceram em aberto no trabalho anterior.

1.2. Objetivos do trabalho

O objetivo deste trabalho centra-se no desenvolvimento de um processo de extração líquido-líquido com recurso a um líquido iónico pré-selecionado para a remoção de zinco divalente e crómio trivalente de soluções aquosas, ou seja, extração dos iões metálicos de matrizes aquosas para a fase do líquido iónico. Para esse fim, serão realizados estudos da influência do pH e de diferentes concentrações iniciais e para diferentes sais. A eficiência de extração é avaliada em cada caso, e testes cinéticos serão realizados para avaliar o melhor tempo de contacto entre as fases. A análise da capacidade de *loading* do líquido iónico a duas diferentes temperaturas será também considerado. A deteção dos grupos funcionais pela técnica de FTIR permitirá avaliar a mobilidade do metal para o IL.

1.3. Organização do trabalho

A presente dissertação encontra-se organizada em 6 capítulos. O Capítulo 1 apresenta uma breve introdução onde se faz o enquadramento ao tema e indica os principais objetivos da presente dissertação. O Capítulo 2 introduz a temática dos metais pesados, (com especial enfoque o zinco e o crómio) e dos líquidos iónicos. 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 solução aquosa recorrendo a líquidos iónicos, e dando destaque ao líquido iónico à base de amónio, o [TOMA][Cl] para diferentes metais. Os reagentes e as metodologias experimentais utilizadas durante as experiências são descritas no Capítulo 4. Os resultados experimentais estão presentes e discutidos no Capítulo 5.

Por fim, no Capítulo 6, são indicadas as conclusões finais do presente trabalho e algumas sugestões de trabalhos futuros.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Metais pesados

Os metais pesados são definidos como elementos metálicos que possuem uma densidade relativamente alta em comparação com a água, por vezes cinco vezes maior que a água. Com a hipótese de que o peso e a toxicidade estão relacionados entre si, os metais pesados também incluem os semimetais, como o arsénio, que são capazes de induzir toxicidade em baixo nível de exposição. Estes metais são quimicamente muito reativos e bio acumulativos, ou seja, o organismo não é capaz da eliminação de uma forma rápida e eficaz (Fu e Wang, 2011).

Nos últimos anos, tem havido uma crescente preocupação ecológica e global de saúde pública associada à contaminação ambiental por esses metais. Além disso, a exposição humana aumentou dramaticamente como resultado de um aumento exponencial de seu uso em várias aplicações industriais, agrícolas, domésticas e tecnológicas. Embora os metais pesados sejam elementos naturais encontrados na crosta terrestre, a maior parte da contaminação ambiental e exposição humana resultam de atividades antropogénicas (Tchounwou et al., 2012).

Metais tais como o cobalto, cobre, crómio, ferro, magnésio, manganês, níquel e zinco são nutrientes essenciais necessários a várias funções bioquímicas e fisiológicas nos seres vivos. O fornecimento inadequado destes micronutrientes resulta numa variedade de doenças ou síndrome por deficiência.

Os metais pesados são também considerados como oligoelementos devido à sua presença em concentrações residuais em várias matrizes ambientais. Os oligoelementos, conhecidos como micro minerais, são um conjunto de elementos químicos inorgânicos necessários aos seres humanos em pequenas quantidades, que desempenham diversas funções metabólicas no organismo, principalmente na formação de enzimas vitais aos mais diversos processos bioquímicos realizados pelas células. Por exemplo, o zinco é integrante de dezenas de enzimas, muitas delas envolvidas na digestão e a consequência na sua deficiência são o atraso no crescimento e diminuição da capacidade de cicatrização. O crómio é essencial para o funcionamento correto do organismo, ajudando a manter os níveis de glicose no sangue estáveis (Fu e Wang, 2011).

A biodisponibilidade dos metais pesados é afetada por fatores físicos, químicos e biológicos. A temperatura, a ligação entre fases e a adsorção constituem os fatores físicos. Os fatores químicos influenciam a especiação no equilíbrio termodinâmico, ou seja, a formação de novas e distintas espécies no decorrer da evolução, a cinética de complexação e na solubilidade de lípidos. Os fatores biológicos constituem as interações tróficas, as características das espécies e a adaptação bioquímica/fisiológica (Tchounwou et al., 2012).

A poluição por metais pesados tornou-se um dos problemas ambientais mais graves da atualidade. Esses metais devido à sua toxicidade devem ser removidos das águas residuais para proteger as pessoas e o meio ambiente. O tratamento de metais pesados é uma preocupação especial devido à sua insistência e persistência no meio ambiente. Nos últimos anos, vários métodos para remoção de metais pesados a partir de águas residuais foram estudados. Os métodos atuais que têm sido usados para tratar águas residuais de metais pesados incluem precipitação química, permuta iônica, adsorção, filtração por membranas, coagulação, flotação e métodos eletroquímicos. (Fu e Wang, 2011; Azimi et al., 2017).

2.1.1. Zinco

Os romanos, gregos e o mundo ocidental, já em 8000 a.C. produziam latão para fazer jóias. Enquanto que, o metal zinco era desconhecido. Naquela época, o latão era produzido através da fundição de cobre com *smithsonite* de minério de zinco (liga formada por zinco e cobre). Nesta época o latão era produzido por fundição de minérios de cobre ou o *smithsonite*, minério de zinco. As primeiras fontes que mencionam o “zinco” apareceram no século XVI. A hipótese mais provável foi que está relacionada com a palavra alemã *zinke* (dente), derivado de *zacke* (dente irregular), da aparência irregular do minério (Schwab et al., 2015).

O zinco puro é branco azulado e brilhante quando polido. É um elemento químico de número atômico 30. Na natureza, o zinco é uma mistura de cinco isótopos estáveis, tais como, ^{64}Zn (49%), ^{66}Zn (28%), ^{68}Zn (19%), ^{67}Zn (4,1%) e ^{70}Zn (0,62%). Conhecem-se outros 19 isótopos radiativos, sendo o ^{65}Zn o mais estável.

O zinco é um elemento de transição, que pertence ao bloco d da tabela periódica, do grupo 12 e período 4, Figura 2.1.

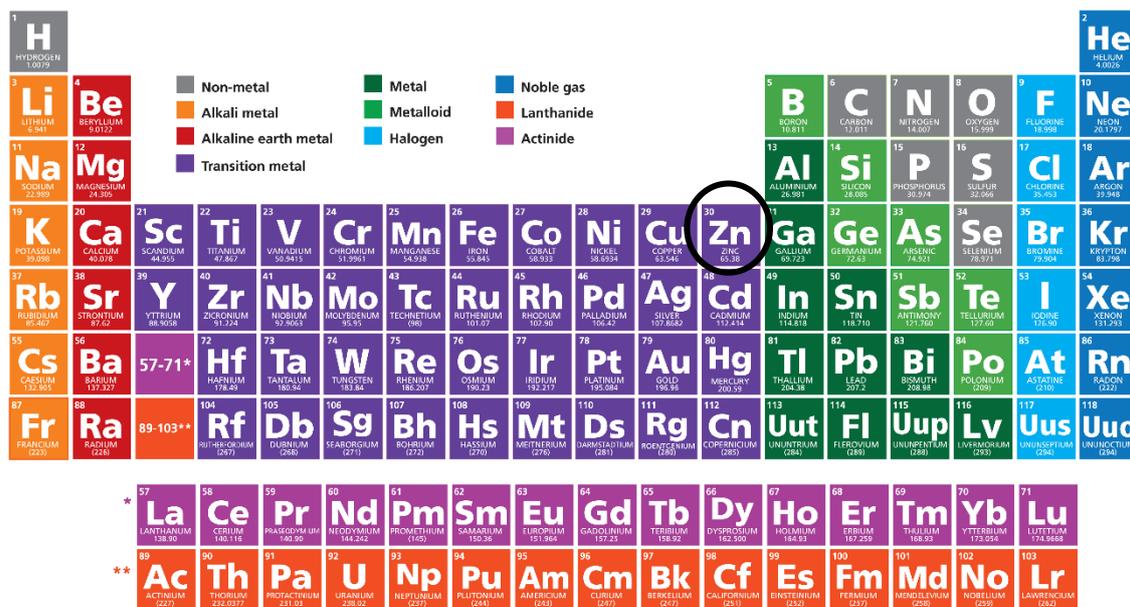


Figura 2.1 - Zinco assinalado na tabela periódica (Sigma-Aldrich, 2018).

O Zn é o 24º elemento mais abundante da crosta terrestre, ocorrendo apenas no estado quimicamente combinado, ou seja, é extremamente raro encontrar na natureza zinco livre metálico (International Zin Association, 2018). Na Tabela 2.1 apresentam-se as propriedades do elemento zinco.

Tabela 2.1 - Propriedades do elemento zinco (Schwab et al., 2015).

Massa atômica	65,382 g.mol ⁻¹
Estrutura cristalina	Hexagonal
Massa volúmica	7,13 g.cm ⁻³
Dureza	2,5 Mohs
Condutividade elétrica	1,69×10 ⁷ S.m ⁻¹ (a 20 °C)
Ponto de fusão	419,53 °C
Ponto de ebulição	906,85 °C

A temperaturas normais o metal é muito quebradiço, mas torna-se maleável e dúctil quando aquecido a 100-150 °C. A temperatura superior a 210 °C, o zinco torna-se quebradiço e pulverizável, ou seja, consegue-se reduzir a pó, e a temperaturas mais altas é novamente macio e maleável. Como o zinco é muito reativo, reage fortemente com outros elementos, como o oxigénio.

O zinco metálico não surge no ambiente no seu estado natural, mas no estado divalente Zn(II). O zinco iônico está sujeito a solvatação, e a sua solubilidade é dependente do pH e de aniões. A solubilidade do zinco é determinada principalmente pelo pH. A valores de pH acídicos, o zinco pode estar presente em fase aquosa na sua forma iônica. A valores de pH superiores a 8 o zinco pode precipitar. Pode também formar complexos orgânicos estáveis. A formação dos complexos pode aumentar a mobilidade e/ou a solubilidade do zinco.

É estável em ar seco, mas quando exposto ao ar húmido, fica coberto por uma película aderente de óxido de zinco, isolando o metal subjacente e retardando ainda mais a corrosão, ou seja, o zinco caracteriza-se pela sua alta resistência à corrosão, o que permite a sua aplicação como revestimento protetor em vários produtos. O zinco é anfotérico e dissolve-se em compostos alcalinos fortes e ácidos minerais com libertação de hidrogénio e formação de sais solúveis de zinco. Este tem uma forte tendência a reagir com compostos ácidos, alcalinos e inorgânicos. Devido às suas propriedades anfotéricas, o zinco forma uma variedade de sais, todos não condutores, não magnéticos, brancos ou incolores, com exceção daqueles com um grupo cromóforo, como o cromato (Simon-Hettich e Wibbertmann, 2001).

Os principais minerais de zinco são a blenda ou esfalerita (sulfuretos), *smithsonita* (carbonato), hemimorfita (silicato) e *franklinite* (óxido).

A concentração de zinco na natureza sem a influência adicional das atividades humanas (emissões antropogénicas) é chamado de “fundo natural”. Os níveis naturais de fundo nas águas superficiais, solo e rocha, variam ao longo de uma vasta gama de concentrações. Os níveis básicos de zinco no solo e na rocha variam tipicamente entre 10 e 300 miligramas por quilograma, e o zinco nos rios varia de menos de 10 a mais de 200 microgramas por litro (International Zin Association, 2018).

Como se pode observar na Figura 2.2 a produção global de zinco em 2017 foi de aproximadamente 13,6 milhões de toneladas. Os maiores produtores de zinco a mundial são a China, Perú, Austrália, Índia, Estados Unidos da América, sendo a China o maior.

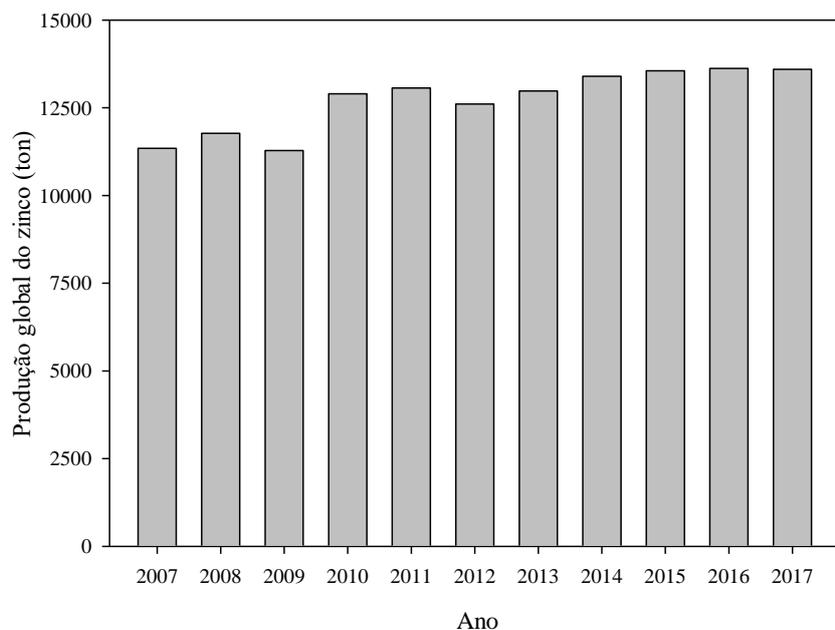


Figura 2.2 - Produção global de zinco de 2007 a 2017 (adaptado de Statista, 2018).

Sem zinco, não há vida. Todos os seres vivos precisam de zinco para crescer e funcionar. No corpo humano, também a função do zinco é importante. É um componente vestigial, imprescindível à vida humana. Este é usado na formação de células, ativação do crescimento e desenvolvimento dos ossos e órgãos principais e ativar as funções do cérebro, incluindo memória, mensagens sensoriais e cognição. Um déficit deste pode resultar, por exemplo, em deficiência de vitamina A e D, atraso no crescimento, cicatrização lenta e doenças imunológicas. O zinco é considerado um metal com baixa toxicidade em humanos. Concentrações muito baixas ou muito altas deste metal podem produzir efeitos indesejáveis. Quando está presente em menor quantidade no corpo humano, afeta consideravelmente a saúde humana.

As concentrações de zinco na crosta terrestre estão subindo de forma gradual, devido à adição de zinco através de atividades humanas. A maior parte do zinco é adicionada durante atividades industriais, como mineração, combustão de carvão e resíduos e processamento de aço. É vastamente utilizado em indústrias como galvanização, pintura, baterias, fertilizantes, pesticidas, pigmentos, estabilizadores de polímeros, entre outros. Ao longo dos anos, as emissões de zinco da produção de metais para a atmosfera na União Europeia têm vindo a diminuir, Figura 2.3, atingindo 2,9% entre 2015 e 2010.

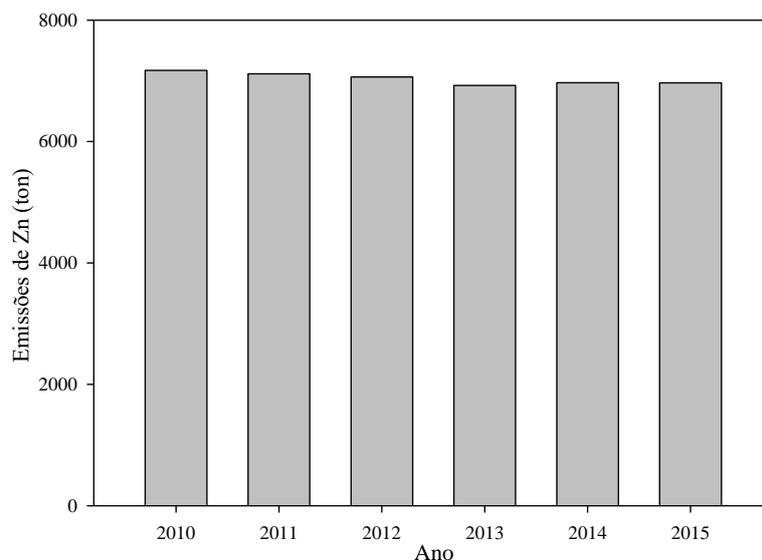


Figura 2.3 - Emissões de zinco para a atmosfera na União Europeia de 2010 a 2015 (adaptado de European Environment Agency, 2017).

Em Portugal, as emissões de zinco para a atmosfera estão estimadas entre 93 a 96 toneladas por ano, Figura 2.4.

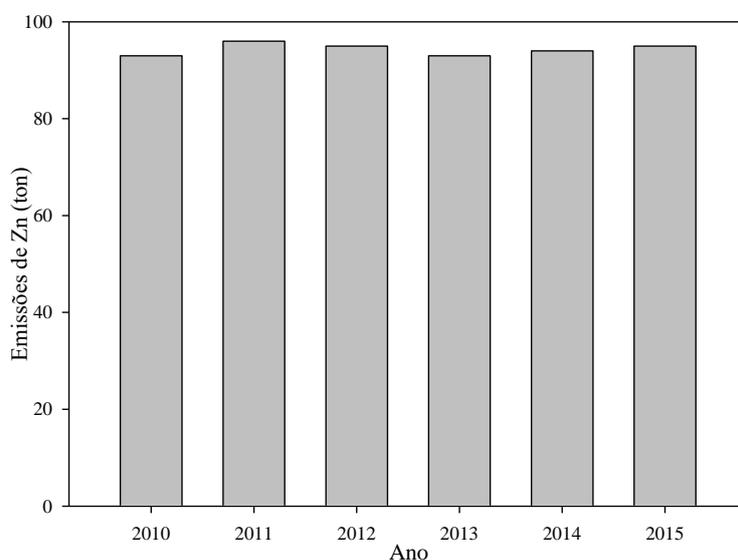


Figura 2.4 - Emissões de zinco para a atmosfera na em Portugal de 2010 a 2015 (adaptado de European Environment Agency, 2017).

Devido às utilizações de zinco nas indústrias, como referido anteriormente, as águas residuais dessas indústrias são poluídas com este metal. O Decreto-Lei 236/98 relativamente ao zinco total, o valor máximo admissível em águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano é de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Para remover metais dissolvidos e zinco em particular, além de métodos biológicos, vários métodos físico-químicos a jusante, podem ser aplicados. Os métodos físico-químicos que podem ser usados são a filtração por membranas, adsorção, permuta iônica, osmose inversa, precipitação química ou extração por solvente (extração líquido-líquido), entre outros. No entanto, estes métodos têm desvantagens como a remoção incompleta de metal, alta exigência de reagente ou energia, e formação de lamas tóxicas ou outros resíduos de metais pesados. Além disso, muitas vezes os métodos são caros, especialmente quando as concentrações de metais pesados são muito baixas (por exemplo, 10-100 mg·L⁻¹). Em comparação, os métodos biológicos também oferecem a possibilidade de recuperação e remoção de metais pesados, e apresentaram vantagens como a redução da necessidade de produtos químicos, baixos custos operacionais, economia ecológica e alta eficiência em baixos níveis de contaminação.

De modo, a recuperar e remover o zinco, é importante compreender a química dos seus compostos em meio aquoso. A análise de diagramas de *Pourbaix* permite conhecer as formas dominantes do zinco em soluções aquosas em função do pH e do potencial redox (E_h). Estes diagramas termodinâmicos mostram possíveis fases estáveis de um sistema eletroquímico em equilíbrio. O diagrama de *Pourbaix* para o zinco está representado na Figura 2.5.

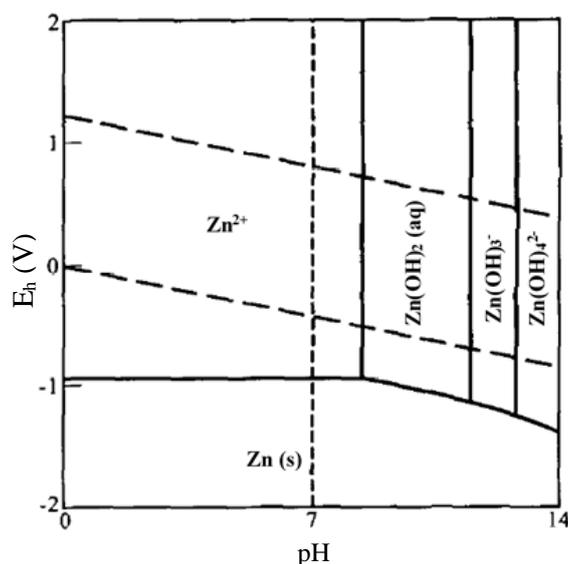


Figura 2.5 - Diagrama de *Pourbaix* do Zn a 25 °C e a 10⁻⁶M (adaptado de Beverskog e Puigdomench, 1997).

O diagrama de *Pourbaix* relaciona o potencial redox e o pH, onde as linhas representam as fronteiras entre as áreas de estabilidade das diferentes espécies iônicas.

As linhas a tracejado e paralelas, limitam no diagrama a área de estabilidade da água à pressão atmosférica. A linha superior representa a linha de equilíbrio de oxigénio, e os potenciais acima desta linha oxidarão a água com a libertação do oxigénio. A linha inferior representa a linha de hidrogénio, e os potenciais abaixo desta linha resultarão em libertação de hidrogénio. As linhas contínuas separam as zonas de predominância iónica (Al-Hinai et al., 2014).

Na gama de pH ácido a neutro domina o ião Zn^{2+} , para valores mais altos de pH (meio alcalino) por hidrólise existe a formação de complexos com iões hidróxidos. Logo, as espécies dominantes de zinco em meio aquoso a 25 °C são o Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{2-}$.

O diagrama de *Pourbaix* para o sistema Zn-H₂O apresenta-se na Figura 2.6.

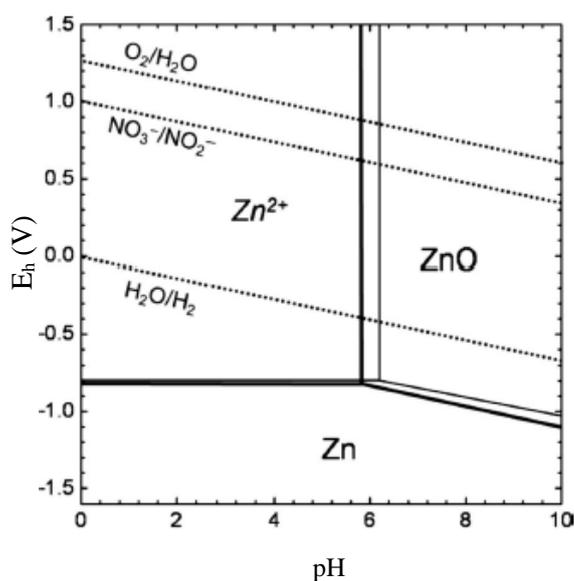


Figura 2.6 - Diagrama de *Pourbaix* do sistema Zn-H₂O (adaptado de Shinagawa et al., 2009).

No sistema Zn-H₂O, na gama de pH ácido, domina o ião Zn^{2+} . Este na presença de NO_3^- , conduz a que a espécie dominante seja $Zn(NO_3)_2$. Já a espécie $Zn(NO_2)_2$ é dominante na presença de NO_2^- . Neste sistema em meio alcalino domina o ZnO.

Na Figura 2.7 apresenta-se o diagrama de *Pourbaix* para o sistema Zn(II)-Zn(s)-NH₄Cl-NH₃-H₂O.

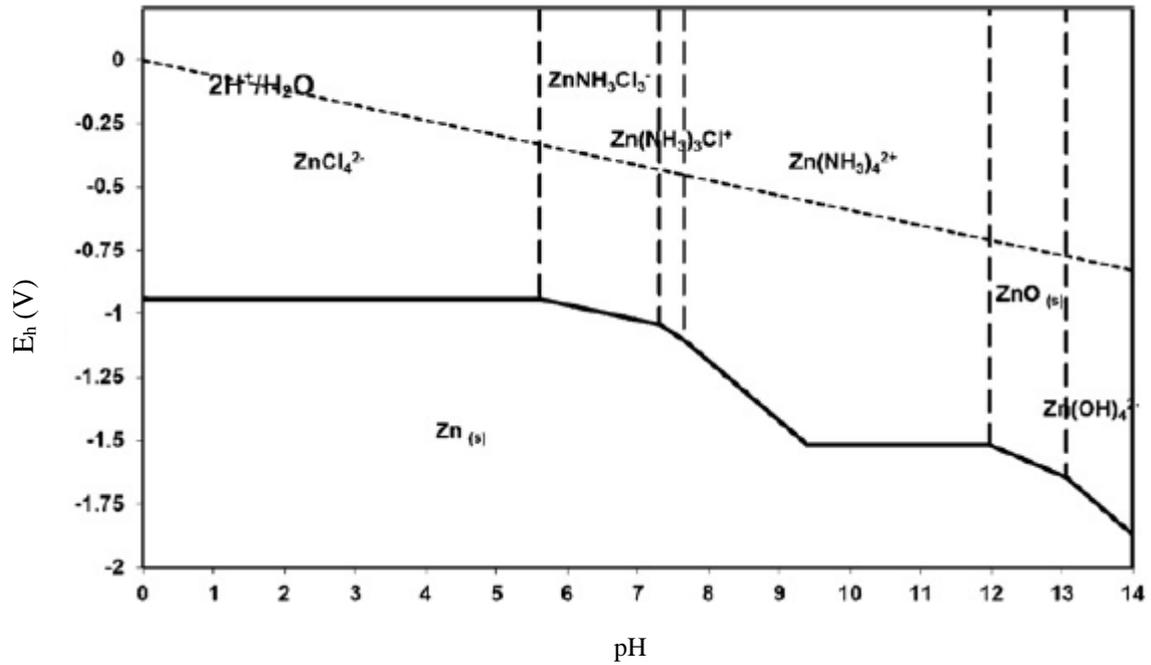


Figura 2.7 - Diagrama de *Pourbaix* do sistema Zn(II)-Zn(s)-NH₄Cl-NH₃-H₂O, a [Zn(II)]=0,2 M e a 25 °C (adaptado de Vazquez-Arenas et al., 2012).

As espécies solúveis predominantes estão presentes no diagrama de distribuição, Figura 2.8.

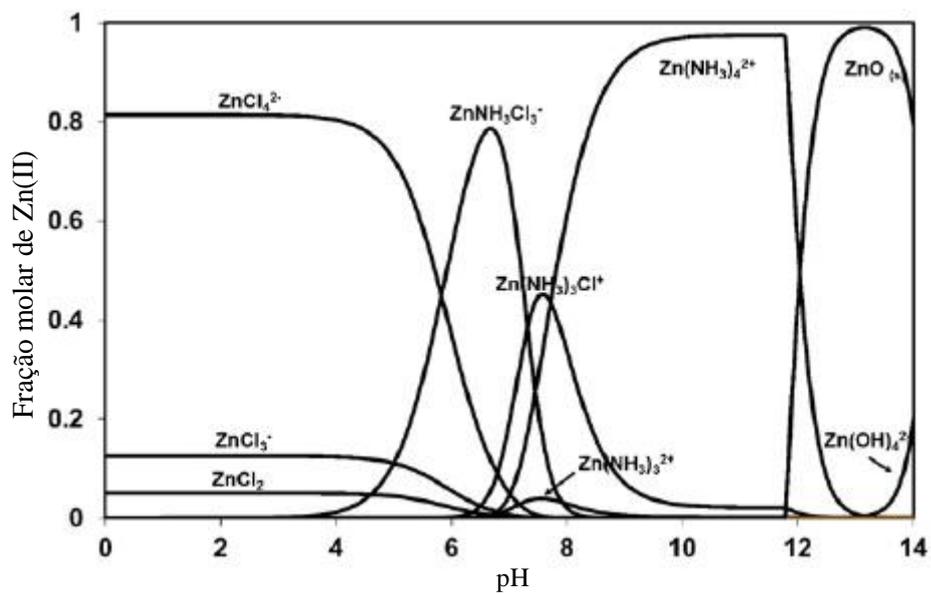


Figura 2.8 - Diagrama de fração-pH das espécies de Zn(II), a [NH₄Cl]=4 M e Zn(II) total 0,2 M (adaptado de Vazquez-Arenas et al., 2012).

Pelas Figuras 2.7 e 2.8 até um pH de 4, as espécies que dominam a pH ácido são ZnCl_4^{2-} , ZnCl_3^- e ZnCl_2 . A gama de 4 a 7 contém a espécie $\text{ZnNH}_3\text{Cl}_3^-$. Do pH 7 ao 8 está presente a espécie $\text{Zn}(\text{NO}_3)_3\text{Cl}^+$. Na gama de 8 a 12 domina a espécie $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. O ZnO está presente entre o pH 12 ao 13. E por fim, do pH 13 ao 14 domina o $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

2.1.2. Crómio

O crómio elementar foi descoberto em 1797, pelo químico francês Louis Vauquelin. A esta substância foi dado o nome de crómio, do grego *chromos* (cor), devido às diferentes cores apresentadas pelos compostos.

O crómio não surge na natureza no estado livre. A principal forma de obtenção deste metal é através *chromite* (cromita), minério de ferro e crómio, *chromoferrite*, ou *siderochrome*, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. Pequenas quantidades de *chromite* encontram-se presentes em vários meteoritos.

O crómio natural é um composto de três isótopos estáveis, ^{52}Cr , ^{53}Cr e ^{54}Cr , sendo o ^{52}Cr o mais abundante (83,8%). Foram caracterizados 19 radioisótopos sendo os mais estáveis ^{50}Cr e ^{51}Cr . Os conteúdos isotópicos de crómio são tipicamente combinados com conteúdo isotópico de manganés e encontraram aplicação na geologia isotópica (Lunk, 2015).

O crómio é um metal de transição ou elemento de transição, que pertence ao bloco d da tabela periódica, que inclui os grupos 3 a 12, sendo este do grupo 6 e período 4, Figura 2.9. É um elemento químico de número atómico 24. Este também pertence ao grupo de metais refratários, ou seja, metal resistente ao calor e ao desgaste, que compreende todos os metais com um ponto de fusão mais alto que a platina (1772 °C).

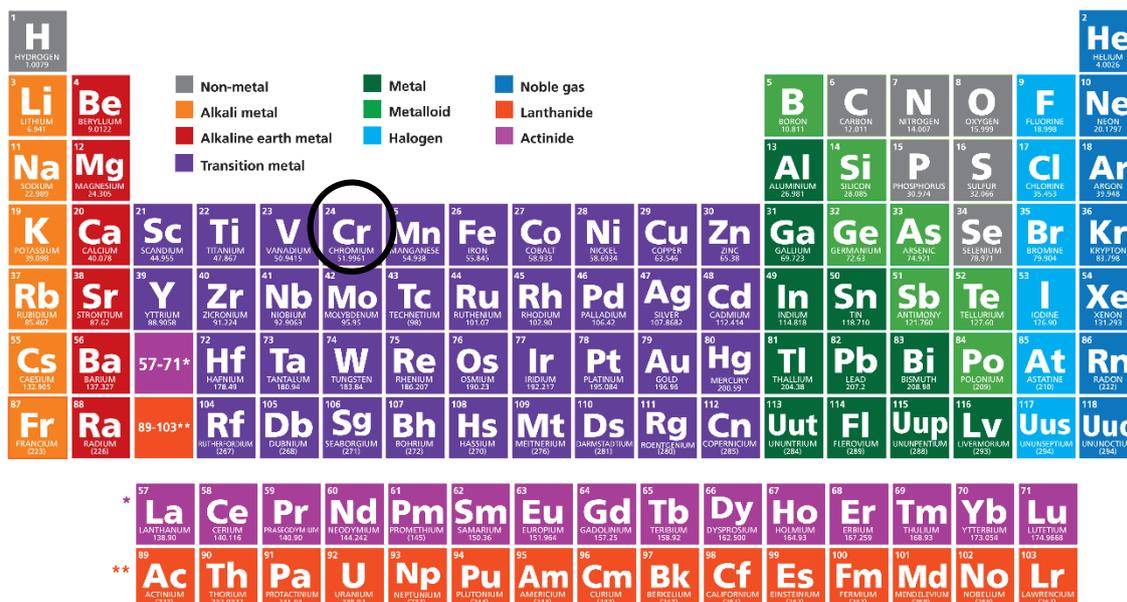


Figura 2.9 - Crómio assinalado na tabela periódica (Sigma-Aldrich, 2018).

O crómio é o 21º elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo o conteúdo médio de $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Bamhart, 1997; Kim et al., 2018). Na Tabela 2.2 apresentam-se as propriedades do elemento crómio.

Tabela 2.2 - Propriedades do elemento crómio (Anger et al., 2012; Lunk, 2015).

Massa atómica	51,996 g mol^{-1}
Estrutura cristalina	Cúbica de corpo centrado
Massa volúmica	7,19 g cm^{-3}
Dureza	8,5 Mohs
Condutividade elétrica	$7,9 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ (a 20 °C)
Ponto de fusão	1907 °C
Ponto de ebulição	2671 °C

O crómio pode existir em todos os estados de oxidação de -2 a +6, mas somente a *chromite* de ferro trivalente é encontrada em depósitos para mineração comercialmente. A *chromite* tem uma estrutura cristalina muito estável e, conseqüentemente, é útil em aplicações de alta temperatura (Bamhart, 1997).

O crómio encontra-se distribuído na natureza a diferentes concentrações, tais como, solos $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, águas dos rios $0,01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e nas águas do mar de $0,001 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Rieuwerts, 2015).

Este ocorre mais geralmente nos estados de valência de +3 e +6 (Trumbo et al. 2001). O crómio tem muitas formas, uma vez que, a sua estabilidade ajuda a proteger os materiais da degradação pelo meio ambiente. Este pode existir em formas que são tóxicas, e podem ser perigosas para o meio ambiente, como o crómio hexavalente (Bamhart, 1997). O Cr(III) é o estado de oxidação mais estável e possivelmente é a forma no abastecimento de alimentos devido à presença de substâncias redutoras nos alimentos. No entanto, o Cr(VI) é um subproduto do fabrico de aço inoxidável, pigmentos, produtos químicos de cromato e vários outros produtos. Este é fortemente oxidante, produz irritação local ou corrosão e é reconhecido como um carcinogéneo quando inalado (Trumbo et al., 2001).

Este metal pesado é o segundo contaminante inorgânico mais comum encontrado em lençóis de água em zonas de deposição de substâncias perigosas. A forma trivalente do crómio aparece como complexos estáveis ou em forma catiónica. A forma hexavalente do crómio, aparece normalmente nas formas aniónicas de cromato (CrO_4^{2-}) ou dicromato (Cr_2O_7^-) ou em forma ácida (HCrO_4^-), e possui níveis de toxicidade significativamente mais elevados que outros estados de valência.

As aplicações mais importantes dos minérios de crómio são a fabricação de aço inoxidável, ferro fundido cinzento, ligas de alta temperatura isentas de ferro e banho de crómio para proteção da superfície. As emissões de crómio pela combustão de petróleo, incineração de resíduos, produção de cimento para a atmosfera na União Europeia têm vindo a diminuir ao longo dos anos, Figura 2.10.

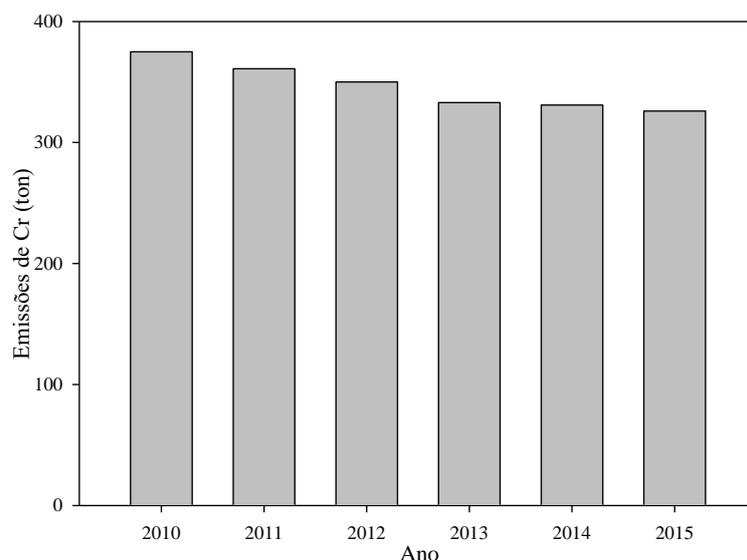


Figura 2.10 - Emissões de crómio para a atmosfera na União Europeia de 2010 a 2015 (adaptado de European Environment Agency, 2017).

Em Portugal, as emissões de crómio têm sido constantes, rondando as 11 toneladas por ano.

De uma maneira geral, os metais pesados são tóxicos para os seres humanos. A legislação portuguesa estabelece limites de emissão destes poluentes na descarga de águas residuais. O Decreto-Lei 236/98, estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com o objetivo de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas. Define também valores/limites de emissão para a descarga das águas residuais na água e nos solos. Relativamente ao crómio total, o valor máximo admissível nas águas doces superficiais destinadas ao consumo humano é de $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Nas descargas de águas residuais, o valor limite de emissão para o crómio total é de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto que para o crómio hexavalente esse valor foi fixado em $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Nas águas destinadas à rega, o valor máximo admissível de crómio total é de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto que o valor máximo recomendado se situa nos $0,10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os requisitos de qualidade da água para consumo humano encontram-se estabelecidos no Decreto-Lei 243/2011, que resulta da transposição Directiva 98/83/CE, sendo o valor limite para consumo humano de crómio total admitido de $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

A forma com que o crómio aparece na natureza é altamente influenciado pelo pH e potencial de oxidação-redução do ambiente aquático. É necessário compreender a especiação e a complexação do crómio trivalente para se proceder à remoção de meios aquosos. A especiação do crómio em função do pH é representado na Figura 2.11.

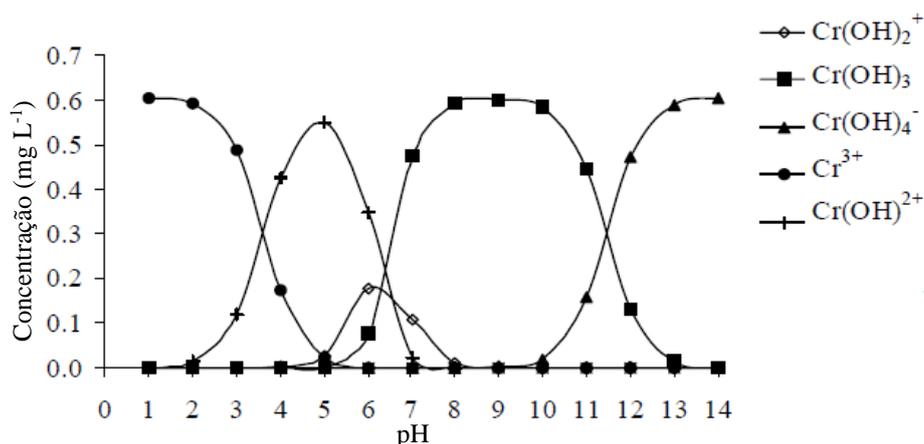
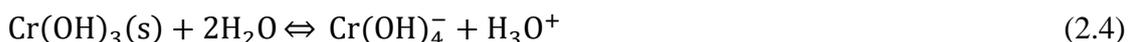
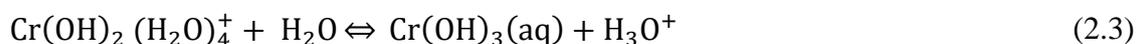
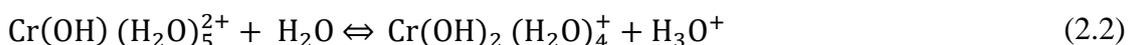
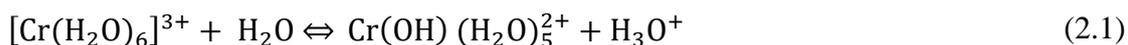


Figura 2.11 - Especiação do Cr em função do pH, [Cr]=1 mg.L⁻¹ (adaptado de Kumral, 2007).

O Cr³⁺ é dominante até um pH de 3. Na gama de pH de 4 a 6 a espécie mais comum é Cr(OH)²⁺. Entre o pH 6 a 10, o crómio pode precipitar como Cr(OH)₃, que apresenta comportamento anfotérico. Acima de pH de 10, o crómio torna-se solúvel novamente na forma do complexo aniónico Cr(OH)₄⁻.

A presença de Cr(III), a sua concentração e as formas no ambiente dependem de diferentes processos químicos e físicos, como hidrólise, complexação, reações redox e adsorção. Na ausência de agentes complexantes, o Cr(III) pode existir na forma de complexo *hexa-aquachromium*, [Cr(H₂O)₆]³⁺, e nos seus produtos de hidrólise (Kumral, 2007; Rai et al., 1989), Equações (2.1) a (2.4):



O [Cr(H₂O)₆]³⁺ é um ácido moderadamente forte (pH~4) e suas formas de desprotonação formadas são Cr(OH)²⁺ e Cr(OH)₃ (pH 4-10).

Outro método para determinar, as formas em que o crómio ocorre em solução aquosa é pelo diagrama de *Pourbaix*, Figura 2.12.

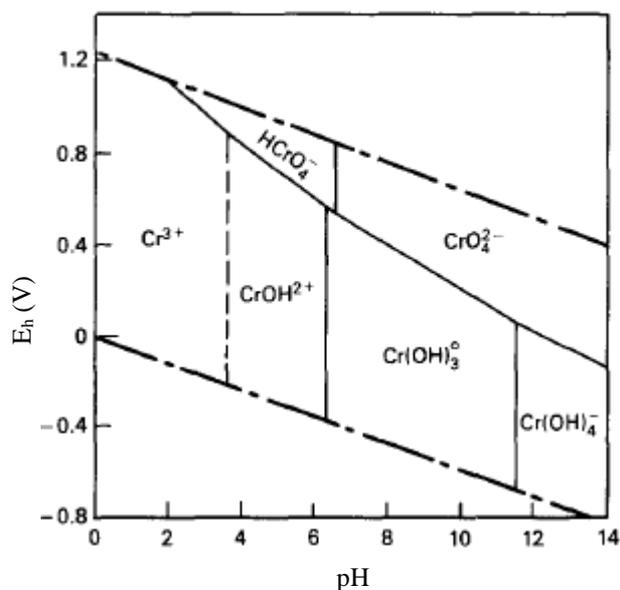


Figura 2.12 - Diagrama de *Pourbaix* do Cr (adaptado de Rai et al., 1989).

Durante a dissolução dos sais de Cr(III), podem ocorrer reações de hidrólise. Pela Figura 2.12, observa-se que o Cr(III) pode ser oxidado nas suas formas hidrogenocromato (HCrO_4^-) e cromato (CrO_4^{2-}), ou seja, é oxidado em Cr(VI) para valores de potencial redox mais elevados. Um aumento do pH resulta numa diminuição da concentração de Cr^{3+} , e a espécie mais abundante na solução para pH entre 4 e 6 é $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

2.2. Líquidos iônicos

Um líquido iônico pode ser qualquer composto que apresente uma estrutura cristalina iônica que esteja em estado líquido (fundido). O termo “líquido iônico” é geralmente usado para designar compostos iônicos que apresentam ponto de fusão abaixo de 100 °C. Alguns ILs são chamados líquidos iônicos à temperatura ambiente, RTILs, *room temperature ionic liquid*, uma vez que fundem à temperatura ambiente, 25 °C.

Em geral, os ILs consistem em cátions orgânicos e aniões orgânicos ou inorgânicos. As propriedades físicas e químicas dos líquidos iônicos podem variar tanto quanto as possíveis combinações entre cátions e aniões. Devido a esta possibilidade de variação na estrutura iônica dos ILs, propriedades como o ponto de fusão, viscosidade, solubilidade e densidade, entre outras, podem ser otimizadas, ou seja, ajustadas de acordo com a necessidade a qual o líquido iônico é aplicado. Por esta razão, também são conhecidos por *designer solvents*, aumentando as suas possíveis aplicações. Os ILs não são voláteis,

não são inflamáveis, possuem baixa toxicidade, boa estabilidade térmica, boa solubilidade para muitos materiais orgânicos e inorgânicos (Itoh, 2007).

Uma grande vantagem dos ILs é a facilidade de substituição de aniões o que permite obter fluídos com propriedades para aplicações específicas (*task specific ionic liquids*, TSIL – líquido iônico de função específica). Tem pressão de vapor relativamente baixa, são não inflamável e possuem estabilidade térmica até 350 °C, o que os torna muito atraentes para o uso industrial. Desta forma espera-se que estes substituam os compostos orgânicos voláteis, COV, em alguns sistemas e aplicações (Regel-Rosocka e Wisniewski, 2011).

Os COV são compostos necessários para dissolver, misturar e separar espécies em processos químicos e em processos eletrolíticos. Estes representam a maior parte das substâncias perigosas perdidas na atmosfera. Uma vez que, estes compostos apresentam elevada pressão de vapor em condições normais de pressão e temperatura, podem volatilizar significativamente e entrar na atmosfera. O movimento “Química Verde” tem como objetivo o projeto de processos e produtos químicos que reduzem ou eliminam o uso e produção de substâncias perigosas. Este movimento foca-se no desenvolvimento e uso de solventes favoráveis para substituir COV. Neste sentido têm vindo a desenvolver-se estratégias para reduzir ou eliminar solventes das indústrias químicas incluindo solventes síntese ou o uso de solventes mais favoráveis, como água, fluidos supercríticos ou líquidos iônicos. Os líquidos iônicos para substituição de solventes têm sido objeto de estudo nos últimos anos (Forsyth et al., 2004).

Os ILs são solventes com enorme potencial de aplicação. A sua utilização é uma mais-valia devido ao seu fantástico comportamento em muitas reações, em termos de seletividade, flexibilidade, desempenho, segurança e eficiência, mas também a nível económico e ambiental. Na Figura 2.13 encontra-se uma representação esquemática resumindo algumas das aplicações possíveis e propriedades mais importantes.

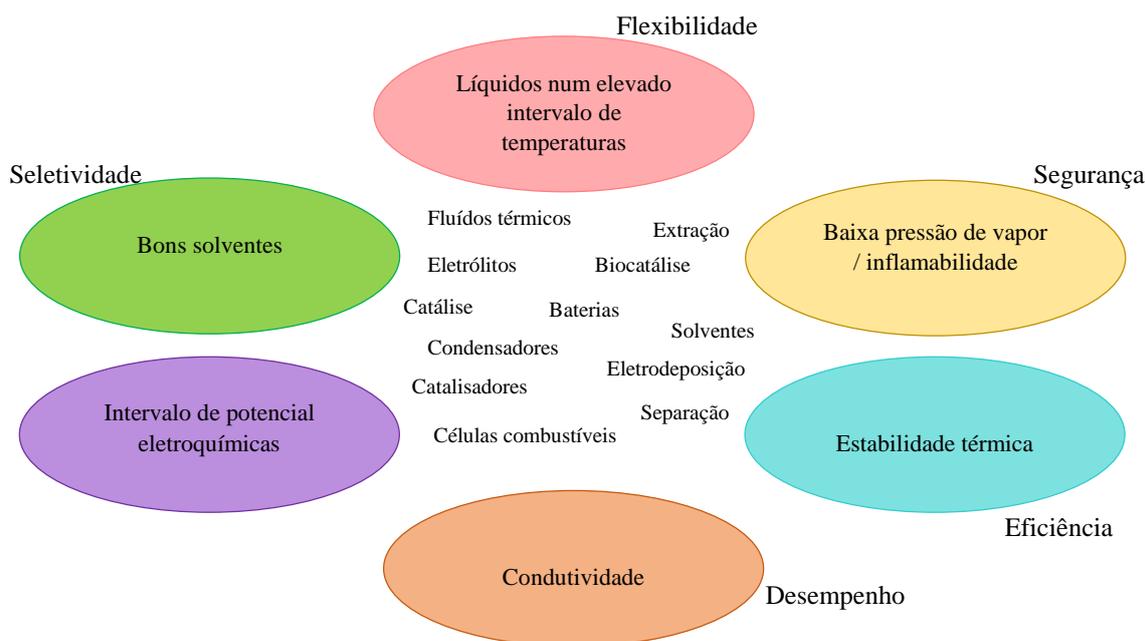


Figura 2.13 - Representação esquemática das propriedades mais importantes dos líquidos iônicos e das diferentes aplicações (adaptado de Costa, 2012).

Recorrendo a ILs podemos recuperar metais pesados como o zinco e o crómio de soluções aquosas. Esta recuperação é feita através de um sistema de extração líquido-líquido. A extração líquido-líquido é um método de separação que consiste na transferência de um soluto de um meio para outro, sendo os dois solventes imiscíveis ou parcialmente miscíveis entre si. Uma fase aquosa que contém o soluto a extrair (refinado) e uma fase orgânica (solvente ou extrato) que irá necessariamente interatuar com o soluto, Figura 2.14.

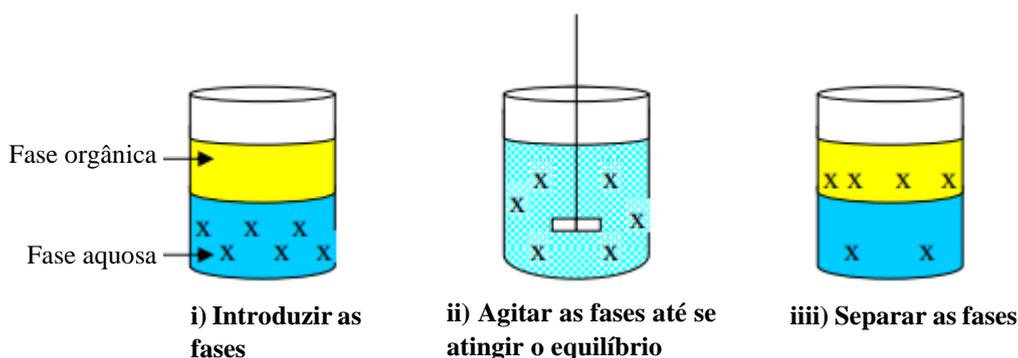


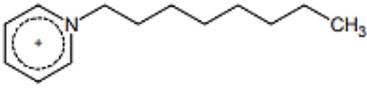
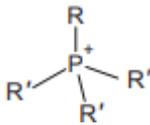
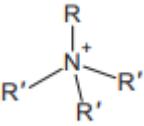
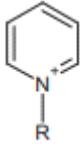
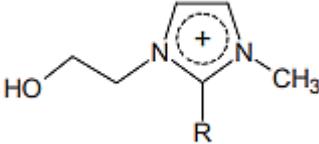
Figura 2.14 - Esquema de um processo de extração líquido-líquido para o soluto X.

A extração de iões metálicos pode ser realizada por extração líquido-líquido. Nesta extração muitas vezes usa-se agente de extração (tris(2-etilhexil)amina e ácido di(2-

etilhexil)fosfórico) dissolvido num solvente orgânico (querosene, xileno ou tolueno) que é usado como diluente, completando o solvente de extração.

Os ILs consistem em um catião orgânico, por exemplo, imidazólio, piridínio, fosfônio, amônio, e um anião que pode ser orgânico ou inorgânico. Exemplos de anião inorgânico são o tetrafluoroborato, hexafluorofosfato e cloreto, e como anião orgânico temos o trifluorometilsulfonato e bis(trifluorometilsulfonyl)imida. Na Tabela 2.3 estão apresentados alguns catiões e aniões mais usados em processos de separação (Stojanovic e Keppler, 2012; Ríos et al., 2012; Hernández-Fernández et al., 2010; Flieger et al., 2014).

Tabela 2.3 - Exemplos de catiões e aniões presentes em ILs usados em processos de separação (adaptado de Regel-Rosocka e Materna, 2014).

Catiões		
		
Imidazólio [C _n C _m Im]	Piridínio	Fosfônio [C _n C _n C _n C _m P]
		
Amônio [C _n C _n C _n C _m N]	Alquilpiridínio	Hidroximetilimidazólio
Aniões		
BF_4^-	PF_6^-	Cl^-
Tetrafluoroborato [BF ₄]	Hexafluorofosfato [PF ₆]	Cloreto
CF_3SO_3^-	$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$	Br^-
Trifluorometilsulfonato [TfO]	Bis(trifluorometilsulfonyl)imida [NTf ₂]	Brometo

R, R', grupos alquilo, iguais ou diferentes; n, m, número de carbonos na cadeia de hidrocarbonetos.

Nos sistemas de extração de metais por IL, existem situações onde nenhum solvente orgânico adicional é necessário para extrair iões metálicos utilizando agentes de extração na sua forma pura, enquanto que outros sistemas de extração possuem agentes de extração dissolvidos em solventes orgânicos. Os ILs baseados em imidazólio ou amônio puro extraem eficientemente iões metálicos diretamente das soluções aquosas.

Em muitos casos, a extração de íons metálicos na fase IL hidrofóbica é insignificante devido à hidratação de cátions metálicos na fase aquosa e fraca afinidade da fase orgânica pela aquosa. Assim, a extração de íons metálicos utiliza agentes de extração orgânicos capazes de reagir, formar complexos ou pares de íons, com os íons metálicos e torná-los mais hidrofóbicos para facilitar a transferência de metais da fase aquosa para a fase orgânica.

Os ILs conseguem ser preparados/desenhados para possuírem as características pretendidas. A influência da estrutura do IL está relacionada com a hidrofobicidade, afetando a solubilidade de íons metálicos na fase orgânica e a solubilidade do IL na fase aquosa. A hidrofobicidade é uma propriedade do IL que tem influência no cátion, dado que quanto maior a cadeia alquila mais hidrofóbico é o IL, e do tipo de anião. No entanto, deve ser destacado que a redução da hidrofobicidade do IL envolve a diminuição das ligações na fase orgânica, piorando a eficiência de extração (Flieger et al., 2014; Regel-Rosocka e Materna, 2014). As diferentes combinações iônicas afetam as propriedades físico-químicas do IL. As forças de Coulomb referentes às interações entre o cátion e o anião tendo influência na mobilidade iônica (MacFarlane et al., 2009).

Os ILs podem ser classificados em dois tipos, líquidos iônicos apróticos e líquidos iônicos próticos, Figura 2.15. Os ILs apróticos são formados pela transferência de qualquer grupo que não seja o próton do sítio ácido para o básico. Em contrapartida, os ILs próticos doam prótons do sítio ácido para o básico (Wojnarowska e Paluch, 2015).

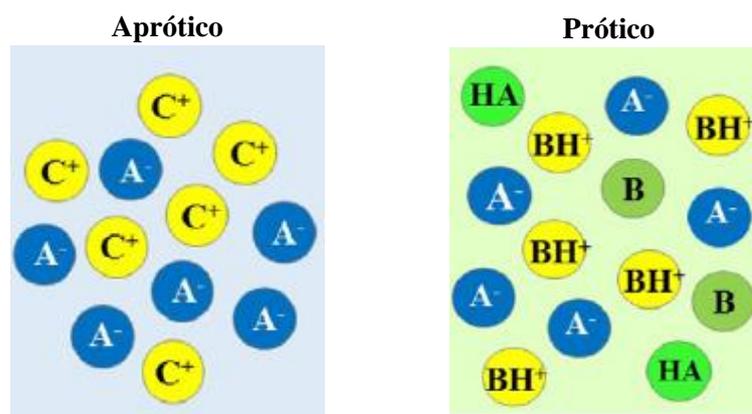


Figura 2.15 - Classificação dos líquidos iônicos em apróticos e próticos (adaptado de Wojnarowska e Paluch, 2015).

Os principais fatores que influenciam o sistema de extração líquido-líquido são o pH inicial da fase aquosa, a concentração inicial dos metais, razão volumétrica entre a fase

orgânica e aquosa, ou seja, volume das fases, tempo de contacto entre as fases e a temperatura (Hernández-Fernández et al., 2010; Regel-Rosocka, 2009; Nayl e Aly, 2015; Wei et al., 2016).

No presente estudo utilizou-se um IL de amónio quaternário para a extração de metais, Zn(II) e Cr(III), da fase aquosa para a fase orgânica. Este IL é o cloreto de trioctilmetilamónio, conhecido comercialmente por Aliquat[®] 336, referido ao longo deste trabalho como [TOMA][Cl]. Este IL é composto por um catião orgânico com dimensões substancialmente superiores ao anião (cloreto). O ião de amónio quaternário consiste num átomo de azoto ligado a três cadeias alquilo (C₈) e a um grupo metilo, resultando numa geometria tetraédrica assimétrica, como se mostra na Figura 2.16.

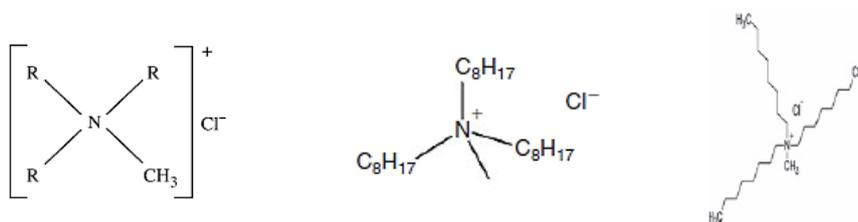


Figura 2.16 - Representações alternativas da estrutura molecular dos iões constituintes do [TOMA][Cl].

3. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica dos estudos relativos à extração de zinco divalente e crómio trivalente através de diferentes líquidos iónicos.

3.1. Extração de Zn(II) e outros metais com recurso a líquidos iónicos

A extração de zinco divalente pode ser conseguida através de diversos ILs. A Tabela 3.1 resume alguns estudos acerca da extração líquido-líquido de Zn(II) com recurso a ILs, em particular através do líquido iónico [TOMA][Cl].

Tabela 3.1 - Estudos da extração líquido-líquido com recurso a ILs.

Referência	Metal extraído	Líquido iónico	Condições operatórias	Comentários
[TOMA][Cl]				
McDonald e Lin (1975)	Zn(II), Cd(II)	[TOMA][Cl]	Fase aquosa: 1 g·L ⁻¹ Zn(II) ou 2 g·L ⁻¹ Cd(II); 1 M HCl Fase orgânica: 5%(v/v) de [TOMA][Cl] em xileno Tempo de agitação: 3 min T = 25 °C	O IL extrai completamente o Zn(II) e o Cd(II). O equilíbrio é atingido em 15s. Extrações: a até pH 7, mais de 99% de Cd(II); pH de 7 – 89% de zinco; pH 7,5 – 66% de zinco; pH de 10,1 – 81% de Cd(II); pH de 10, sendo o pH ajustado com NaCl mais de 95% de zinco e de cádmio são extraídos.
Wassink et al. (2000)	Zn(II), Cd(II)	[TOMA][Cl] [TOMA][SCN]	Fase aquosa: 5 g·L ⁻¹ de metal na presença de NaCl, NaNO ₃ e Na ₂ SO ₄ Fase orgânica: 30%(v/v) de IL em Solvesso 100 (80%(v/v)) e Exxsol D-80 (20%(v/v)) Tempo de agitação: 20 min T = 25 °C	Ambos os IL extraem fortemente os metais das soluções aquosas, mostrando grande capacidade de extração. O <i>loading</i> máximo foi de 18 g L ⁻¹ para Zn(II) e 28 g L ⁻¹ para Cd(II). A extração de Zn(II) foi favorecida em relação ao Cd(II). Os <i>loading</i> máximos de Zn(II) de NaCl, NaNO ₃ e Na ₂ SO ₄ foram 20 g·L ⁻¹ , 9 g·L ⁻¹ e 6 g·L ⁻¹ , respetivamente.
Hernández-Fernández et al. (2010)	Zn(II), Cd(II), Fe(III), Cu(II)	[TOMA][Cl] [C ₄ -mim][BF ₄] [C ₈ -mim][PF ₆] [C ₄ -mim][PF ₆] [C ₄ -mim][NTf ₂] [C ₈ -mim][NTf ₂]	Fase aquosa: 100 mg·L ⁻¹ de metal; 1 M HCl Volumes iguais Tempo de agitação: 5 min T = 30 °C	A remoção de Zn(II), Fe(III) e Cd(II) é praticamente completa com [TOMA][Cl], e certa de 80% de remoção de Cu(II). O [C ₈ -mim][BF ₄] remove Zn(II) e Cd(II) praticamente na totalidade. As experiências com os restantes ILs ficaram abaixo de 70% de eficiência de extração.

Tabela 3.1 - Estudos da extração líquido-líquido com recurso a ILs (continuação).

Referência	Metal extraído	Líquido iónico	Condições operatórias	Comentários
[TOMA][Cl]				
Nowak et al. (2010)	Zn(II)	[TOMA][Cl] [TOMA][BF ₄] [TETP][Cl] [TETP][PF ₆] [TETP][Br] [TETP][BF ₄] [TETP][NTf ₂] [TETP][Bis]	Fase aquosa: 5 g.L ⁻¹ de Zn(II); 0,58 M HCl; 5M Cl ⁻ (teor de cloreto ajustado com NaCl) Fase orgânica: IL em 0,2 M de tolueno O/A = 1 Tempo de agitação: 30 min T = 20 °C	Os sais de amónio ([TOMA]) e fosfónio ([TETP]) contendo Cl e Br ultrapassam os 90% de remoção. O equilíbrio é atingido em 5 min. A eficiência de extração dos ILs diminui com o aumento da hidrofobicidade do anião: [TETP][Cl] > [TETP][Br] > [TETP][Bis] > [TOMA][Cl] > [TOMA][BF ₄] > [TETP][BF ₄] > [TETP][PF ₆] > [TETP][NTf ₂].
Ríos et al. (2012)	Zn(II), Cd(II), Cu(II), Fe(III)	[TOMA][Cl] [C ₄ -mim][BF ₄] [C ₄ -mim][PF ₆] [C ₈ -mim][PF ₆] [C ₄ -mim][NTf ₂] [C ₈ -mim][NTf ₂]	Fase aquosa: 0,1 a 5 g.L ⁻¹ de metal; HCl 1 M Volumes iguais: 1 mL de cada fase Tempo de agitação: 5 min T = 30 °C	O [TOMA][Cl] permitiu uma EE para Zn(II), Cd(II) e Fe(III) superiores a 90%. No [C ₄ -mim][BF ₄] a extração foi quase completa do Zn(II) e Cd(II), enquanto para Cu(II) e Fe(III) foi próxima de zero. Para os restantes ILs a diminuição na EE é mais marcada, diminuindo continuamente com o aumento das concentrações de metais.
Stojanovic e Keppler (2012)	Zn(II), Cd(II), Fe(III)	[TOMA][Cl] [C ₈ -mim][BF ₄] [C ₈ -mim][PF ₆] [C ₄ -mim][PF ₆] [C ₄ -mim][NTf ₂] [C ₈ -mim][NTf ₂]	Fase aquosa: 0,1 g.L ⁻¹ de metal; HCl 1 M	Usando [TOMA][Cl] temos extrações de 100% de Zn(II), Cd(II), Fe(III). Para [C ₈ -mim][BF ₄] extrações de 100% de Zn(II) e Cd(II) e 0% de Fe(III). O Zn(II) não é extraído pelos restantes ILs. Para o Cd(II) temos extrações de ~28% de [C ₄ -mim][PF ₆] e [C ₈ -mim][NTf ₂], e de ~22% de [C ₄ -mim][NTf ₂]. No Fe(III) extrações de ~20% de [C ₈ -mim][PF ₆], [C ₄ -mim][PF ₆], [C ₄ -mim][NTf ₂] e [C ₈ -mim][NTf ₂].
Pospiech e Chagnes (2015)	Zn(II), Cu(II)	[TOMA][Cl] Cyanex-272	Fase aquosa: 0,01 M Zn(II) ou 0,01 M Cu(II) em 1M NaCl (ajustar o teor de cloreto) pH ajustado com adição de 2 M NaOH ou 6 M HCl para o pH requerido Fase orgânica: 0,06 M [TOMA][Cl] em querosene; 0,1 M Cyanex 272 em querosene Volumes iguais; O/A = 1 Tempo de agitação: 20 min T = 25 °C	O aumento do pH de 0,5 a 3,8 é responsável por um aumento da extração de Zn(II) e Cu(II) pelo Cynaex-272. Com o aumento do pH para [TOMA][Cl] a EE do Zn(II) e do Cu(II) são aproximadamente iguais em toda a gama, sendo de ~85% e ~10%, respetivamente. Um aumento na concentração de cloreto de 0,1M para 2M é responsável por um ligeiro aumento da EE de Zn(II) e um aumento mais acentuado da EE de Cu(II) pelo [TOMA][Cl], devido à formação de complexos de metal aniónicos extraíveis.

Tabela 3.1 - Estudos da extração líquido-líquido com recurso a ILs (continuação).

Referência	Metal extraído	Líquido iônico	Condições operatórias	Comentários
Outros metais/ILs				
Vidal et al. (2004)	Zn(II), Cr(VI), Cu(II)	[C _n -mim][PF ₆] [C _n -mim][BF ₄]	Fase aquosa: 300 mg·L ⁻¹ de metal O/A = 1:2 Volumes 2 mL:4 mL Tempo de agitação: 12 h T = 22 °C	O coeficiente de distribuição (D) é dado pela concentração do soluto da fase IL a dividir pela concentração do soluto na fase aquosa. O D entre 0,11 e 0,15 para o Cu(II) e Zn(II) usando [C ₈ -mim][BF ₄] e [C ₆ -mim][PF ₆] indicaram um baixo nível de extração. O D do Cr(VI) é de 0,45 e 19 para o [C ₆ -mim][PF ₆] e [C ₈ -mim][BF ₄], respetivamente.
Wei et al. (2016)	Au(III), Pt(IV), Pd(II)	[TOMA][Cl]	Fase aquosa: 200 mg·L ⁻¹ de cada, Au(III), Pt(IV) ou Pd(II); HCl 0,1 M Fase orgânica: 0,6 g·L ⁻¹ [TOMA][Cl] em benzeno Volumes iguais de cada fase: 40 mL pH da fase aquosa de 1 a 5 Tempo de agitação: 0 a 30 min T = 25 °C	A EE do Au(III) foi >99% com 0,5min, depois deste tempo a extração permaneceu quase constante. Durante 30min a EE de Pt(IV) foi de <5% e do Pd(II) foi de 7%. Para a gama de pH a EE atingiu para o Au(III) os ~100% em toda a faixa, o Pt(IV) aumentou de 3,51 a 6,10% e o Pd(II) aumentou de 6,59 a 17,04%.
Fábrega e Mansur (2007)	Hg(II)	[TOMA][Cl]	Fase aquosa: 1 a 3 mM Hg(II) Fase orgânica: [TOMA][Cl] em querosene e 1-octanol A concentração inicial da fase orgânica sobre a concentração inicial de Hg(II) entre 0,5 a 4,5 mM O/A = 1 T = 25 °C pH = 1	A adição de 1-octanol é para a eliminação da formação da terceira fase. A EE foi encontrada no primeiro minuto a 98,7%, foi estabilizando e no segundo minuto a EE é de 99,6%. EE de Hg(II) aumenta com o pH (0-2), tornando-se praticamente constante a pH≥1, sendo de 99,97%. A cinética de extração é rápida e o Hg(II) foi extraído a partir de soluções muito ácidas (pH≥1) dentro de 5 min.
Regel-Rosocka (2009)	Zn(II)	[TETP][Cl] [TETP][NTf ₂]	Fase aquosa: 0,5 a 90 g·L ⁻¹ de metal; HCl 0 ou 0,58 M Fase orgânica: IL em 0,04-0,86 M tolueno O/A = 1 Tempo de agitação: 10 s a 60 min T = 25 °C	A extração de Zn(II) com [TETP][Cl] é muito rápida e eficiente, tendo uma EE acima dos 95%. Sendo que a EE é ~100% após 15 min. O [TETP][NTf ₂] extrai Zn(II) lentamente, atingindo apenas 20% de EE após 60 min. A presença de HCl na fase aquosa inicial aumenta a extração de Zn(II).

Tabela 3.1 - Estudos da extração líquido-líquido com recurso a ILs (continuação).

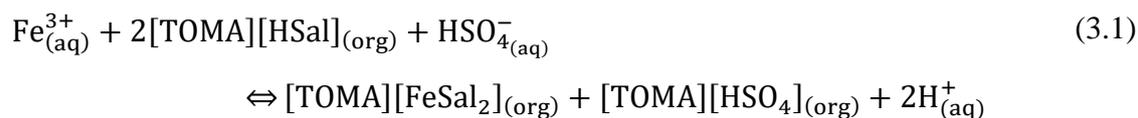
Referência	Metal extraído	Líquido iónico	Condições operatórias	Comentários
Outros metais/ILs				
Hernández et al. (2013)	Zn(II)	[TETP][Cl] [TETP][NTf ₂] 1-BOP	Fase aquosa: 10 mg·L ⁻¹ de Zn(II) Fase orgânica: 0,1 M de IL em querosene e n-decanol (50%(v/v)) O/A = 1 Tempo de agitação: 120 min T = 25 °C	As condições ótimas de extração foram: [TETP][NTf ₂] a pH 9,2 extraiu 98%; [TETP][Cl] a pH 3,2 extraiu 68%; 1-BOP a pH 7,6 extraiu 100%. Quando o 1-BOP foi utilizado como IL a extração de Zn(II) foi muito alta, mas o uso deste IL não é recomendado devido à sua alta solubilidade em água.
Mahandra et al. (2017)	Zn(II), Cd(II)	[TETP][Bis]	Fase aquosa: 20 mg·L ⁻¹ de metal; 1 M HCl Fase orgânica: 2 mM IL em tolueno Volumes iguais Tempo de agitação: 6 min T = 25 °C	O [TETP][Bis] foi colocado em contacto com fases aquosas frescas até estar saturado, ou seja, até a % EE ser ~0. A saturação da fase orgânica em relação a Zn(II) e Cd(II) é alcançada após 9 e 7 contactos, respetivamente.

Da análise da Tabela 3.1 pode concluir-se que a extração de zinco divalente pode ser conseguida usando alguns grupos de ILs, à base de amónio, piridínio, fosfónios e imidazólios.

Na extração à base de amónio, pela Tabela 3.1 o IL composto pelo catião [TOMA] e pelos aniões [Cl] e [SCN] conseguem remover Zn(II), Cd(II), Fe(III) Cu(II), Au(III), Hg(II), Pt(IV) e Pd(II) com eficiências de extração em condições ácidas de 89%, 90%, 90%, 80%, 99%, 99%, 5% e 7%, respetivamente (McDonald e Lin, 1975; Wassink et al., 2000; Fábrega e Mansur, 2007; Nowak et al., 2010; Wei et al., 2016).

Alguns sistemas de extração em IL operam de maneira muito eficiente, ou seja, têm a vantagem de conseguir remover múltiplos iões metálicos de matrizes aquosas sem adição de agentes complexantes (Regel-Rosocka e Wisniewski, 2011).

Egorov et al. (2010) estudaram a extração de Fe(III), Cu(II), Ni(II), Mn(II) de várias soluções de sais, de sulfato, nitrato, cloreto, cloreto, respetivamente, utilizando salicilato de triocilmetilamónio [TOMA][Sal] com IL. Este IL eficientemente extrai Fe(III) e Cu(II) com percentagens de 99 e 89%, respetivamente. O anião do IL é modificado obtendo ácido salicilato. O mecanismo proposto do equilíbrio total da extração de Fe(III) pode ser representado na Equação (3.1).

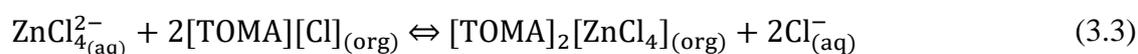


Quanto à extração de íons metálicos divalentes, o equilíbrio geral de duas fases pode ser representado pela Equação (3.2) (Egorov et al., 2010).

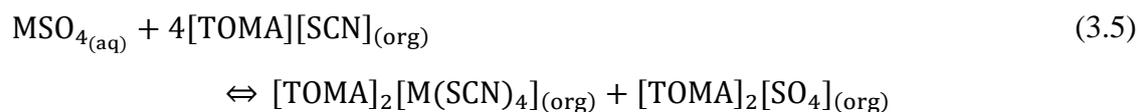
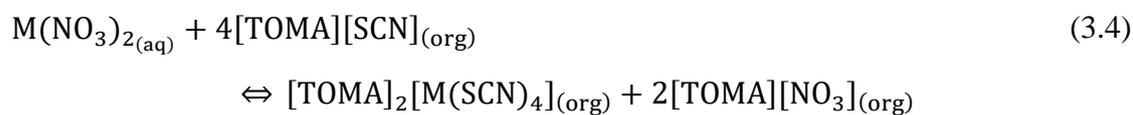


Onde M é Cu(II), Ni(II) e Mn(II).

Pospiech e Chagnes (2015) estudaram a extração de Zn(II) de soluções aquosas de cloreto por [TOMA][Cl], sendo este facilmente extraído com este tipo de IL. A eficiência de extração atingirá 85%, e o mecanismo de extração é o proposto na Equação (3.3). O zinco divalente é um bom aceitador de cloretos e por consequência forma complexos aniônicos cloratos estáveis em fase aquosa, como o ZnCl_3^{-} e o ZnCl_4^{2-} (Ding et al., 2018).



Wassink et al. (2000) investigaram a remoção de metais de Zn(II) e Cd(II) na presença de NaCl, NaNO₃ e Na₂SO₄ com recurso a [TOMA][Cl] e [TOMA][SCN]. Na presença de NO₃⁻ e SO₄⁻ com recurso ao IL [TOMA][SCN] sugeriu os seguintes mecanismos, Equações (3.4) e (3.5).



onde M é o íon metálico.

Na extração com IL à base de piridínio, Tabela 2.3, subcapítulo 2.2, Hernández et al. (2013) concluíram que a extração de Zn(II) com 1-BOP foi muito alta, mas o uso deste não é recomendado devido à sua alta solubilidade em água, absorvendo facilmente esta, ou seja, é demasiado hidrofílico, sendo uma característica não desejada neste âmbito.

Do mesmo modo, os ILs à base de fosfônio referenciados acima são [TETP][Cl], [TETP][PF₆], [TETP][Br], [TETP][BF₄], [TETP][NTf₂], [TETP][Bis] e Cyanex-272. Os mais usados em processos de separação são [TETP][Cl] de nome comercial Cyphos IL 101, o [TETP][Bis] de Cyphos IL 104 e por fim, o [TETP][NTf₂] de Cyphos IL 109, apresentados na Figura 3.1.

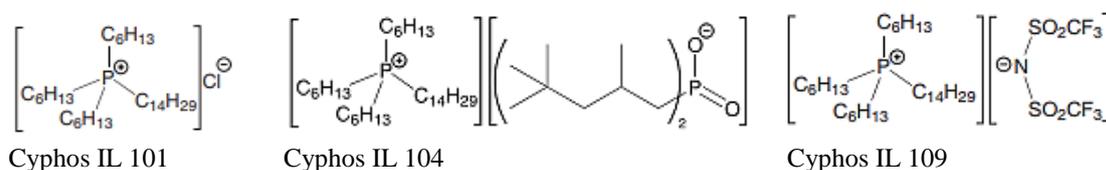


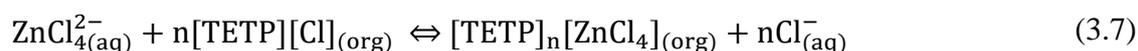
Figura 3.1 - Estruturas de IL à base de fosfônio.

Para explicar o mecanismo de extração de Zn(II) utilizando ILs à base de fosfônio, Regel-Rosocka (2009) assumiu que a extração podia ser realizada de acordo com dois mecanismos diferentes, dependendo da concentração de iões cloreto e, portanto, da distribuição dos complexos de cloreto de zinco:

(a) Adição de complexo de cloro neutro ao IL ([TETP][Cl]_(org)), Equação (3.6).



(b) Troca aniónica de cloretos num complexo tetra cloro de zinco carregado negativamente, Equação (3.7).



onde (aq) e (org) é a fase aquosa e orgânica, respetivamente.

Regel-Rosocka e Wisniewski (2011) exemplificaram os mecanismos de extração para o Cyphos IL 101, ou seja, [TETP][Cl], na presença de HCl. No início aumentou a extração de zinco divalente. A presença de HCl faz com que haja a formação do composto aniónico

clorato $ZnCl_4^{2-}$, que foi removido segundo o mecanismo representado na Equação (3.7). O complexo clorato que se forma é transportado para a fase orgânica e o anião que constitui o IL para a fase aquosa.

Os sais de fosfônio contendo Cl e Br conseguem ultrapassar os 90% de remoção do metal zinco divalente, atingindo o equilíbrio em 5 min. Em soluções de HCl depende fortemente da natureza do anião, quanto mais hidrofílico melhor. A eficiência de extração dos ILs diminui com o aumento da hidrofobicidade do anião: $[Cl] > [Br] > [Bis] > [BF_4] > [PF_6] > [NTf_2]$. A hidrofobicidade do anião $[NTf_2]$ diminui a probabilidade da transferência deste para a fase aquosa (Nowak et al., 2010). Por outro lado, o Zn(II) também pode ser extraído a pH levemente alcalino por $[TETP][NTf_2]$ obtendo uma eficiência de extração de 98% a pH 9,2 (Hernández et al., 2013).

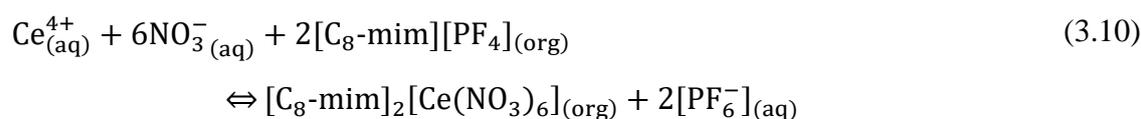
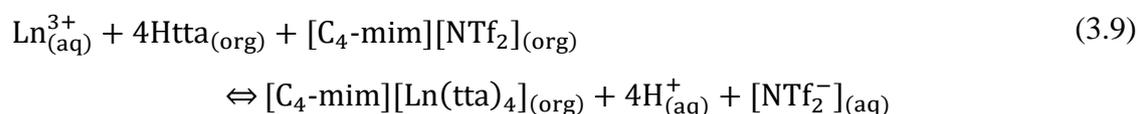
Por fim, existem ILs à base de imidazólio onde o seu catião é uma molécula composta por um anel aromático azotado, ligado a uma ou mais cadeias alquila, Tabela 2.3, subcapítulo 2.2. Existem assim ILs à base de imidazólio com diferentes catiões que aparecem frequentemente 1-(n-alkil)-3-metilimidazólio abreviadamente $[C_n\text{-mim}]$. Os catiões mais estudados, Tabela 3.1, são o 1-butil-3-metilimidazólio $[C_4\text{-mim}]$, 1-hexil-3-metilimidazólio $[C_6\text{-mim}]$ e 1-octil-3-metilimidazólio $[C_8\text{-mim}]$ e, os aniões mais utilizados neste caso são $[BF_4]$, $[PF_6]$ e $[NTf_2]$.

Tem sido indicado que a permuta catiónica é um mecanismo de extração de iões metálicos em solução aquosa com ILs compostos por imidazólio, realçando que afeta a eficiência de extração. O mecanismo proposto de permuta catiónica, consistindo este numa troca estequiométrica de um ião por outro, simplifica-se pela Equação (3.8) (Regel-Rosocka e Wisniewski, 2011).



O M é o ião metálico e o L o agente ligante. O catião metálico liga-se ao ligante na fase orgânica, e então é trocado pelo catião imidazólio $[C_n\text{-mim}^+]$ do IL. Quando o catião metálico se torna o resultado da extração, uma parte do IL está fortemente ligado na fase orgânica, logo a sua remoção é muito difícil. A perda de catião do IL para a fase aquosa não é vantajosa, uma vez que, pode significar maiores impactos ambientais. Um exemplo de outro mecanismo de permuta catiónica é a extração de La^{3+} com $[C_n\text{-mim}][NfO]$, em que o anião é nonafluorobutanossulfonato, sem a presença de ligantes adicionais.

O mecanismo oposto é o da permuta aniônica, neste é proposto a extração de Ln^{3+} no sistema com um ligante Htta (2-tioiltrifluoroacetona) em $[\text{C}_4\text{-mim}][\text{NTf}_2]$ (Jensen et al., 2003) na Equação (3.9), e na Equação (3.10) é proposto a extração de Ce^{4+} com anião de ácido nítrico em $[\text{C}_8\text{-mim}][\text{PF}_4]$ (Zuo et al., 2008).



Comparando os mecanismos das Equações (3.8) a (3.10), os mecanismos das Equações (3.9) e (3.10) parecem ser mais vantajosos, uma vez que não há perda de IL para a fase aquosa (Regel-Rosocka e Wisniewski, 2011).

Ríos et al. (2012) estudaram a extração de vários metais como referido na Tabela 3.1, concluíram que a extração de $\text{Zn}(\text{II})$ e $\text{Cd}(\text{II})$ foi quase completa com $[\text{C}_4\text{-mim}][\text{BF}_4]$, e para o $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Fe}(\text{III})$ foi próxima de zero. Para os ILs $[\text{C}_4\text{-mim}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_8\text{-mim}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_4\text{-mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_8\text{-mim}][\text{NTf}_2]$ a eficiência de extração foi diminuindo com o aumento das concentrações de metais. Concluindo assim que a eficiência de remoção depende da natureza do anião, ou seja, que a eficiência de remoção é inversamente proporcional ao grau da hidrofobicidade do anião. A hidrofobicidade do anião $[\text{NTf}_2]$ diminui a probabilidade da transferência deste para a fase aquosa, sendo que a possibilidade de passagem de aniões da fase de IL para a aquosa aumenta de $[\text{NTf}_2] < [\text{PF}_6] < [\text{BF}_4]$.

A concentração inicial de HCl desempenha um papel importante no processo de extração, pois um aumento na concentração de ácido envolve um aumento significativo na percentagem de extração. Este facto sugere que o mecanismo predominante de remoção dos iões metálicos utilizando IL baseados em imidazólio pode ser a formação de pares iónicos com o IL mediante HCl (Ríos et al., 2012). Concluindo assim que a presença de iões cloreto em solução tem influência positiva na extração de certos metais devido à formação de complexos aniónicos.

3.2.Extração de Cr(III) com recurso a líquidos iônicos

O outro metal pesado abordado é o crómio trivalente. A Tabela 3.2 resume alguns estudos acerca da extração líquido-líquido de Cr(III) com recurso a ILs.

Tabela 3.2 - Estudos da extração líquido-líquido do metal Cr(III) com recurso a ILs.

Referência	Metal extraído	Líquido iónico	Condições operatórias	Comentários
[TOMA][Cl]				
Wionczyk e Apostoluk (2004 ^b)	Cr(III)	[TOMA][Cl] [BDDMA][Br]	Fase orgânica: 0,05M [TOMA][Cl] em n-heptano contendo 1%(v/v) de 1-decanol; 0,05 M [BDDMA][Br] em benzeno contendo 3%(v/v) de 1-decanol O/A = 1 Tempo de agitação: 3 h T = 25 °C	O [TOMA][Cl] é o melhor extratante de Cr(III) a partir de soluções alcalinas do que o [BDDMA][Br]. Sob condições ótimas, foi avaliada as alterações na razão O/A entre 0,1 e 1 e as experiências provaram que a extração de Cr(III) está quase completa e não depende da razão O/A, com EE superiores a 99%.
Wionczyk et al. (2006)	Cr(III)	[TOMA][Cl] [TOMA][OH] [TOMA ₂][SO ₄]	Fase aquosa: 2,1 mM a 5,1 mM Cr(III); 0,05 M NaOH Fase orgânica: 0,05 M [TOMA][Cl], [TOMA][OH] e 0,025 M [TOMA ₂][SO ₄] em n-heptano O/A = 1 Tempo de agitação: 15 min Centrifugação 4000 rpm durante 5 min T = 25 °C	Sob condições ótimas, as EE com os IL estudados variam entre os 98,6% e 99,9%.
Wionczyk (2013)	Cr(III)	[TOMA][Cl]	Fase aquosa: 0,005 M Cr(III) com 0,3 ou 0,5 M de NaOH Fase orgânica: [TOMA][Cl] em 0,05 M de heptano e 1%(v/v) de 1-decanol O/A = 1 Tempo de agitação: 0,5 a 360 min Banho termostático com 140 rpm pH alcalino T = 25 °C	O aumento do tempo de extração e redução da concentração de NaOH na fase aquosa inicial de 0,5 a 0,3 M afeta positivamente a extração de Cr(III) a partir das soluções aquosas alcalinas de cloretos. Quanto menor a concentração de NaOH na fase aquosa, menor o tempo necessário para atingir o equilíbrio de extração de Cr(III) nas condições operatórias.

Tabela 3.2 - Estudos da extração líquido-líquido do metal Cr(III) com recurso a ILs (continuação).

Referência	Metal extraído	Líquido iónico	Condições operatórias	Comentários
[TOMA][Cl]				
Nayl e Aly (2015)	V(V), Cr(III)	[TOMA][Cl]	Fase aquosa: 2,1 mM V(V) ou 5,41 mM Cr(III) pH inicial ajustado com (6 mol·L ⁻¹) H ₂ SO ₄ ou NaOH para o valor desejado Fase orgânica: 0,4 M [TOMA][Cl] em querosene Volumes iguais: 5 mL cada Tempo de agitação: 30 min T = 25 °C	A EE depende principalmente do pH do meio aquoso. A extração de V(V) assim como do Cr(III) aumenta com o aumento do pH e com o aumento da concentração do IL. Em 8min para o V(V) atinge-se uma EE de 99,7%, enquanto que para o Cr(III) atinge-se uma EE de 2,9% em 20 min. O V(V) é extraído de preferência a pH mais baixo (0-2) com EE de 99,7% a pH 2. O Cr(III) é extraído a valores de pH mais elevados (9-12) com EE de 99,8% a pH 12. Sendo que a pH entre 0 e 11 a EE é praticamente nula.
Outros ILs				
Lanagan e Ibana (2003)	Cr(III)	Cyanex-272	[Cr]=0,01 mol·L ⁻¹ [Anião]=0,1 mol·L ⁻¹ [Cyanex-272]=0,3 mol·L ⁻¹ Tempo de agitação: 10 min O/A=1 T = 22 °C O pH da fase aquosa foi ajustada utilizando amoníaco.	A extração de Cr(III) com Cyanex-272 de soluções aquosas contendo vários aniões foi completa. A presença de aniões nitrato e cloreto tiveram pouco efeito na extração de Cr(III). O Cr(III) é extraído pelo Cyanex-272 na gama de pH de 3 a 6 a partir de uma variedade de soluções aquosas.
Ying et al. (2011)	Cr(III), Cr(VI)	[C ₄ -mim][PF ₆]	Fase aquosa: 90 µg·L ⁻¹ Cr(III) ou Cr(VI); 1,5 g·L ⁻¹ APDC O/A= 1 mL:10,8 mL Tempo de agitação: 10 min	Sob condições ótimas, o Cr(III) é removido com eficiências de 94,7 a 95,8% e o Cr(VI) de 91,8 a 93,4%.

A extração deste tipo de metal depende nomeadamente do pH e da concentração do metal. Em vários estudos comprova-se que o crómio trivalente é efetivamente extraído com o [TOMA][Cl] a partir de soluções aquosas alcalinas. Wionczyk et al. (2006) concluíram que a concentração inicial de Cr(III) na fase aquosa é menor que a concentração de extratante na fase orgânica, o equilíbrio de extração pode ser descrito pela Equação (3.11).



Na extração do crómio, a fase aquosa deve ser suficientemente alcalina com hidróxido de sódio antes da extração de Cr(III), de modo que os aniões de Cr(OH)₄⁻ sejam formados,

pH>10, Figura 2.11. No entanto, a concentração inicial de NaOH na fase aquosa fresca não deve ser muito alta porque o rendimento da extração de Cr(III) do meio alcalino depende da força iônica inicial das soluções frescas. Além disso, a extração de Cr(III) depende das concentrações e do tipo de eletrólito presente fase aquosa inicial.

Como o íon amônio tem uma carga positiva permanente, esta pode formar sais com aniões em uma gama de pH mais ampla do que as aminas primárias, secundárias e terciárias, de modo que o [TOMA][Cl] é aplicado na recuperação de vários metais em ambientes de pH ácido a levemente alcalino (Fábrega e Mansur, 2007; Stojanovic et al., 2010; Litaïem e Dhahbi, 2012; Stojanovic e Keppler, 2012; Nayl e Aly, 2015).

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais, métodos aplicados e técnicas analíticas utilizadas na extração de metais pesados de soluções aquosas recorrendo ao líquido iónico.

4.1. Reagentes

Todos os reagentes químicos usados foram de grau analítico e estão representados na Tabela 4.1. Todas as soluções aquosas utilizadas foram preparadas com água ultrapura.

Tabela 4.1 - Lista de reagentes usados nos procedimentos experimentais.

Nome	Fórmula química	Pureza	Fornecedor
Nitrato de zinco hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98%	Riedel-de-Haën
Nitrato de crómio nonohidratado	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	97%	Riedel-de-Haën
Cloreto de zinco	$ZnCl_2$	>80%	Merck
Ácido nítrico	HNO_3	65%	Chemi-lab NV
Ácido clorídrico	HCl	37%	Sigma-Aldrich
Cloreto de trioctilmetilamónio (Aliquat® 336)	[TOMA][Cl]	88,2-90,6%	Sigma-Aldrich

A Ficha de Dados de Segurança (MSDS – *Material Safety Data Sheet*) dos reagentes utilizados na presente dissertação apresenta-se no Anexo I, Tabela I.1.

4.2. Extração líquido-líquido

A preparação de soluções aquosas envolveu a pesagem de quantidades conhecidas de sal metálico numa balança digital e água ultrapura. O pH das soluções aquosas foi corrigido recorrendo a HNO_3 1M ou HCl 1M, sendo utilizado o medidor *Ceisoïn microph 2002*. Os ensaios de extração envolveram volumes iguais de cada fase (2 mL) colocados num tubo de centrífuga, Figura 4.1, vigorosamente agitado num banho termostático *Unitronic-OR* a temperatura controlada e com agitação de 100 agitações por minuto para

haver transferência dos metais entre a fase aquosa e a fase orgânica dentro de um tempo apropriado. Posteriormente, o tubo de centrífuga é retirado do banho termostático e colocado numa centrífuga, *Centrifuge model 2655*, durante 2 min a 4000 rpm para a separação das fases aquosa e orgânica, uma vez que ambas possuem densidades diferentes. Após a separação de fases, com o auxílio de uma seringa foi retirada a fase aquosa, armazenada e catalogada em tubos com tampa. O pH desta fase aquosa foi analisado com o medidor *Ceisoim microph 2002*. A concentração da fase aquosa, assim como a solução padrão de concentração conhecida, foi analisada por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF - *Elemental Analysis by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence*). O EDXRF é uma técnica analítica que permite determinar a composição química elementar da amostra, fornecendo informação quantitativa e qualitativa. Esta técnica pode ser classificada como um método de emissão atômica e, portanto, pode medir o comprimento de onda e a intensidade da luz emitida pelos átomos excitados na amostra, irradiada por um feixe de raios X primário. Como cada elemento emite uma radiação característica, permite determinar o tipo de elementos presentes na amostra. O equipamento utilizado foi Rigaku's ART e a gama de calibração foi de 0 a 1000 mg·L⁻¹.

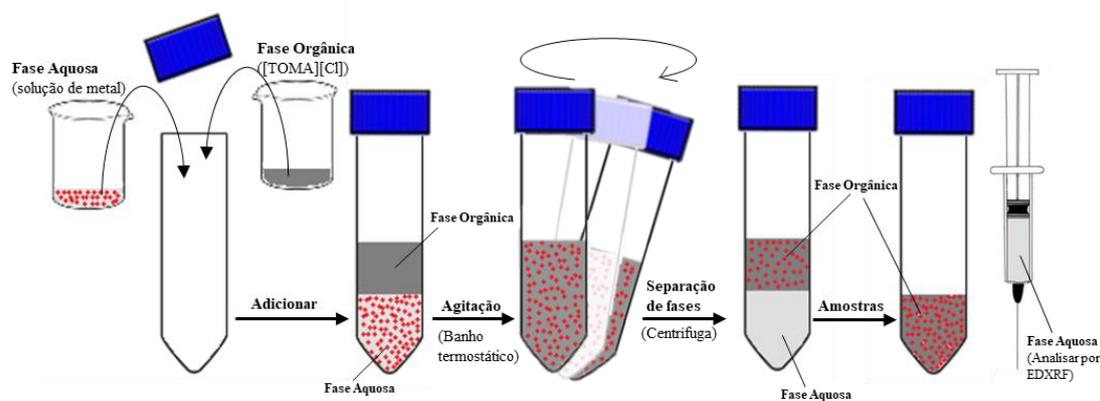


Figura 4.1 - Esquema do processo de extração líquido-líquido.

Conhecida a concentração dos íons metálicos presentes na fase aquosa antes e depois do processo de extração, a eficiência de extração, η , foi calculada pela Equação (4.1).

$$\eta = \frac{C_{0(aq)} - C_{f(aq)}}{C_{0(aq)}} \times 100 \quad (4.1)$$

onde $C_{0(aq)}$ é a concentração dos íões metálicos na amostra antes da extração ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), e $C_{f(aq)}$ é a concentração dos íões metálicos na amostra depois a extração ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

As razões de distribuição (D) podem ser determinados empiricamente a partir da Equação (4.2):

$$D = \frac{(C_{0(aq)} - C_{f(aq)}) \times m_{aq}}{C_{f(aq)} \times m_{IL}} \quad (4.2)$$

onde m_{aq} é a massa de fase aquosa (g) e m_{IL} é a massa de IL (g). Para determinar a massa de fase aquosa utilizada foi necessário medir a densidade. Para tal utilizou-se um picnómetro calibrado com água à temperatura de 25 °C.

4.3. Otimização do processo de extração

A metodologia para a otimização do pH de extração da fase aquosa é semelhante à descrita no subcapítulo 4.2. O estudo do pH foi realizado utilizando para soluções aquosas de 100 e 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Zn. O pH foi corrigido com HNO_3 1M. No caso da solução de 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Zn preparado com ZnCl_2 o pH foi corrigido com HCl 1M. Este estudo foi também realizado para as soluções de 100 e 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr(III) preparadas com $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Do mesmo modo, foi realizado com sal de nitratos uma mistura de 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Zn(II) com 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr(III) e também uma mistura de 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Zn(II) com 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr(III). O pH foi corrigido com HNO_3 1M. As soluções em diferentes concentrações foram preparadas a 4 valores de pH diferentes, entre a gama do 1,5 a 5,5. A medição de pH foi realizada com um medidor *Ceisoim microph 2002*. Volumes iguais de cada fase a pH diferentes são colocados em tubos de centrífuga. O restante procedimento é descrito no subcapítulo 4.2. Para cada valor de pH os ensaios foram feitos em duplicado. A concentração dos íões metálicos presentes na fase aquosa antes e depois do processo de extração foi medida através de EDXRF. A eficiência de extração para cada valor de pH foi calculada pela Equação (4.1).

4.4. Estudos cinéticos

A metodologia para a otimização do tempo de contacto é semelhante à descrita no subcapítulo 4.2. A solução de Zn(II) com 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ é colocada em contacto com igual volume de fase aquosa e orgânica (O/A=1) em oito tubos de centrífuga. Os tubos são

colocados num banho termostático com agitação, a cerca de 25 °C e a 100 agitações por minuto. Os tubos são retirados do banho de modo sequencial ao fim de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min. Cada um dos tubos é colocado durante 2 min a 4000 rpm na centrífuga para a separação das fases orgânica e aquosa. A fase aquosa foi retirada com o auxílio de uma seringa e armazenada em tubos com tampa até análise. O pH de cada fase aquosa foi analisado com o medidor *Ceisoim microph 2002*. A concentração da fase aquosa foi analisada por EDXRF.

4.5. Determinação da capacidade de *loading* do líquido iónico

A determinação da capacidade de *loading* do líquido iónico envolveu uma metodologia semelhante à descrita no subcapítulo 4.2. Volumes iguais de cada fase (2 mL) são colocados num tubo de centrífuga e colocado num banho termostático *Unitronic-OR* a 25 °C ou 50 °C com agitação de 100 agitações por min. Após 30 min, os tubos são retirados e colocados durante 2 min a 4000 rpm na centrífuga. Com o auxílio de uma seringa a fase aquosa foi retirada e armazenada. Mantendo a mesma fase de IL adiciona-se a esta uma solução aquosa fresca de ciclo para ciclo.

A concentração dos iões metálicos na fase de líquido iónico no ciclo i , $C_{0,i}$, foi calculada pela Equação (4.3).

$$C_{0,i} = (C_{0(aq),i} - C_{f(aq),i}) + C_{(0),i-1} \quad (4.3)$$

No primeiro ciclo $C_{(0),0} = 0$, porque se parte do IL fresco.

Onde, $C_{0(aq)}$ e $C_{f(aq)}$ são a concentração dos iões metálicos na amostra antes e depois da extração, respetivamente. O índice i corresponde ao número de ciclos de *loading*.

4.6. Análises por FTIR

A espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR - *Fourier-transform infrared spectroscopy*) foi usada para a identificação de grupos funcionais presentes no líquido iónico. Utilizou-se o equipamento da PerkinElmer modelo Frontier, obtendo-se espectros numa gama de números de onda de 4000-500 cm^{-1} e fazendo 32 scans/amostra com uma resolução de 4 cm^{-1} . Recorreu-se ao método de refletância total atenuada (ATR), que permitiu uma análise expedita do espectro infravermelho. Antes da

leitura da amostra efetuou-se um espectro “branco” sem a amostra de líquido iônico para remover qualquer interferência do meio envolvente.

Na realização da capacidade de *loading* do líquido iônico, foram retiradas amostras para a realização dos espectros de FTIR. O *loading* para a realização destes espectros foi feita com o carregamento do líquido iônico através da solução aquosa de zinco, na forma de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ com $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O FTIR foi realizado em 6 amostras, ciclo 0, 5, 10, 15, 20 e 25 ciclo de carregamento da fase orgânica. O ciclo 0 corresponde ao IL fresco.

4.7. Diagrama de Walden

Uma maneira de avaliar a ionicidade de líquidos iônicos é através do diagrama de Walden.

O diagrama de Walden relaciona as mobilidades iônicas (representadas pela condutividade molar, Λ , com a fluidez, η^{-1}) do meio através do qual os iões se movem.

Se o líquido for constituído por iões muito móveis, bastante independentes sobre o ponto de vista de interações a sua representação no diagrama de Walden será próxima da linha ideal. A posição desta é estabelecida usando soluções aquosas de KCl em alta diluição 0,01 M (MacFarlane et al., 2009; Schreiner et al., 2010).

Os dados de condutividade iônica, densidade e viscosidade foram usados para construir o diagrama de Walden. Esta regra foi usada para descrever o grau de ionicidade de ILs puros. As Equações (4.4) e (4.5) foram utilizadas para relacionar a condutividade molar limite (Λ^0) com a viscosidade dinâmica (η):

$$\Lambda^0 \cdot \eta = W = \text{constante} \quad (4.4)$$

$$\log \Lambda^0 = \log W + \log \eta^{-1} \quad (4.5)$$

Onde W é a constante também conhecida como o produto Walden. Introduzindo um fator fracionário, α , nas Equações (4.4) e (4.5), uma regra de Walden fracionária pode ser obtida para permitir que a inclinação varie no diagrama de Walden correspondente e, por ajuste linear de dados, o fator fracionário é reunido com a interação do gráfico $\log W'$, Equações (4.6) e (4.7):

$$\Lambda^0 \cdot \eta^\alpha = W' = \text{constante} \quad (4.6)$$

$$\log \Lambda^0 = \log W' + \alpha \cdot \log \eta^{-1} \quad (4.7)$$

Se os dados de viscosidade e condutividade dos ILs puros fossem medidos nas mesmas temperaturas, os resultados podem ser correlacionados no diagrama de Walden da mesma maneira que para soluções eletrolíticas. As condutividades molares limitantes de ILs puros, Λ ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$), são obtidas de acordo com a Equação (4.8), a partir de condutividade elétrica, κ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), e da concentração molar do IL, C (mol IL^{-1}).

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C} \quad (4.8)$$

Fazendo as devidas alterações na concentração molar do IL na Equação (4.8) obtêm-se a Equação (4.9):

$$\Lambda = \kappa \cdot V_m = \kappa \cdot \frac{M}{\rho} \quad (4.9)$$

onde, V_m ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) são os volumes molares, que por sua vez, podem ser obtidos a partir da massa volúmica de ILs, ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), e massas molares, M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Schreiner et al., 2010).

Na Figura 4.2 mostra-se o diagrama de Walden para diferentes líquidos iônicos apróticos e próticos.

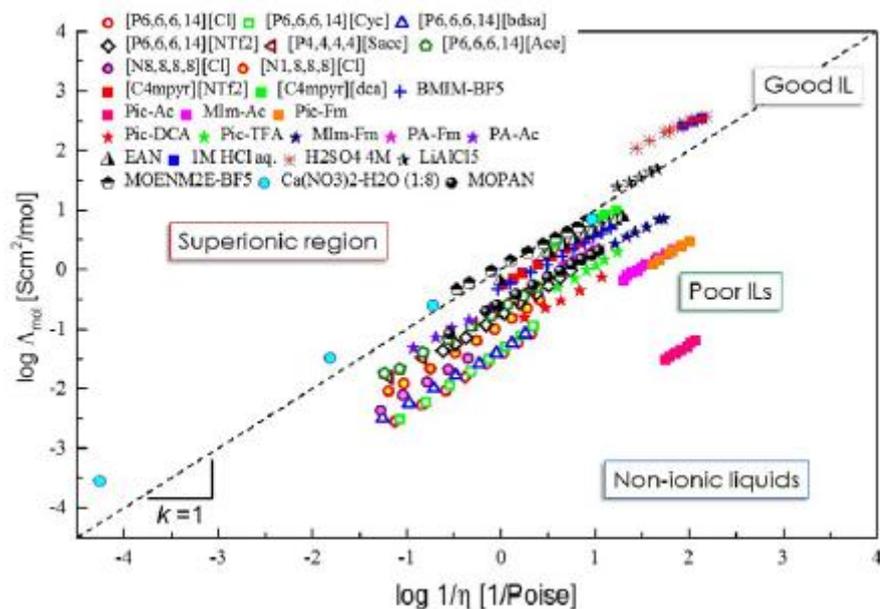


Figura 4.2 - Diagrama de Walden para diferentes líquidos iônicos apróticos e próticos (Wojnarowska e Paluch, 2015).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudo da extração de Zn(II)

5.1.1. Efeito do pH e da concentração inicial

O estudo do efeito do pH na extração de Zn(II) foi realizada na gama de 1,5 e 5,5, a 25 °C. Para tal foram testados dois sais metálicos: nitrato de zinco hexahidratado, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e cloreto de zinco, ZnCl_2 . A Figura 5.1 a) mostra a eficiência de extração de Zn(II) em função do pH, quando as soluções de zinco foram preparadas com sais diferentes. Para o nitrato de zinco foram testados dois níveis de concentração: $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Figura 5.1 b). Nas Tabelas II.1 à II.3 do Anexo II encontram-se os dados experimentais necessários para construir as figuras mencionadas anteriormente.

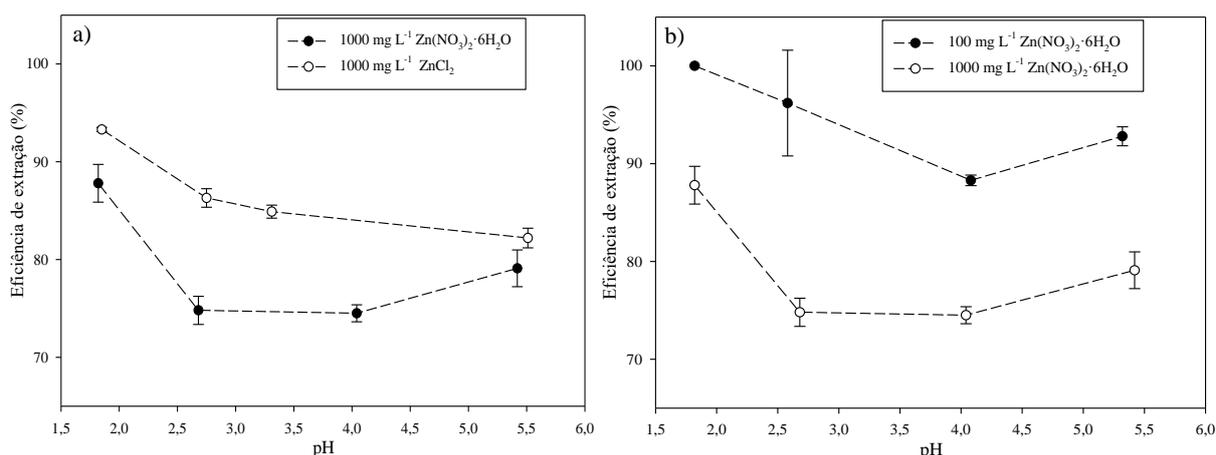


Figura 5.1 - Eficiência de extração de Zn(II) em função do pH: a) efeito do sal de zinco; b) efeito da concentração inicial (O/A=1; 25 °C; t=120 min).

Através da Figura 5.1 a) verifica-se que, para uma concentração inicial de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a remoção é mais eficiente utilizando ZnCl_2 , o que pode dever-se ao facto do [TOMA][Cl] possuir o anião cloreto (Cl⁻) que pode ser partilhado com o do sal. A eficiência de extração atinge um máximo para pH próximo de 2, apesar de ser superior para o sal de cloretos face ao sal de nitratos (93,3 e 87,8%, respetivamente). A Figura 5.1 b) permite verificar que, para pH=1,82, as eficiências de remoção para as concentrações de 100 e $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ do sal de nitratos foram de aproximadamente 100% e 87,8%, respetivamente.

Em geral, pelas Figuras 5.1 a) e b) observa-se que o [TOMA][Cl] é um bom extratante de Zn(II) atingindo sempre eficiências de extração elevadas quando o pH é muito baixo. Os resultados anteriormente obtidos para uma concentração de 100 mg·L⁻¹ usando sal de nitratos e HNO₃ para ajustar o valor de pH são corroborados por trabalhos anteriores, que mostraram também que o [TOMA][Cl] é um bom extratante de Zn(II) a pH<2 (Lima, 2016).

Neste contexto, Wassink et al. (2000) investigaram a remoção de Zn(II) de soluções contendo NaNO₃, e concluíram que na presença de NO₃⁻ a forma dominante de Zn(II) é Zn(NO₃)₂. Este facto está de acordo com o diagrama de potencial-pH da Figura 2.6.

Nowak et al. (2010) e Pospiech e Chagnes (2015) referem que à medida que o pH se aproxima de 1,5 a eficiência de extração é superior a 85%. Na presença de Cl⁻ em excesso é formado o complexo ZnCl₄²⁻ e o Zn(II) é removido por permuta aniónica com o IL. Nos estudos realizados por Ríos et al. (2012), obtiveram-se EE superiores a 90% de Zn(II) em concentrações de 100, 480, 1000 e 5000 mg·L⁻¹.

Outros estudos que utilizaram sais de cloro como fonte de zinco, tal como neste trabalho também recorreram a HCl para realizar o ajuste de pH, tendo sido observado que o Zn(II) é completamente removido de soluções aquosas ácidas (Hernández-Fernández et al., 2010; Nowak et al., 2010; Pospiech e Chagnes, 2015; Ríos et al., 2012).

Os ensaios cujos resultados são apresentados nas secções seguintes foram realizados com o sal de nitratos, para a extração de zinco divalente. Como o valor máximo de EE foi obtido para pH=1,82, os restantes testes foram efetuados garantindo pH<2.

5.1.2. Cinética de extração

Os ensaios anteriormente realizados na secção 5.1.1 tiveram como pressuposto que ao fim de 2 h se atingia o equilíbrio. Contudo, importa conhecer a cinética do processo de extração de modo a determinar de forma mais objetiva, o tempo que é requerido para atingir as condições de equilíbrio.

A Figura 5.2 a) representa a eficiência de extração (%) em função do tempo de extração da solução de zinco divalente com concentração inicial de aproximadamente 1000 mg·L⁻¹, a pH=1,82 e 25 °C. Na Figura 5.2 b) é possível observar a razão de distribuição do Zn(II) em função do tempo de extração calculada pela Equação (4.2). O procedimento experimental para a determinação da razão de distribuição encontra-se descrito no Anexo

III. Os dados experimentais utilizados na Figuras 5.2 a) e b) encontram-se na Tabela III.2 do anexo referido.

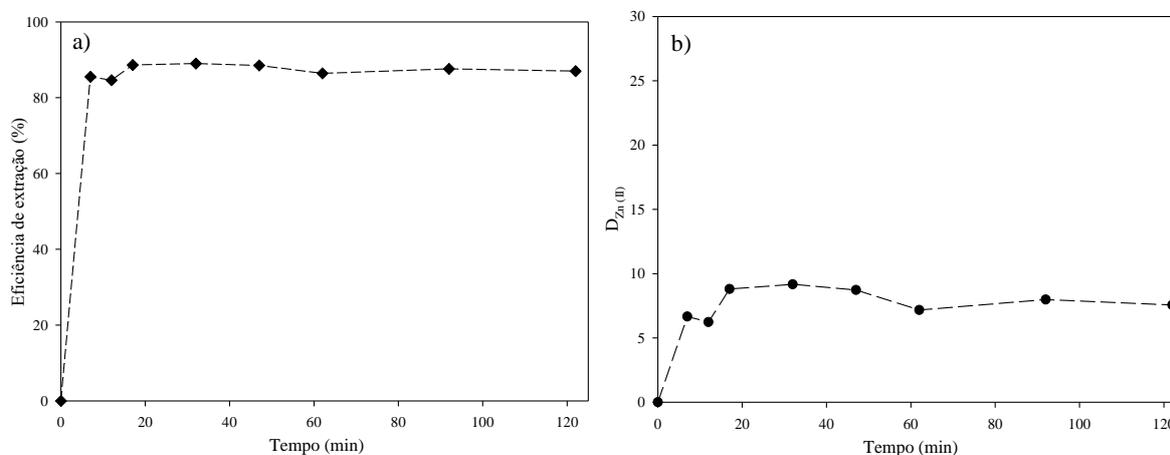


Figura 5.2 - Influência do tempo de extração a) na eficiência de extração b) na razão de distribuição de Zn(II) ($C_0 \approx 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; O/A=1; $25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH}=1,82$).

Ao analisar a Figura 5.2 a)-b), os resultados revelam que a cinética de extração é muito rápida. De facto, ao fim de 5 min, a EE já atingiu valores próximos do equilíbrio anteriormente reportados na Figura 5.1 a) (cerca de 87%). Deste modo, vai considerar-se que 30 min é um tempo que garante condições de equilíbrio, tendo sido este o tempo usado nos testes subsequentes. Estes resultados são também evidenciados pela razão de distribuição, Figura 5.2 b), em que se atingem valores de cerca de 8 em condições de equilíbrio. McDonald e Lin (1975) reportaram que 15 s era suficiente para atingir o equilíbrio; Nowak et al. (2010) indicam, tal como no presente estudo, o valor de 5 min. Kim et al. (2018) assumiram que nas extrações de Zn(II) com [TOMA][Cl] um período de 2 h assegurava condições de equilíbrio.

5.1.3. Determinação da capacidade de *loading* do líquido iónico

A determinação da capacidade de *loading* do IL, neste caso corresponde à quantidade máxima de iões zinco que o [TOMA][Cl] consegue extrair na sua estrutura. Este estudo foi feito segundo a metodologia descrita no subcapítulo 4.5. A solução fresca adicionada de ciclo para ciclo foi de sal metálico $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com concentração de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\text{pH} < 2$. Estes ciclos foram repetidos várias vezes para determinar a capacidade de *loading* do metal no IL. As concentrações de equilíbrio e as eficiências de extração para

cada ciclo resultantes foram calculadas assumindo que a perda de IL entre os ciclos é desprezável. Nas Tabelas IV.1 e IV.2 do Anexo IV encontram-se os dados experimentais representados nas Figuras 5.3 e 5.4.

Efeito da Temperatura

Nas Figuras 5.3 a) e b) é possível observar a influência da temperatura de extração, ao longo de 12 ciclos de *loading*, na concentração de Zn(II) no IL e na eficiência de extração, respetivamente.

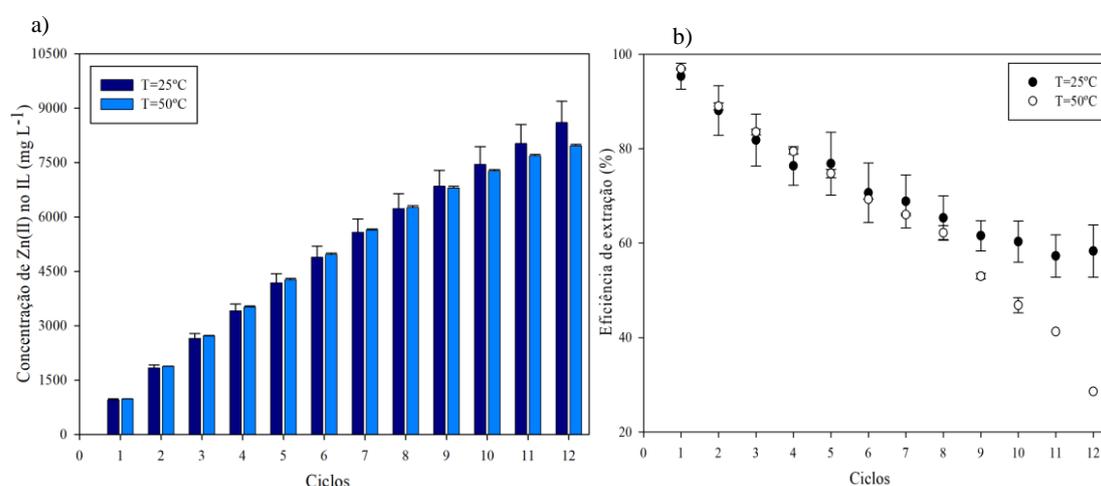


Figura 5.3 - Efeito da temperatura de extração ao fim de 12 ciclos na a) concentração de Zn(II) e na b) eficiência de extração ($C_0=1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $O/A=1$; 25 °C e 50 °C).

Através da Figura 5.3 a) é possível verificar que a 50 °C, para a solução fresca de 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ao fim de 12 ciclos de extração a capacidade máxima de *loading* foi de 7917,7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e para 25 °C obteve-se uma capacidade máxima de 8608,8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Contudo, ao fim de 12 ciclos a capacidade de *loading* a 50 °C e a 25 °C atingiram eficiências de extração de 28,6% e 58,3%, respetivamente (Figura 5.3 b)). Para o caso da temperatura mais elevada, a partir do ciclo 8, a eficiência de remoção do [TOMA][Cl] decresce rapidamente, conforme se pode confirmar pelos valores presentes na Tabela IV.2 do Anexo IV. Assim, pode concluir-se que a eficiência deste líquido iónico é, de algum modo, dependente da temperatura do processo.

Efeito do número de ciclos

Nas Figuras 5.4 a) e b) é possível observar a influência do número de ciclos na concentração de Zn(II) no IL e na eficiência de extração, respetivamente, ao longo de 25 ciclos a 25 °C.

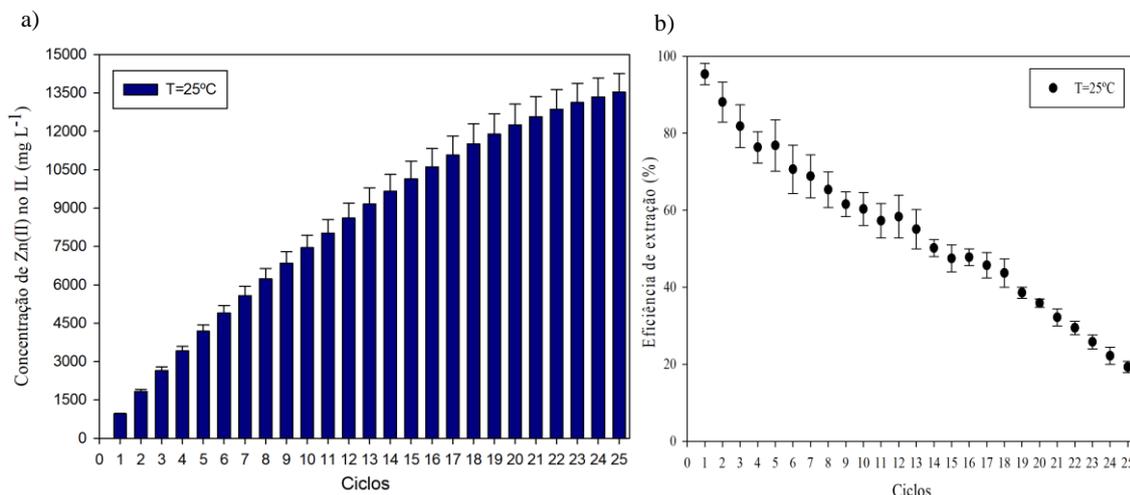


Figura 5.4 - Efeito do número de ciclos na a) concentração de Zn(II) e na b) eficiência de extração ($C_0=1000$ mg·L⁻¹; O/A=1; 25 °C).

Observando a Figura 5.4 a) verifica-se que a capacidade de *loading* de iões de Zn(II) a 25 °C até aos 25 ciclo atingiu a carga de 13543,1 mg·L⁻¹. Contudo, no ciclo 25 a eficiência de extração foi de apenas 19,3%. Em investigações anteriores, em apenas 5 ciclos e com uma solução aquosa fresca de 5000 mg·L⁻¹, foi possível carregar o [TOMA][Cl] com iões Zn(II) para valores de capacidade próximos de 20000 mg·L⁻¹ (Lima, 2016). Neste trabalho, para 1000 mg·L⁻¹, ao fim de 5 ciclos a capacidade de extração foi de 4185,0 mg·L⁻¹, ou seja, cerca de um quinto do valor referido anteriormente.

Na literatura, também Wassink et al. (2000) provaram que o [TOMA][Cl] extrai fortemente o metal Zn(II) de soluções aquosas. As capacidades máximas de *loading* quando o metal está na presença de NaCl, NaNO₃ e Na₂SO₄, foram 20000 mg·L⁻¹, 9000 mg·L⁻¹ e 6000 mg·L⁻¹, respetivamente. Assim, é possível concluir que a capacidade máxima de *loading* de Zn(II) pelo [TOMA][Cl] é de facto muito elevada, e pode ser de grande utilidade no tratamento de efluentes.

Para analisar a interação entre o zinco e o IL, foram analisados espectros de FTIR da fase orgânica antes e após a extração. Os espectros de FTIR da fase orgânica carregada a 25 °C com zinco na forma de nitratos, após 5, 10, 15, 20 e 25 ciclos, e da fase orgânica fresca, ciclo 0, são mostrados na Figura 5.5.

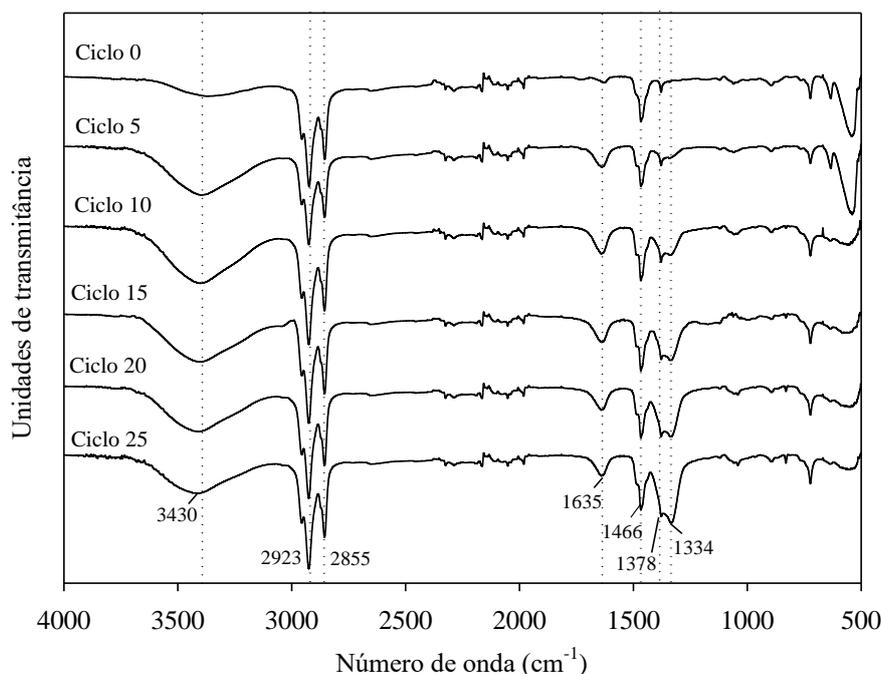


Figura 5.5 - Espectros infravermelho da fase orgânica inicial (ciclo 0) e após 5, 10, 15, 20 e 25 ciclos de extração.

Os espectros de FTIR do IL [TOMA][Cl], Figura 5.5, mostram a presença de bandas múltiplas de grupos metil ($-\text{CH}_3$) e metileno ($-\text{CH}_2-$) a 2923, 2855 cm^{-1} , que correspondem ao facto da amina quaternária conter três cadeias de hidrocarbonetos médios (Naz et al. 2016, Wei et al. 2016). A banda identificada a 1635 cm^{-1} é atribuída à vibração de grupos C–N do [TOMA][Cl], que com o aumento do número de ciclos o pico aumenta devido às interações com o zinco. O catião quaternário de amónio $(\text{CH}_3)\text{N}^+$ está associado às bandas 1466 e 1375 cm^{-1} (Ding et al., 2018). Em todos os espectros pode observar-se uma banda larga em torno de 3435 cm^{-1} , o que indica a presença de grupos O–H de moléculas de água, que se torna mais intenso com o aumento do número de ciclos de extração. Adicionalmente, o aumento do pico a 1635 cm^{-1} pode dever-se ainda a grupos O–H de moléculas de água (Naz et al., 2016; Ding et al., 2018). Este resultado indica que a separação do IL da solução aquosa poderá não ser completa, permanecendo alguma

água dissolvida no IL em todos os ciclos. Após a extração de zinco na forma de nitratos ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), observa-se ainda o aumento de algumas bandas de absorção com o aumento do número de ciclos de extração a 1378 e 1334 cm^{-1} , indicando a interação crescente entre as espécies de zinco e $[\text{TOMA}][\text{Cl}]$. Verifica-se uma provável supressão gradual da banda acentuada a 560 cm^{-1} com adição de $\text{Zn}(\text{II})$ nos diversos ciclos, tal poderá ser motivada pela inclusão dos iões $\text{Zn}(\text{II})$ na estrutura do IL.

5.2. Estudo da extração Cr(III)

Com o objetivo de analisar a eficiência de extração de iões $\text{Cr}(\text{III})$ na gama de pH de 1,5 a 5,5, foram realizados ensaios laboratoriais em duas concentrações iniciais diferentes: 100 e $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A pH 1,82, a solução de concentração $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ é praticamente transparente, enquanto que para $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a cor azul típica dos sais de crómio trivalente é bem perceptível, Figuras 5.6 a) e b).

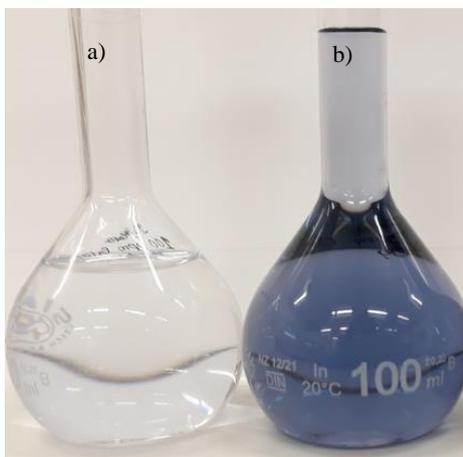


Figura 5.6 - Solução de $\text{Cr}(\text{III})$ com concentração inicial a) $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ b) $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Neste estudo verificou-se que a eficiência de extração é praticamente nula em toda a gama de pH testada em ambas as concentrações.

Nayl e Aly (2015) estudaram o efeito do pH entre 0 e 13, mencionando que de 0 a 11 a EE atinge 1,7%, ou seja, praticamente nula. A partir de pH 11, a EE aumenta bruscamente atingindo um valor máximo de 99,8% a pH 12. O estudo revela que o $\text{Cr}(\text{III})$ é extraído com o maior rendimento das soluções aquosas alcalinas por $[\text{TOMA}][\text{Cl}]$ como hidroxocromatos(III), $[\text{Cr}_n(\text{OH})_{3n-x}]^{x-}$. O $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ é a espécie dominante em soluções

com pH 12, como se deduz no diagrama de *Pourbaix* da Figura 2.9. A alta percentagem de remoção resulta da afinidade do [TOMA][Cl] com complexos aniónicos.

As soluções de Cr(III) preparadas apresentam um pH ligeiramente ácido, devido formação de iões $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Os sais de crómio comportam-se em soluções aquosas como ácidos fracos, doando iões H^+ à fase aquosa, processo de desprotonação. Para atingir um pH ótimo de extração, que segundo Nayl e Aly (2015) é de 12, ter-se-ia que adicionar quantidades elevadas de uma base.

Wionczyk e Apostoluk (2004^a) estudaram a extração de formas aniónicas de complexos de Cr(III) na presença de excesso de cloretos. Os seus estudos demonstraram que os compostos de amónio quaternário hidrofóbicos dissolvidos em hidrocarbonetos são capazes de extrair de forma eficaz Cr(III) a partir de soluções aquosas alcalinas. Os sais de amónio quaternário são conhecidos como bons extratantes de complexos aniónicos.

O [TOMA][Cl] é bem conhecido pela sua capacidade extrativa de iões metálicos por permuta aniónica. Segundo Rai et al. (1989) na gama de pH testada, o Cr(III) está presente nas seguintes espécies: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$. Dado que o Cr(III) não forma nenhuma espécie aniónica nas condições analisadas, este facto explica as EE praticamente nulas observadas no laboratório. Assim, foi possível concluir que este IL não é apropriado para a extração deste metal quando está presente em soluções aquosas ácidas.

5.3. Estudo da extração da mistura Cr(III) e Zn(II)

A eficiência de extração na mistura de Cr(III) e Zn(II) foi também estudada na gama de pH de 1,5 a 5,5, para duas concentrações iniciais diferentes de mistura de metais.

Nas Figuras 5.7 a) e b) é possível observar os resultados obtidos para as eficiências de extração do Zn(II) e em mistura com Cr(III) para as concentrações de 100 e 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respetivamente.

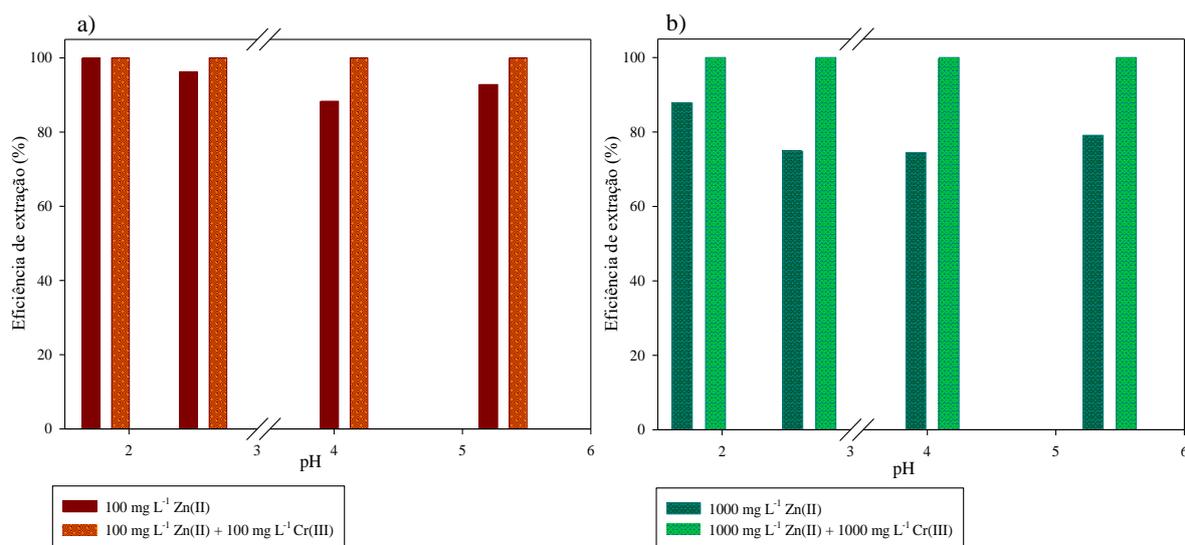


Figura 5.7 - Eficiências de extração do Zn(II) de soluções monocomponente e de soluções com Zn(II) e Cr(III) a) 100 mg·L⁻¹; b) 1000 mg·L⁻¹ (O/A=1; 25 °C).

Através da Figura 5.7 a) verifica-se que a presença de Cr(III) conjuntamente com Zn(II) promove eficiências de extração semelhantes às obtidas com o Zn(II) em soluções monocomponente. O mesmo não acontece para a concentração de 1000 mg·L⁻¹ onde as eficiências de extração de Zn(II) são aproximadamente 100% para a mistura de metais, enquanto que para o sistema monocomponente se obtiveram valores próximos de 80% (Figura 5.7 b)).

Contrariamente ao que acontece com o Zn(II), o Cr(III) permanece na fase aquosa, não sendo transferido para o IL, independentemente deste estar ou não na mistura com Zn(II). Assim, pode concluir-se que o [TOMA][Cl] tem elevada seletividade para o Zn(II) face ao Cr(III). Este resultado é importante, uma vez não foram encontrados na literatura estudos semelhantes.

5.4. Diagrama de Walden

Para se conseguir posicionar o [TOMA][Cl] no diagrama de Walden e assim compreender as características deste, foi necessário conhecer as suas principais propriedades termofísicas referidas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Propriedades termofísicas do [TOMA][Cl] na literatura.

Propriedades	[TOMA][Cl]	Referências
Massa volúmica, ρ (g·cm⁻³)	0,8875 e 0,8860 (25 °C)	Litaiem e Dhahbi, 2015
	0,844 (25 °C)	Stojanovic et al., 2010
	0,913 (25 °C)	Rao et al., 2011
Condutividade, κ (mS·cm⁻¹)	0,026 (25 °C)	Litaiem e Dhahbi, 2015
Viscosidade, η (cP)	1502,04 e 1450,0 (30 °C)	Litaiem e Dhahbi, 2015
	2088 (25 °C)	Stojanovic et al., 2010
	1443 (25 °C)	Rao et al., 2011
Massa molar, M (g·mol⁻¹)	404,16	Sigma-Aldrich, 2018

Com os dados da Tabela 5.1 foi calculada a condutividade molar do IL pela Equação (4.9) tendo-se obtido o valor de 0,01186 S·cm²·mol⁻¹. Desta forma, a posição do [TOMA][Cl] no diagrama de Walden é a indicada na Figura 5.8.

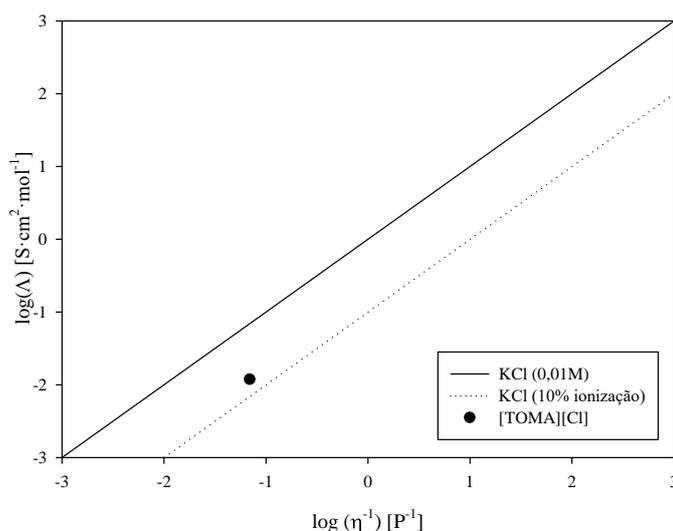


Figura 5.8 - Diagrama de Walden para [TOMA][Cl].

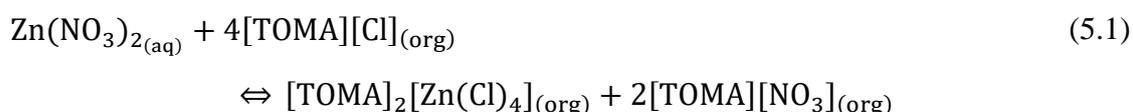
A posição ocupada pelo [TOMA][Cl] no diagrama de Walden correspondendo a uma espécie de fraca mobilidade dos seus iões, especialmente para o catião [TOMA] o qual possuiu um tamanho apreciável devido ao tamanho dos grupos alquila (C₈), que por sua vez promove interações devido a forças de Van der Waals (forças de dispersão). Já o anião [Cl] deverá ser mais móvel sendo, no entanto possível o seu emparelhamento com o catião devido a forças de Coulomb de modo a formar pares iónicos. No entanto, esta mobilidade do anião poderá influenciar o processo de extração do zinco da solução

aquosa. A incorporação de água (saturação do IL por água) no meio iónico leva ao abaixamento de viscosidade deste, podendo este facto contribuir para uma melhor mobilidade iónica e desta forma facilitar o mecanismo de extração (Platzer et al., 2017). Os resultados da Figura 5.3 mostraram que o aumento de temperatura de 25 para 50 °C, podem alterar a quantidade de metal extraído da fase aquosa. Adicionalmente, também a quantidade crescente do metal extraído poderá estar relacionada com a diminuição da viscosidade da fase do líquido iónico por incorporação de moléculas de água.

5.5. Mecanismos de extração de Zn(II)

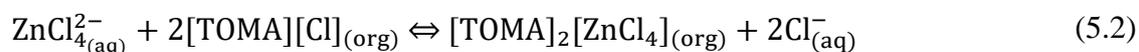
De acordo com a literatura, os mecanismos propostos para a extração de Zn(II) de soluções de aquosas em meio ácido podem ser representados pelas Equações (5.1) e (5.2).

De facto, na extração de Zn(II) em soluções de sais de nitratos, a pH ácido, a presença de NO_3^- conduz à espécie dominante $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Assim, o mecanismo de extração de Zn(II) com $[\text{TOMA}][\text{Cl}]$ pode ser representado, Equação (5.1) (Wassink et al., 2000):



Na extração de Zn(II) em soluções de sais de cloretos, a pH ácido, de acordo com a Figura 2.8, a espécie dominante é ZnCl_4^{2-} .

Assim, o mecanismo proposto à extração desta espécie aniónica é o indicado na Equação (5.2) (Pospiech e Chagnes 2015):



Apesar de no mecanismo da Equação (5.1) a ligação entre os aniões NO_3^- e o catião $[\text{TOMA}]$ do IL originar um composto na fase orgânica, há a possibilidade de permanecerem alguns aniões na fase aquosa. No caso do mecanismo da Equação (5.2) o Cl^- em fase aquosa pode aumentar durante o processo de extração.

6. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O processo de extração líquido-líquido estudado na presente dissertação, teve em vista a extração de íons metálicos, Zn(II) e Cr(III), em solução aquosa com recurso ao líquido iônico [TOMA][Cl]. A investigação incidiu na escolha do pH ótimo da solução aquosa para duas concentrações, e dois sais diferentes e na cinética de extração. Na seleção destes parâmetros estudou-se a sua influência na eficiência de extração. Foram realizados estudos da capacidade de *loading* do [TOMA][Cl] a 25 e 50 °C.

O estudo de extração de Zn(II) com recurso a [TOMA][Cl] revelou resultados notáveis. O sal metálico de nitratos a pH 1,82 apresenta eficiências de extração acima dos 87%, já o de cloretos a pH 1,85 atinge uma eficiência de extração superior a 90%.

A uma concentração de 1000 mg·L⁻¹, utilizando o sal metálico de nitratos a pH 1,82, o equilíbrio é atingido muito rapidamente, sendo considerado que 30 min garantem condições de equilíbrio.

A capacidade de *loading* do IL com Zn(II), evidenciou que o [TOMA][Cl] consegue reter na sua estrutura 13543,1 mg·L⁻¹ ao fim de 25 ciclos a 25 °C. A eficiência de extração no primeiro ciclo foi de cerca 95,4% e no 25 ciclo foi de 19,3%. A 50 °C a quantidade máxima de íons Zn(II) que o [TOMA][Cl] retém na sua estrutura é 7971,74 mg·L⁻¹. A eficiência de extração variou desde 96,9% até 28,6% ao longo de 12 ciclos de extração.

Na identificação dos grupos funcionais, os espectros de FTIR do IL [TOMA][Cl] apresentam bandas múltiplas de grupos metil (-CH₃) e metileno (-CH₂-). Para além disso exibe bandas de grupos C-N, indica a presença de grupos O-H provenientes de água na amostra, identifica um pico característico do catião quaternário de amónio (CH₃)N⁺. Assim, foi possível identificar os grupos funcionais do [TOMA][Cl] que interacionam com as espécies de zinco.

No estudo de extração do Cr(III), o [TOMA][Cl] demonstrou não ser o IL adequado para a extração deste metal em condições ácidas. Em relação ao estudo da extração da mistura dos íons Zn(II) e Cr(III), este IL evidenciou uma excelente percentagem de remoção de Zn(II) e uma percentagem nula de remoção de Cr(III).

O [TOMA][Cl] posiciona-se no diagrama de Walden como uma espécie de fraca mobilidade. O catião [TOMA] possui um tamanho considerável e deverá assim possuir baixa mobilidade devido a alguma intensidade das forças de Van der Waals que se

verificaram entre os grupos alquilo, comparativamente ao anião [Cl] onde este poderá ser mais móvel.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Continuar com os ciclos de *loading* a 25 °C de modo a determinar o número de ciclos máximos e assim determinar a capacidade máxima de *loading* do [TOMA][Cl];
- Estudar o efeito da razão O/A na eficiência de extração para diferentes concentrações iniciais de íons de zinco divalente;
- Analisar o *leaching* da fase do líquido iônico para a fase aquosa;
- Adicionar um solvente orgânico, como o querosene, ao [TOMA][Cl] para estudar a eficiência de extração;
- Realizar testes de *stripping*, explorando a utilização de agentes sugeridos na literatura;
- Investigar a extração de íons Cr(III) com recurso a [TOMA][Cl] em meio alcalino.

BIBLIOGRAFIA

- Al-Hinai, A., Al-Hinai, M. H., Dutta, J., 2014. Application of E_h-pH diagram for room temperature precipitation of zinc stannate microcubes in an aqueous media, *Materials Research Bulletin*, 49, 645-650.
- Anger, G., Halstenberg, J., Hochgeschwender, K., Scherhag, C., Korallus, U., Knopf, H., Schmidt, P., Ohlinger, M., 2012. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Chromium Compounds, 9, 157-191, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Azimi A., Azari, A., Rezakazemi, M., Ansarpour, M., 2017. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review, *ChemBioEng Reviews*, 4, 37-59.
- Bamhart, J., 1997. Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity, *Journal of Soil Contamination*, 6, 561-568.
- Beverkog B., Puigdomench, I., 1997. Revised Pourbaix Diagrams for Zinc at 25-300°C, *Corrosion Science*, 39, 107-114.
- Costa, R. B., 2012. Influência da Estrutura dos Iões de Líquidos Iônicos na Dupla Camada Elétrica das Interfaces Eléctrodo/Líquido Iónico, Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências Faculdade do Porto, Porto.
- Cui, H., Chen, J., Yang, H., Wang, W., Liu, Y., Zou, D., Liu, W., Men, G., 2013. Preparation and Application of Aliquat 336 Functionalized Chitosan Adsorbent for the Removal of Pb(II), *Chemical Engineering Journal*, 232, 372-379.
- Ding, K., Liu, Y., Tang, J., Zhou, Y., Lin, X., Hu, J., 2018. Efficiently enriching zinc(II) from and into ammonium chloride media with species regulation and Aliquat336. *Separation and Purification Technology*, 190, 100-107.
- Egorov, V., Djigailo, D., Momotenko, D., Chernyshov, D., Torocheshnikova, I., Smirnova, S., Pletnev, V., 2010. Task-Specific Ionic Liquid Trioctylmethylammonium Salicylate as Extraction Solvent for Transition Metal Ions, *Talanta*, 80, 1177-1182.
- European Environment Agency, 2017. European Union emission inventory report 1990–2015 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution

(LRTAP). Acesso 18/05/2018. Disponível em:
<https://www.eea.europa.eu/publications/annual-eu-emissions-inventory-report>

- Fábrega, F., Mansur, M., 2007. Liquid–liquid extraction of mercury (II) from hydrochloric acid solutions by Aliquat 336, *Hydrometallurgy*, 87, 83-90.
- Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418.
- Forsyth, S., Pringle, J., MacFarlane, D., 2004. Ionic liquids: An Overview, *Australian Journal of Chemistry*, 57, 113-119.
- Flieger, J., Grushka, E., Czajkowska-Zelazko, A., 2014. Ionic Liquids as Solvents in Separation Processes, *Austin Journal of Analytical and Pharmaceutical Chemistry*, 1, 1-8.
- Hernández-Fernández, F., Ríos, A., Anzola, A., Godinez., 2010. Use of ionic liquids as green solvents for extraction of Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} from aqueous solutions, *Chemical engineering transactions*, 21, 631-636.
- Hernández, L., Hernández, L. E., Legorreta, F., Avila-Rodriguez., 2013. Study of extraction of Zn (II) from ammoniacal media with ionic liquids, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 45, 631-636.
- International Zin Association, 2018. *Zinc in the Environment*. Acesso 09/07/2018. Disponível em: <https://www.zinc.org/environment/>
- Itoh T., 2007. Biotransformation in ionic liquid. *Future Directions in Biocatalysis*, 3-20.
- Jensen M. P., Neuefeind, J., Beitz, J., Skanthakumar, S., Soderholm, L., 2003. Mechanisms of Metal Ion Transfer into Room-Temperature Ionic Liquids: The Role of Anion Exchange, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125, 15466-15473.
- Kim, B., Lee, E., Kang, Y., Lee, J., 2018. Application of ionic liquids for metal dissolution and extraction, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 61, 388-397.

- Kumral, E., 2007. *Speciation of Chromium in Waters Via Sol-Gel Preconcentration Prior To Atomic Spectrometric Determination*, Thesis of Master of science in chemistry, Izmir Institute of Technology, İzmir.
- Lanagan, M. D., Ibana, D. C., 2003. The solvent extraction and stripping of chromium with Cyanex[®]272, *Minerals Engineering*, 16, 237-245.
- Lima, D., 2016. Recuperação de metais pesados com recurso a líquidos iónicos, Tese de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Litaïem, Y., Dhahbi, M., 2012. Measurements and correlations of viscosity, conductivity and density of na hydrophobic ionic liquid (Aliquat 336) mixtures with a non-associated dipolar aprotic solvent (DMC), *Journal of Molecular Liquids*, 169, 54-62.
- Litaïem, Y., Dhahbi, M., 2015. Physicochemical Properties of na Hydrophobic Ionic Liquid (Aliquat 336) in a Polar Protic Solvent (Formamide) at Different Temperatures, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36, 641-651.
- Lunk, H. J., 2015. Discovery, properties and applications of chromium and its compounds. *ChemTexts*.
- MacFarlane, D., Forsyth, M., Izgorodina, E., Abbott, A., Annat, G., Fraser, K., 2009. On the concept of ionicity in ionic liquids, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 4962-4967.
- Mahandra, H., Singh, R., Gupta, B., 2017. Liquid-liquid extraction studies on Zn(II) and Cd(II) using phosphonium ionic liquid (Cyphos IL 104) and recovery of zinc from zinc plating mud, *Separation and Purification Technology*, 177, 281-292.
- McDonald, C., Lin, T., 1975. Solvent Extraction Studies of Zinc and Cadmium with Aliquat 336-S in Aqueous Chloride Solutions, *Separation Science*, 10, 499-505.
- Nayl, A., Aly, H., 2015. Solvent extraction of V (V) and Cr (III) from acidic leach liquors of ilmenite using Aliquat 336, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25, 4183-4191.

- Naz, G., Othaman, Z., Shamsuddins, M., Ghoshal, K., 2016. Aliquat 336 stabilized multi-faceted gold nanoparticles with minimal ligand density, *Applied Surface Science*, 363, 74-82.
- NIST, 2017. Table 1. Saturation (Temperature). Acesso 07/09/2018. Disponível em: <https://www.nist.gov/document-12898>
- Nowak, L., Regel-Rosocka, M., Marszalkowska, B., Wiśniewski, M., 2010. Removal of Zn (II) from chloride acidic solutions with hydrophobic quaternary salts, *Polish Journal of Chemical Technology*, 12, 24-28.
- Oster, K., Goodrich, P., Jacquemin, J., Hardacre, C., Ribeiro, A., Elsinawi, A., 2018. A new insight into pure and water-saturated quaternary phosphoniumbased carboxylate ionic liquids: Density, heat capacity, ionic conductivity, thermogravimetric analysis, thermal conductivity and viscosity, *Journal Chemical Thermodynamics*, 121, 97-111.
- Platzer, S., Kar, M., Leyma, R., Chib, S., Roller, A., Jirsa, F., Krachler, R., MacFarlane, D., Kandioller, W., Keppler, B., 2017. Task-specific thioglycolate ionic liquids for heavy metal extraction: Synthesis, extraction efficiencies and recycling properties, *Journal of Hazardous Materials*, 324, 241-249.
- Pospiech, B., Chagnes, A., 2015. Highly Selective Solvent Extraction of Zn(II) and Cu(II) from Acidic Aqueous Chloride Solutions with Mixture of Cyanex 272 and Aliquat 336, *Separation Science and Technology*, 50, 1302-1309.
- Rao, C., Venkatesan, K., Tata, B., Nagarajan, K., Srinivasan, T., Rao, V., 2011. Radiation stability of some room temperature ionic liquids, *Radiation Physics and Chemistry*, 80, 643-649.
- Rai, D., Eary, L., Zachara, J., 1989. Environmental Chemistry of Chromium, *The Science of the Total Environment*, 86, 15-23.
- Regel-Rosocka, M., Wisniewski, M., 2011. Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions, *Application of Ionic Liquids in Science and Technology*.
- Regel-Rosocka, M., Materna, K., 2014. Ionic Liquids for Separation of Metal Ions and Organic Compounds from Aqueous Solutions, *Ionic Liquids in Separation Technology*, Chapter 4, 153-188.

- 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*, 66, 19-24.
- Rieuwerts, J., 2015. *The Elements of Environmental Pollution*. Routledge.
- Ríos, A., Hernández-Fernández, F., Alguacil, F., Lozano, L., Ginestá, A., García-Díaz, I., Sánchez-Segado, S., López, F., 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*, 97, 150-157.
- Schreiner, C., Zugmann, S., Hartl, R., Gores, H., 2010. Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot, *Journal Chemical Engineering*, 55, 1784-1788.
- Schwab, B., Ruh, A., Hanthey, J., Drosik, M., 2015. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Zinc, 9, 1-25, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Shinagawa, T., Murase, K., Otomo, S., Katayama, J., Izaki, M., 2009. Effects of Counteranions and Dissolved Oxygen on Chemical ZnO Deposition from Aqueous Solutions, *Journal of The Electrochemical Society*, 156, 320-326.
- Sigma-Aldrich, 2018. Periodic Table of the Elements. Acesso 07/09/2018. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/periodic-table-of-elements-names.html>
- Sigma-Aldrich, 2018. Aliquat[®]336. Acesso 07/09/2018. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/205613?lang=pt®ion=PT>
- Simon-Hettich, B., Wibbertmann, A., 2001. *Environmental Health Criteria 221 Zinc*, World Health Organization, Geneva.
- Statista, 2018. *Global production of zinc metal from 2004 to 2017*. Acesso 18/05/2018. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/264878/world-production-of-zinc-metal/>
- Stojanovic, A., Keppler, B., 2012. Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals, *Separation Science and Technology*, 47, 189-203.

- Stojanovic, A., Kogelnig, D., Fischer, L., Hann, S., Galanski, M., Groessl, M., Krachler, R., Keppler, B., 2010. Phosphonium and Ammonium Ionic Liquids with Aromatic Anions: Synthesis, Properties, and Platinum Extraction, *Austin Journal of Analytical and Pharmaceutical Chemistry*, 63, 511-524.
- Tchounwou, P., Yedjou, C., Patlolla, A., Sutton, D., 2012. Heavy Metal Toxicity and the Environment, *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 101, 133-164.
- Trumbo, P., Vorosmarti, A., Ramsey, M. 2001. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc, *Institute of Medicine*.
- Vazquez-Arenas, J., Sosa-Rodriguez, F., Lazaro, I., Cruz, R., 2012. Thermodynamic and electrochemistry analysis of the zinc electrodeposition in $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$ electrolytes on Ti, Glassy Carbon and 316L Stainless Steel, *Electrochimica Acta*, 79, 109-116.
- Vidal, S., Correia, M., Marques, M., Ismael, M., Reis, M., 2004. Studies on the Use of Ionic Liquids as Potential Extractants of Phenolic Compounds and Metal Ions, *Separation Science and Technology*, 39, 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*, 57, 235-252.
- Wei, W., Harikishore, D., Reddy, K., Bediako, J., Yun, Y., 2016. Aliquat-336-impregnated alginate capsule as a green sorbent for selective recovery of gold from metal mixtures, *Chemical Engineering Journal*, 289, 413-422.
- Wei, W., Cho, C., Kim, S., Song, M., Bediaki, J., Yun, Y., 2016. Selective recovery of Au(III), Pt(IV), and Pd(II) from aqueous solutions by liquid-liquid extraction using ionic liquid Aliquat-336, *Journal of Molecular Liquids*, 216, 18-24.
- Wionczyk, B., 2013. Kinetic modeling of chromium(III) extraction with Aliquat 336 from alkaline aqueous solutions containing chlorides, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49, 587-605.
- Wionczyk, B., Apostoluk, W., 2004^a. Solvent extraction of chromium(III) from alkaline media with quaternary ammonium compounds. Part I, *Hydrometallurgy*, 72, 185-193.

- Wionczyk, B., Apostoluk, W., 2004^b. Solvent extraction of Cr(III) from alkaline media with quaternary ammonium compounds. Part II, *Hydrometallurgy*, 72,195-203.
- Wionczyk, B., Apostoluk, W., Charewicz, W.A., 2006. Solvent extraction of chromium (III) from spent tanning liquors with Aliquat 336, *Hydrometallurgy*, 82, 83-92.
- Wojnarowska, Z., Paluch, M., 2015. Recent progress on dielectric properties of protic ionic liquids, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27.
- Ying, L., Jiang, H., Zhou, S., 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*, 98, 200-203.
- Zuo, Y., Liu, Y, Chen, J., Li, D., 2008. The Separation of Cerium (IV) from Nitric Acid Solutions Containing Thorium (IV) and Lanthanides (III) Using Pure [C₈mim]PF₆ as Extracting Phase, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, 2349–2355.

ANEXOS

Anexo I. FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA

Na Tabela I.1 está presente a Ficha de Dados de Segurança (MSDS – *Material Safety Data Sheet*) dos reagentes utilizados na presente dissertação.

Tabela I.1 - Ficha de Dados de Segurança dos reagentes.

	Ácido nítrico	Ácido clorídrico	Nitrato de zinco hexahidratado	Nitrato de crómio nonohidratado	Cloreto de zinco	Cloreto de trioctilmetilamónio
Fórmula química	HNO ₃	HCl	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	ZnCl ₂	C ₂₅ H ₅₄ ClN
Forma	Líquido	Líquido	Sólido cristalino	Sólido cristalino	Sólido cristalino	Líquido viscoso
Cor	Incolor	Incolor	Branco	Azul	Branco	Incolor
pH	<1 a 20 °C	<1 a 20 °C	5,1 (50 g·L ⁻¹ H ₂ O, a 20 °C)	2-3 (50 g·L ⁻¹ H ₂ O, a 20 °C)	5 em 100 g·L ⁻¹ , a 20 °C	-
Ponto de fusão	-32 °C	-20 °C	36,4 °C	36 °C	283 °C	-20 °C
Ponto de ebulição	121 °C	110 °C	-	-	732 °C	225 °C
Ponto de inflamação	-	-	-	-	-	132 °C
Massa molar (g mol⁻¹)	60,012	36,46	297,47	400,15	136,30	404,16
Massa volúmica	1,39 g·cm ⁻³ a 20°C	1,09 g·cm ⁻³ a 20°C	2,07 g·cm ⁻³ a 20°C	1,8 g·cm ⁻³	2,907 g·cm ⁻³ , sólido	0,884 g·cm ⁻³ a 25 °C
Viscosidade	0,88 mPa.s a 20°C	1,9 mPa.s a 25°C	-	-	-	1500 mPa.s a 30 °C
Classificação	Oxidante; corrosivo; muito tóxico.	Corrosivo.	Comburente; irritante; perigoso para o ambiente.	Irritante; oxidante; perigoso para o ambiente.	Nocivo; corrosivo; perigoso para o ambiente.	Corrosivo; toxicidade aguda (oral, dérmica, inalação); perigoso para o ambiente aquático.
Identificação dos perigos	Líquido comburente; corrosivo para os metais; toxicidade aguda; corrosão cutânea; provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves; tóxico por inalação; corrosivo para as vias respiratórias.	Corrosivo para os metais; irritação cutânea; irritação ocular; toxicidade para órgãos-alvo específicos-exposição única; pode provocar irritação das vias respiratórias.	Favorece a inflamação de matérias combustíveis. Nocivo por ingestão accidental. Irritante para os olhos, vias respiratórias e pele.	Sólido comburente. Sólido oxidante. Irritação da pele. Irritação ocular. Sensibilização à pele. Perigoso ao ambiente aquático – crónico.	Toxicidade aguda; lesão na pele; toxicidade aguda em meio aquático; toxicidade crónica em meio aquático.	Corrosivo para metais; corrosão cutânea; lesões oculares graves; toxicidade aguda (oral, dérmica, inalação); perigoso para o ambiente aquático (perigo agudo, perigo crónico).

Tabela I.1 - Ficha de Dados de Segurança dos reagentes (continuação).

	Ácido nítrico	Ácido clorídrico	Nitrato de zinco hexahidratado	Nitrato de crómio nonohidratado	Cloreto de zinco	Cloreto de triocetilmetilamónio
Frases de perigo/risco	O contacto com material combustível pode causar incêndio. Provoca queimaduras graves.	Provoca queimaduras. O contacto com material combustível pode causar incêndio. Irritante para os olhos. Irritante para as vias respiratórias. Irritante para a pele.	Favorece a combustão de materiais combustíveis. Nocivo por ingestão. Irritante para os olhos, vias respiratórias e pele. Muito tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nocivos a longo prazo no ambiente aquático.	Favorece a inflamação de materiais combustíveis. Irritante para os olhos e pele. Pode causar sensibilização em contacto com a pele. Nocivo para os organismos aquáticos. Pode causar efeitos negativos a longo prazo no ambiente aquático.	Nocivo por ingestão. Provoca queimaduras. Muito tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.	Perigos para a saúde. Perigosos se ingerido. Irritante para a pele. Risco de danos nos olhos. Perigos ambientais. Muito tóxico para os organismos aquáticos. Nocivo para organismos aquáticos. Pode causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.
Frases de precaução/segurança	Não respirar vapor. Em caso de contacto com os olhos, lave imediatamente com muita água e consulte o médico. Use roupas de proteção adequadas. Em caso de acidente ou se não se sentir bem, consulte imediatamente o médico (mostre o rótulo, sempre que possível).	Não respirar vapor. Em caso de contacto com os olhos, lave imediatamente com muita água e consulte o médico. Use roupas de proteção adequadas. Use luvas adequadas. Use proteção facial. Em caso de acidente ou se não se sentir bem, consulte imediatamente o médico (mostre o rótulo, sempre que possível). Este material e seu recipiente devem ser descartados como resíduos perigosos.	Em caso de contacto com os olhos, lave imediatamente com muita água e consulte o médico. Usar roupas de proteção, luvas e equipamento protetor para os olhos. Nos casos de acidente ou indisposição, consultar imediatamente o médico (mostre o rótulo, sempre que possível). Este produto e o seu recipiente devem ser eliminados como resíduos perigosos. Evitar libertação para o ambiente.	Evitar contacto com a pele, olhos. Em caso de contacto com os olhos, lave imediatamente com muita água e consulte o médico. Usar luvas adequadas. Evitar a sua libertação para o meio ambiente.	Manter o recipiente num lugar bem ventilado. Em caso de contacto com os olhos, lave imediatamente com muita água e consulte o médico. Em caso de acidente ou se não se sentir bem, consulte imediatamente o médico (mostre o rótulo, sempre que possível). Eliminar-se o produto e o recipiente como resíduos perigosos. Evitar a sua libertação para o meio ambiente.	Em caso de contacto com os olhos, lavar imediatamente com muita água e consulte um médico. Use proteção facial. Este material e seu recipiente devem ser descartados como resíduos perigosos. Evitar a libertação para o meio ambiente.
Estabilidade química	O produto é estável quimicamente sob condições ambiente padrão (temperatura ambiente).	O produto é estável quimicamente sob condições ambiente padrão (temperatura ambiente).	O produto é estável quimicamente sob condições ambiente padrão.	O produto é estável quimicamente sob condições ambiente padrão.	O produto é estável quimicamente sob condições ambiente padrão (temperatura ambiente).	Estável sob as condições de armazenamento recomendadas.
LD₅₀ – Via oral	430 mg.kg ⁻¹	700 mg.kg ⁻¹	1190 mg.kg ⁻¹	3250 mg.kg ⁻¹	350 mg.kg ⁻¹	3200 mg.kg ⁻¹ (1-Octanol)

Tabela I.1 - Ficha de Dados de Segurança dos reagentes (continuação).

	Ácido nítrico	Ácido clorídrico	Nitrato de zinco hexahidratado	Nitrato de crómio nonohidratado	Cloreto de zinco	Cloreto de trioctilmetilamónio
Manuseamento e armazenamento	<p>Trabalhar numa hotte. Evitar a formação de vapores/ aerossóis. Não utilizar recipientes metálicos ou metais ligeiros. Hermeticamente fechado. Não armazenar perto de substâncias combustíveis. Manter fechado ou numa área acessível só a pessoas qualificadas ou autorizadas. Temperatura recomendada de armazenagem, consulte na etiqueta do produto.</p>	<p>Observar os avisos das etiquetas. Mudar imediatamente a roupa contaminada. Profilaxia cutânea. Depois de terminar o trabalho, lavar as mãos e a cara. Não utilizar recipientes metálicos. Hermeticamente fechado. Temperatura recomendada de armazenagem, consulte na etiqueta do produto.</p>	<p>Trabalhar num local ventilado. Manter as embalagens bem fechadas, num local limpo e seco à temperatura ambiente.</p>	<p>Tomar todas as precauções para não misturar com combustíveis. Armazenar em local seco. Manter o recipiente bem fechado. Temperatura de armazenagem recomendada: 15-25°C.</p>	<p>Trabalhar num local ventilado. Evitar formação de pó. Manipular e abrir o recipiente com prudência. Manter o recipiente bem fechado. Armazenar em local seco. Temperatura de armazenagem recomendada: 15-25°C.</p>	<p>Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evite a inalação de vapor. Medidas normais de proteção preventiva contra incêndios. Manter o recipiente bem fechado em local seco e bem ventilado. Os recipientes abertos devem ser cuidadosamente fechados e mantidos em posição vertical para evitar escoamentos.</p>
Reatividade	<p>Oxidante forte. Perigo de explosão em presença de: acetona, acetonitrilo, álcoois, benzeno, anilinas, aminas, formaldeído, flúor, solventes orgânicos.</p>	<p>Perigo de explosão em presença de: metais alcalinos, ácido sulfúrico concentrado. Risco de inflamação ou formação de gases ou vapores inflamáveis com: carbonetos, flúor. Desenvolvimento de gases e vapores perigosos com: alumínio, hidretos, formaldeído. Reação exotérmica com: aminas, permanganato de potássio.</p>	<p>Perigo de explosão em presença de: carvão, enxofre, fósforo. Risco de inflamação ou formação de gases ou vapores inflamáveis com: substâncias orgânicas inflamáveis. Reações exotérmicas com: sulfuretos, cobre.</p>	<p>Com ação corrosiva. Risco de inflamação ou formação de gases ou vapores inflamáveis. Reações violentas são possíveis com: redutores fortes.</p>	<p>Este material não é reativo em condições ambientais normais. Possibilidade de reações perigosas.</p>	<p>Materiais para evitar: agentes oxidantes fortes. Produtos perigosos de decomposição formados sob condições de incêndio – óxido de carbono, óxidos de azoto (NO_x), gás de carbono de hidrogénio.</p>

Anexo II. EFEITO DO pH NO ESTUDO DE EXTRAÇÃO DO ZN(II)

Nesta secção estão registados os dados experimentais obtidos no estudo do efeito do pH na extração de Zn(II) com dois sais e duas concentrações diferentes, a 25 °C. Nas Tabelas II.1 à II.3 encontram-se sumariados os dados.

Tabela II.1 - Resultados experimentais para o estudo do efeito do pH no sal $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a concentração de 100 $mg \cdot L^{-1}$ e a 25 °C.

pH	Réplica 1		Réplica 2		Desvio padrão	EE _{média} (%)
	C _f (aq) ($mg \cdot L^{-1}$)	EE (%)	C _f (aq) ($mg \cdot L^{-1}$)	EE (%)		
1,82	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00
2,58	0,00	100,00	7,80	92,35	5,41	96,18
4,08	11,56	88,67	20,64	87,90	0,54	88,28
5,32	8,08	92,08	6,68	93,45	0,97	92,76

Tabela II.2 - Resultados experimentais para o estudo do efeito do pH no sal $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a concentração de 1000 $mg \cdot L^{-1}$ e a 25 °C.

pH	Réplica 1		Réplica 2		Desvio padrão	EE _{média} (%)
	C _f (aq) ($mg \cdot L^{-1}$)	EE (%)	C _f (aq) ($mg \cdot L^{-1}$)	EE (%)		
1,82	106,00	89,18	132,80	86,45	1,93	87,82
2,68	257,20	73,76	237,20	75,80	1,44	74,88
4,04	255,60	73,92	243,60	75,14	0,87	74,53
5,42	191,60	80,45	217,60	77,80	1,88	79,12

Tabela II.3 - Resultados experimentais para o estudo do efeito do pH no sal $ZnCl_2$ a concentração de 1000 $mg \cdot L^{-1}$ e a 25 °C.

pH	Réplica 1		Réplica 2		Desvio padrão	EE _{média} (%)
	C _f (aq) ($mg \cdot L^{-1}$)	EE (%)	C _f (aq) ($mg \cdot L^{-1}$)	EE (%)		
1,85	69,20	93,19	66,00	93,50	0,22	93,35
2,75	146,40	85,59	132,80	86,93	0,95	86,26
3,31	148,80	85,35	158,40	84,41	0,67	84,88
5,51	188,00	81,50	173,60	82,91	1,00	82,20

Anexo III. ESTUDOS CINÉTICOS

Para auxiliar a interpretação dos resultados dos estudos cinéticos determinou-se a razão de distribuição do Zn(II) através da Equação (4.2) do subcapítulo 4.2.

Na determinação da razão de distribuição do Zn(II), é necessário conhecer as massas das fases aquosa e orgânico. Para determinar a massa da fase aquosa utilizada foi necessário medir a massa volúmica desta, recorrendo a um picnómetro calibrado com água a 25 °C. A massa volúmica do IL [TOMA][Cl] a 25 °C está descrita na Tabela I.1 do Anexo I.

Na Tabela III.1 apresentam-se os valores das massas do picnómetro vazio, com água destilada e com solução aquosa de Zn(II) a 25 °C.

Tabela III.1 - Massas do picnómetro vazio, com água destilada e com solução aquosa de Zn(II) a 25 °C.

	g
Massa do picnómetro vazio	34,712
Massa do picnómetro com água destilada a 25°C	84,574
Massa do picnómetro com solução aquosa de Zn(II) a 1000 mg·L⁻¹ a pH 1,82.	84,670

A massa volúmica da água a 25 °C pela literatura é 997,00 kg·m⁻³ (NIST 2017). Tendo em vista a definição de massa volúmica, obteve-se como o volume exato do picnómetro o valor de 50,01 mL. Sabendo o volume do picnómetro, foi possível calcular a massa volúmica da solução aquosa metálica utilizada, que é de 998,92 kg·m⁻³. A razão O/A foi de 1 e usaram-se volumes de 2 mL para cada fase. Assim, a massa da fase aquosa obtida foi 1,998 g. Na determinação da massa da fase orgânica, recorreu-se à sua massa volúmica que é igual a 884,00 kg·m⁻³ para 25 °C (ver Tabela I.1, Anexo I). Sabendo que o volume da fase orgânica é de 2 mL obtêm-se uma massa de 1,768 g. Por conseguinte conseguiu-se determinar a razão de distribuição do Zn(II).

A Tabela III.2 apresenta os dados experimentais das EE (%) necessários para construir a Figura 5.2 a) e os valores das razões de distribuição (D) do Zn(II) ao fim do tempo de contacto da fase aquosa e orgânica que permitiram a construção da Figura 5.2 b).

Tabela III.2 - Dados experimentais da eficiência de extração (%) e das razões de distribuição de Zn(II) ao fim do tempo de contacto ($C_0 \approx 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; O/A=1; 25 °C; pH=1,82; tempo de centrifugação=2min).

Tempo (banho termostático) (min)	Tempo total (min)	C_0 (aq) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_f (aq) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	EE (%)	$D_{\text{Zn(II)}}$
5	7	984,00	142,80	85,49	6,66
10	12	984,00	151,20	84,63	6,22
15	17	984,00	112,00	88,62	8,80
30	32	984,00	108,00	89,02	9,17
45	47	984,00	112,80	88,54	8,73
60	62	984,00	134,00	86,38	7,17
90	92	984,00	122,00	87,60	7,98
120	122	984,00	128,00	86,99	7,56

Anexo IV. CAPACIDADE DE *LOADING*

Para a construção das Figuras 5.3 e 5.4 foi necessário recorrer aos dados experimentais presentes nas Tabelas IV.1 e IV.2.

Tabela IV.1 - Dados experimentais para a determinação da capacidade de *loading* e respetiva eficiência de extração em cada ciclo a 25 °C ($C_0 \approx 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; O/A=1; pH=1,82).

Ciclos	Réplica 1			Réplica 2			$C_{0,i}$ médio (org) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	EE média (%)	Desvio $C_{0,i}$ (org) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Desvio EE (%)
	$C_{f,i}$ (aq) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$C_{0,i}$ (org) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	EE (%)	$C_{f,i}$ (aq) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$C_{0,i}$ (org) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	EE (%)				
1	74,00	926,00	92,60	18,76	981,24	98,12	953,62	95,36	27,62	2,76
2	171,20	1754,80	82,88	66,80	1914,44	93,32	1834,62	88,10	79,82	5,22
3	236,80	2518,00	76,32	126,40	2788,04	87,36	2653,02	81,84	135,02	5,52
4	277,20	3240,80	72,28	195,60	3592,44	80,44	3416,62	76,36	175,82	4,08
5	298,40	3942,40	70,16	164,80	4427,64	83,52	4185,02	76,84	242,62	6,68
6	356,40	4586,00	64,36	230,40	5197,24	79,96	4891,62	70,66	305,62	6,30
7	367,60	5218,40	63,24	255,60	5941,64	74,44	5580,02	68,84	361,62	5,60
8	392,80	5825,60	60,72	300,00	6641,64	70,00	6233,62	65,36	408,02	4,64
9	416,00	6409,60	58,40	352,40	7289,24	64,76	6849,42	61,58	439,82	3,18
10	440,00	6969,60	56,00	353,60	7935,64	64,64	7452,62	60,32	483,02	4,32
11	472,00	7497,60	52,80	382,40	8553,24	61,76	8025,42	57,28	527,82	4,48
12	472,00	8025,60	52,80	361,20	9192,04	63,88	8608,82	58,34	583,22	5,54
13	500,00	8525,60	50,00	398,40	9793,64	60,16	9159,62	55,08	634,02	5,08
14	520,00	9005,60	48,00	476,00	10317,61	52,40	9661,62	50,20	656,02	2,20
15	560,00	9445,60	44,00	490,00	10827,64	51,00	10136,62	47,50	691,02	3,50
16	544,00	9901,60	45,60	500,00	11327,64	50,00	10614,62	47,80	713,02	2,20
17	576,00	10325,60	42,40	510,00	11817,64	49,00	11071,62	45,70	746,02	3,30
18	600,00	10725,60	40,00	526,00	12291,64	47,40	11508,62	43,70	783,02	3,70
19	628,00	11097,60	37,20	600,00	12691,64	40,00	11894,62	38,60	797,02	1,40
20	652,00	11445,60	34,80	630,00	13061,64	37,00	12253,62	35,90	808,02	1,10
21	656,00	11789,60	34,40	700,00	13361,64	30,00	12575,62	32,20	786,02	2,20
22	688,00	12101,60	31,20	723,00	13638,64	27,70	12870,12	29,45	768,02	1,75
23	724,00	12377,60	27,60	760,00	13878,64	24,00	13128,12	25,80	750,52	1,80
24	756,00	12621,60	24,40	800,00	14078,64	20,00	13350,12	22,20	728,52	2,20
25	792,00	12829,60	20,80	822,00	14256,64	17,80	13543,12	19,30	713,52	1,50

Tabela IV.2 - Dados experimentais para a determinação da capacidade de *loading* e respetiva eficiência de extração em cada ciclo a 50 °C ($C_0 \approx 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; O/A=1; pH=1,82).

Ciclos	Réplica 1			Réplica 2			$C_{0,i}$ médio (org) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	EE média (%)	Desvio $C_{0,i}$ (org) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Desvio EE (%)
	$C_{f,i}$ (aq) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$C_{0,i}$ (org) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	EE (%)	$C_{f,i}$ (aq) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$C_{0,i}$ (org) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	EE (%)				
1	28,92	979,08	97,13	32,80	975,20	96,75	977,14	96,94	1,94	0,19
2	103,20	1883,88	89,76	118,80	1864,40	88,21	1874,14	88,99	9,74	0,77
3	160,00	2731,88	84,13	172,00	2700,40	82,94	2716,14	83,53	15,74	0,60
4	201,20	3538,68	80,04	212,80	3495,60	78,89	3517,14	79,46	21,54	0,58
5	245,60	4301,08	75,63	263,20	4240,40	73,89	4270,74	74,76	30,34	0,87
6	309,20	4999,88	69,33	309,60	4938,80	62,29	4969,34	69,31	30,54	0,02
7	340,00	5667,88	66,27	344,80	5602,00	65,79	5634,94	66,03	32,94	0,24
8	365,60	6310,28	63,73	396,80	6213,20	60,63	6261,74	62,18	48,54	1,55
9	468,00	6850,28	53,57	480,00	6741,20	52,38	6795,74	52,98	54,54	0,60
10	552,00	7306,28	45,24	520,00	7229,20	48,41	7267,74	46,83	38,54	1,59
11	592,00	7722,28	41,27	592,00	7645,20	41,27	7683,74	41,27	38,54	0,00
12	720,00	8010,28	28,57	720,00	7933,20	28,57	7971,74	28,57	38,54	0,00