



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Diego Bittencourt Machado

**Imobilização de Líquido Iônico a Base de Fosfônio em Cápsulas de Polissulfona para
Remoção de Compostos Fenólicos em Solução Aquosa**

Florianópolis
2021

Diego Bittencourt Machado

**Imobilização de Líquido Iônico a Base de Fosfônio em Cápsulas de Polissulfona para
Remoção de Compostos Fenólicos em Solução Aquosa**

Tese de doutorado submetida ao Programa de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de doutor em engenharia química.

Orientador: Prof. Natan Padoin, Dr.

Coorientadores: Profa. Cíntia Soares, Dra. e Prof. Everton Skoronski, Dr.

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Machado, Diego Bittencourt

Imobilização de Líquido Iônico a Base de Fosfônio em Cápsulas de Polisulfona para Remoção de Compostos Fenólicos em Solução Aquosa / Diego Bittencourt Machado ; orientador, Natan Padoin, coorientadora, Cíntia Soares, coorientador, Everton Skoronski, 2021.

113 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. líquido iônico. 3. polisulfona. 4. 2,4-diclorofenol. 5. leito fixo. I. Padoin, Natan. II. Soares, Cíntia. III. Skoronski, Everton IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Diego Bittencourt Machado

**Imobilização de Líquido Iônico a Base de Fosfônio em Cápsulas de Polisulfona para
Remoção de Compostos Fenólicos em Solução Aquosa**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Marcos Gomes Ghislandi, Dr.
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Eduardo Guilherme Cividini Neiva, Dr.
Universidade Regional de Blumenau

Prof. Thiago Fernandes de Aquino, Dr.
Centro Universitário UNISATC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de doutorado que foi julgado adequado.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Natan Padoin, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2021.

À minha mãe, Vera, e por sua luta contra o câncer.

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química pelo aprendizado e oportunidade.

Ao Laboratório de Tratamento de Água e Resíduos, LABTRAT, do Centro de Ciências Agroveterinárias, da Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC, e ao Laboratório de Materiais e Computação Científica, LABMAC, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, pelo suporte tecnológico.

Ao meu orientador professor Natan Padoin pelo apoio, questionamentos e incentivo durante o processo do doutorado.

Aos meus coorientadores, professora Cíntia Soares e professor Everton Skoronski, pelo apoio, atenção e incentivo.

À minha amiga Mylena Fernandes pelo apoio incondicional durante os anos de doutorado.

Às minhas colegas Júlia Gode, Thais Agda, Mariana Gomes, Taciana Furtado, Laura Santana, Fernanda Ribeiro, Suziana Mannrich e Nadiéli Santos pelo apoio e horas compartilhadas no laboratório.

Ao meu apoio psicológico, psicóloga Sueli Alves, terapeuta Amanda Padilha e médico Jari Lima Júnior, pela luta constante sobre minha inteligência emocional.

Aos meus familiares Amarildo, Vera, Samanta, Emanuel e Agatha pelo apoio e amor dedicado.

E aos demais que contribuiriam para este trabalho.

*“Vivo de cara para o vento na chuva e quero me molhar
O terço de Fátima e o cordão de Gandhi cruzam o meu peito
Sou como a haste fina que qualquer brisa verga
Mas nenhuma espada corta”*

Carta de amor – Maria Bethânia

RESUMO

Indústrias e o agronegócio geram compostos fenólicos em grande quantidade, podendo chegar a corpos receptores e causar efeito tóxico a seres humanos e ao meio ambiente. A adsorção é um processo de remoção de uma espécie na superfície de um sólido e pode ser utilizada para remover componentes indesejados, alinhado a este tema, os líquidos iônicos, compostos orgânicos iônicos, são utilizados também para remoção de compostos metálicos e orgânicos. Contudo, utilizá-los de forma livre possui grande desvantagem devido a sua alta viscosidade. Deste modo, utiliza-se cápsulas de polissulfona a fim de conter líquido iônico à base de fosfônio, preparadas pela técnica de inversão de fases, para a adsorção de diferentes compostos fenólicos e ênfase no 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) em solução aquosa. As cápsulas obtidas foram caracterizadas por meio de microscópio eletrônico de varredura (MEV), análise de superfície (BET), infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e análise termogravimétrica (ATG). Os resultados indicam que o decanoato de trihexiltetradecilfosfônio (líquido iônico utilizado) foi imobilizado na polissulfona, de forma física, o percentual de imobilização foi de 67,91%. Os experimentos com planejamento fatorial contribuíram para verificar os fatores que mais influenciam no processo de imobilização (a massa de líquido iônico) e no processo de adsorção (o pH). Nos experimentos em batelada, os resultados mostraram que a melhor remoção de 2,4-DCP foi alcançada entre pH 3,0 e 9,0; para as faixas de temperatura (25 – 70 °C) e concentração de NaCl (0 – 1000 mg·L⁻¹) não tiveram alterações significativas na adsorção quanto a variação dos experimentos. O estudo cinético de adsorção demonstrou que o mecanismo ocorre na segunda ordem, com carga de remoção no equilíbrio (após 5 horas) de 263,16 mg·g⁻¹, o coeficiente de difusão foi calculado por meio deste mecanismo cinético, 2,901·10⁻⁴ cm²·min⁻¹. O modelo de Weber-Morris contribuiu para separar a cinética em dois mecanismos, o primeiro majoritariamente por difusão intrapartícula, com coeficiente de difusão de 1,260·10⁻⁴ cm²·min⁻¹, e o segundo como sendo uma estabilização do equilíbrio, com aumento na camada limite. O modelo de Redlich-Peterson foi a isoterma que mais se ajustou aos dados experimentais, com valor de β igual a 0,86 aproximando-se do modelo de Langmuir que obteve q_{max} de 454,54 mg·g⁻¹ na concentração final de 317,17 mg·L⁻¹. Foram realizados experimentos em fluxo contínuo, em um sistema de leito fixo, com variação de vazão, 32 e 48 mL·h⁻¹, resultando em uma capacidade de adsorção máxima pelo modelo de Thomas de 1550,56 e 1273,25 mg·g⁻¹, respectivamente. Estes valores evidenciam que este tipo de processo aumenta a eficiência das cápsulas geradas. Os ensaios de toxicidade demonstram que quando em baixa

concentração no meio o IL serve como nutriente, aumentando o índice de germinação das sementes de alface; e nas cebolas é evidenciado um maior nível de toxicidade quando o IL está livre, diminuindo este valor quando está imobilizado. Conseqüentemente, esses resultados mostraram que as cápsulas têm potencial para aplicação no tratamento da poluição ambiental causada pelo 2,4-DCP e outros compostos fenólicos, seja em um processo em batelada ou em fluxo contínuo.

Palavras-chave: Líquido iônico. Cápsula de polisulfona. Remoção de 2,4-diclorofenol.

ABSTRACT

Industries and agribusiness generate phenolic compounds in large quantities, which can reach receptor bodies and cause toxic effects to humans and the environment. Adsorption is a process of removing a species on the surface of a solid and can be used to remove unwanted components, in line with this theme, ionic liquids, organic ionic compounds, are also used to remove metallic and organic compounds. However, using them freely has a great disadvantage due to their high viscosity. Therefore, polysulfone capsules are used to contain ionic liquid based on phosphonium, prepared by the phase inversion technique, for the adsorption of different phenolic compounds and emphasis on 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) in solution watery. The obtained capsules were characterized by scanning electron microscope (SEM), surface analysis (BET), Fourier transform infrared (FT-IR), and thermogravimetric analysis (TGA). The results indicate that the trihexyltetradecylphosphonium decanoate (ionic liquid used) was physically immobilized in the polysulfone, the percentage of immobilization was 67.91%. The experiments with factorial planning contributed to verify the factors that most influence the immobilization process (IL mass) and the adsorption process (pH). Followed by batch adsorption experiments, the results showed the best removal of 2,4-DCP was achieved between pH 3.0 and 9.0, for the temperature ranges (25 – 70 °C) and NaCl concentration (0 – 1000 mg·L⁻¹) had no significant changes in adsorption when varied. The kinetic adsorption study demonstrated that the mechanism occurs in the second order, with a removal load in the balance (after 5 hours) of 263.16 mg·g⁻¹, a diffusion coefficient was calculated using this kinetic mechanism, 2.901·10⁻⁴ cm²·min⁻¹. The Weber-Morris model contributed to separate kinetics into two mechanisms, the first mainly by intraparticle diffusion, with a diffusion coefficient of 1.260·10⁻⁴ cm²·min⁻¹, and the second as stabilization of balance, with an increase in the boundary layer. The Redlich-Peterson model was the isotherm that best fitted the experimental data, with a β value equal to 0.86, approaching the Langmuir model that obtained a q_{max} of 454.54 mg·g⁻¹ at the final concentration of 317.17 mg·L⁻¹. Experiments were carried out in continuous flow, in a fixed bed system, with flow variation, 32 and 48 mL·h⁻¹, obtaining a maximum adsorption capacity by the Thomas model of 1550.56 and 1273.25 mg·g⁻¹, respectively, these values show that this process increases the efficiency of the developed capsules. Toxicity tests demonstrate that when in a small concentration in the medium IL serves as a nutrient, increasing the germination rate of lettuce seeds; and onions a higher level of toxicity is evidenced when the IL is free, decreasing this value when it is immobilized.

Consequently, these results showed that the capsules have the potential for application in the treatment of environmental pollution caused by 2,4-DCP and other phenolic compounds, either in a batch process or in a continuous flow.

Keywords: Ionic liquid. Polysulfone capsule. 2,4-dichlorophenol removal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo do agrotóxico 2,4-D no Brasil.	32
Figura 2 – Número de publicações no <i>site</i> Science Direct pesquisado com a palavra-chave “ <i>adsorption</i> ”, adsorção em português.	33
Figura 3 – Termos básicos do processo de adsorção em meio líquido.	33
Figura 4 – Processos de transferência de massa na adsorção: (a) tanque em batelada ou fluxo contínuo, (b) leito fixo ou fluidizado e (c) dentro do adsorvente.	37
Figura 5 – Esquema de ensaio de dosagem de adsorvente.	41
Figura 6 – Cinco tipos de expressões isotérmicas.	41
Figura 7 – Esquema de adsorção em coluna de leito fixo.	47
Figura 8 – Diagrama conceitual de cápsulas e o transporte de massa em leito fixo.	48
Figura 9 – Progressão da transferência de massa através da coluna de leito fixo.	48
Figura 10 – Perfil de concentração de soluto na saída do leito adsorvente durante o processo de adsorção.	49
Figura 11 – Número de publicações no <i>site</i> Science Direct pesquisado com a palavra-chave “ <i>ionic liquid</i> ”, líquido iônico em português.	52
Figura 12 – Estrutura da polisulfona.	56
Figura 13 – Esquematização da síntese das cápsulas de polisulfona.	60
Figura 14 – Metodologia do efeito do pH na adsorção.	67
Figura 15 – Fluxograma do método sobre o efeito da temperatura na adsorção.	67
Figura 16 – Fluxograma do método do efeito do sal na adsorção.	68
Figura 17 – Representação esquemática do experimento em fluxo contínuo.	70
Figura 18 – Ilustração das medições no ensaio com sementes de alface.	72
Figura 19 – Experimento de fitotoxicidade com cebola.	72
Figura 20 – Fotos das cápsulas puras (esquerda) e IL imobilizado (direita).	73
Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície das cápsulas (a e b) (sendo a sem IL e b com IL) e secção transversal das cápsulas (c, d, e, e f) (sendo c sem IL e as demais com IL).	74
Figura 22 – Espectro de FT-IR do (a) líquido iônico a base de fosfônio, (b) cápsula de polisulfona pura, e (c) cápsula com IL imobilizado.	76
Figura 23 – Análise termogravimétrica do líquido iônico fosfônio.	77
Figura 24 – Análise termogravimétrica da cápsula de polisulfona.	77

Figura 25 – Análise termogravimétrica da cápsula com imobilização do líquido iônico.	78
Figura 26 – Determinação do ponto isoelétrico da cápsula pura e do líquido iônico imobilizado.	79
Figura 27 – Gráfico de resposta do planejamento de otimização do processo de imobilização.	80
Figura 28 – Gráfico de pareto dos efeitos do planejamento de otimização do processo de imobilização.....	81
Figura 29 – Gráfico de resposta do planejamento de otimização do processo de adsorção.....	82
Figura 30 – Gráfico de pareto dos efeitos do planejamento de otimização do processo de adsorção.....	82
Figura 36 – Estruturas de diferentes fenóis em três dimensões.....	84
Figura 32 – Efeito da adsorção em diferentes soluções de pH. Letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey entre as médias aplicadas.....	85
Figura 33 – Efeito da temperatura na adsorção do 2,4-DCP. Letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey entre as médias aplicadas.	86
Figura 34 – Efeito da concentração de NaCl na adsorção de 2,4-DCP. Letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey entre as médias aplicadas.....	87
Figura 35 – Cinética de adsorção do 2,4-DCP com ajuste de modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.	88
Figura 36 – Cinética de adsorção do 2,4-DCP com ajuste de modelo de Weber-Morris.....	89
Figura 37 – Cinética de dessorção com cápsulas contendo 350 mg 2,4-DCP adsorvido por grama de cápsula.	90
Figura 38 – Modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.	92
Figura 39 – Isoterma de adsorção com líquido iônico imobilizado e as cápsulas puras.	92
Figura 40 – Dados experimentais e modelo de Thomas para o experimento da curva de ruptura em leito fixo com vazão de $32 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$	94
Figura 41 – Dados experimentais e modelo de Thomas para o experimento da curva de ruptura em leito fixo com vazão de $48 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$	94
Figura 42 – Imagem após o ensaio de toxicidade com sementes de alface.....	97
Figura 43 – Comparativo do crescimento das raízes de cebola, (a) controle (água deionizada), (b) tratamento 1, (c) tratamento 3 e (d) tratamento 5.	100

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Contaminantes fenólicos.	31
Quadro 2 – Tipos de reatores utilizados no processo de adsorção.	34
Quadro 3 – Características da adsorção química e adsorção física.	35
Quadro 4 – Cátions de líquidos iônicos aplicados para separação.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração de fenóis em diferentes efluentes industriais.	30
Tabela 2 – Aplicações do processo de adsorção em meio líquido e gasoso.....	38
Tabela 3 – Aplicações típicas de adsorventes comerciais.	38
Tabela 4 – Classificação qualitativa de toxicidade utilizada neste trabalho.....	57
Tabela 5 – Variáveis do experimento de imobilização.....	63
Tabela 6 – Experimentos do planejamento fatorial para otimização da imobilização.	64
Tabela 7 – Variáveis do experimento sobre a influência na adsorção.....	65
Tabela 8 – Soluções de contato utilizadas nos experimentos de toxicidade.	71
Tabela 9 – Análise superficial de BET da cápsula pura e do material imobilizado.	75
Tabela 10 – Imobilização em polisulfona na literatura.	78
Tabela 11 – Dados da ANOVA para o planejamento de otimização do processo de imobilização, com $\alpha = 0,05$ e $R^2 = 0,98692$	80
Tabela 12 – Dados da ANOVA para o planejamento de otimização do processo de adsorção, com $\alpha = 0,05$ e $R^2 = 0,89697$	81
Tabela 13 – Remoção de diferentes compostos fenólicos com IL imobilizado em cápsula de PSF.	83
Tabela 14 – Propriedades físico-químicas dos compostos fenólicos.	84
Tabela 15 – Comparação dos valores dos parâmetros de isoterma de Langmuir com aqueles relatados na literatura sobre adsorção de 2,4-DCP.....	91
Tabela 16 – Parâmetros dos experimentos em leito fixo.....	93
Tabela 17 – Capacidade máxima de adsorção de 2,4-DCP em coluna de leito fixo e condições iniciais abordados na literatura.	95
Tabela 18 – Imobilização em PSF para captura de agentes em fluxo contínuo na literatura...96	
Tabela 19 – Teste de fitotoxicidade em sementes de alface. Letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey entre as médias aplicadas.	97
Tabela 20 – Teste de toxicidade com bulbos de cebola. Letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey entre as médias aplicadas.	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4,6-TCP	2,4,6-triclorofenol, do inglês “ <i>2,4,6-trichlorophenol</i> ”
2,4,5-T	2,4,5-triclorofenoxiacético
2,4-D	2,4-diclorofenoxiacético
2,4-DCP	2,4-diclorofenol, do inglês “ <i>2,4-dichlorophenol</i> ”
2,4-DMP	2,4-dimetilfenol, do inglês “ <i>2,4-dimethylphenol</i> ”
4,6-DNOC	2,4-dinitroortocresol
2,4-DNP	2,4-dinitrofenol, do inglês “ <i>2,4-dinitrophenol</i> ”
2-CP	2-clorofenol, do inglês “ <i>2-chlorophenol</i> ”
2-NP	2-nitrofenol, do inglês “ <i>2-nitrophenol</i> ”
4-CMC	4-clorometacresol
4-NP	4-nitrofenol, do inglês “ <i>4-nitrophenol</i> ”
ATG	análise termogravimétrica
CAV	Centro de Ciências Agroveterinárias
CCT	Centro de Ciências Tecnológicas
CRC	crescimento relativo da raiz
CRR	crescimento relativo do caule
CTC	Centro Tecnológico
DMAA	N-N-dimetilacetamina
DMFA	dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DTG	derivada da análise termogravimétrica
FT-IR	infravermelho por transformada de Fourier
GR	germinação relativa
HCl	ácido clorídrico
HNO ₃	ácido nítrico
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IG	índice de germinação
IL	líquido iônico, do inglês “ <i>ionic liquid</i> ”
LABTRAT	Laboratório de Tratamento de Água e Resíduos

LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
MCPA	ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético, do inglês “ <i>2-methyl-4-chlorophenoxyaceticacid</i> ”
MEV	microscopia eletrônica de varredura
NaCl	cloreto de sódio
NaNO ₃	nitrato de potássio
NaOH	hidróxido de sódio
PCP	pentaclorofenol, do inglês “ <i>pentachlorophenol</i> ”
PH	fenol, do inglês “ <i>phenol</i> ”
PSF	polissulfona
PZC	ponto de carga zero, do inglês “ <i>point of zero charge</i> ”
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
ZTM	zona de transferência de massa

LISTA DE SÍMBOLOS

% I	percentual de imobilização
[P]	concentração de fósforo, em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
C	constante relativa a espessura da camada limite
C_0	concentração inicial, em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
C_b	concentração de ruptura, em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
C_e	concentração do equilíbrio, em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
D	coeficiente de difusão, em $\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$
k_1	constante da capacidade de adsorção de pseudoprimera ordem, em min^{-1}
k_2	constante da capacidade de adsorção de pseudossegunda ordem, em $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
k_D	constante do coeficiente de difusão por Weber-Morris, em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$
K_F	constante de capacidade de adsorção de Freundlich, em $\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{1/n}$
K_L	constante de interação adsorvente de Langmuir, em $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$
K_{RP}	constante de capacidade de adsorção de Redlich-Peterson
k_{th}	constante de Thomas, em $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
m_A	massa das cápsulas, em g
MM_{IL}	massa molar do líquido iônico, em $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
MM_P	massa molar do fósforo, em $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
n	constante relacionada à heterogeneidade da superfície de Freundlich
q	capacidade de adsorção, em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
Q	vazão, em $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$
q_e	capacidade de adsorção no equilíbrio, em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
q_{max}	capacidade máxima de adsorção, em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
q_{max-c}	capacidade máxima de adsorção na coluna, em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
q_t	capacidade de adsorção no tempo t, em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
q_{th}	capacidade máxima de adsorção por Thomas, em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
r	raio da cápsula, em cm
R_L	fator de separação de Langmuir
t	tempo, em min
t_b	tempo de ruptura, em h

t_r	tempo de residência efetivo, em h
t^*	tempo de saturação, em h
$t_{1/2}$	tempo de meia-adsorção, em min
V	volume, em L
V_A	volume do adsorvente, em mL
V_B	volume total no ponto de ruptura, em L
V_R	volume do adsorvedor, em mL
$V_{\text{solução}}$	volume da solução, em L
U_R	taxa de uso do adsorvente, em $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
α_{RP}	parâmetro do método de Redlich-Peterson
β_{RP}	parâmetro do método de Redlich-Peterson
ΔpH	variação de pH
ε_B	porosidade do leito
ρ_B	massa específica do leito, em $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
ρ_P	massa específica da partícula adsorvedora, em $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	OBJETIVOS	28
1.1.1	Objetivo Geral.....	28
1.1.2	Objetivos Específicos	28
1.2	APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1	COMPOSTOS FENÓLICOS	30
2.2	ADSORÇÃO	32
2.2.1	Adsorção em batelada	40
<i>2.2.1.1</i>	<i>Obtenção de Modelos Cinéticos de Adsorção</i>	<i>42</i>
2.2.1.1.1	Modelo Pseudoprimeira Ordem.....	42
2.2.1.1.2	Modelo de Pseudossegunda Ordem.....	43
2.2.1.1.3	Modelo de Weber-Morris	44
<i>2.2.1.2</i>	<i>Obtenção dos Modelos de Isotherma de Adsorção</i>	<i>44</i>
2.2.1.2.1	Modelo de Langmuir	45
2.2.1.2.2	Modelo de Freundlich.....	46
2.2.1.2.3	Modelo de Redlich-Peterson.....	46
2.2.2	Adsorção em leito fixo	47
<i>2.2.2.1</i>	<i>Modelo de Thomas para leito fixo</i>	<i>51</i>
2.3	LÍQUIDO IÔNICO.....	52
2.4	CÁPSULA DE POLISULFONA	55
2.5	TOXICIDADE.....	56
2.6	CONSIDERAÇÕES DA REVISÃO	57
3	MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1	PREPARO DO ADSORVENTE.....	59

3.1.1	Cápsulas de polisulfona	59
3.1.2	Imobilização	60
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS CÁPSULAS	61
3.2.1	Observação morfológica	61
3.2.1.1	<i>Tamanho das cápsulas</i>	61
3.2.1.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	61
3.2.2	Análise de superfície BET	62
3.2.3	Infravermelho por Transformada de Fourier	62
3.2.4	Análise termogravimétrica	62
3.2.5	Ponto de carga zero	63
3.3	PLANEJAMENTOS FATORIAIS EXPERIMENTAIS	63
3.3.1	Otimização do processo de imobilização	63
3.3.2	Otimização do processo de adsorção	65
3.4	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA	65
3.4.1	Determinação espectrofotométrica dos contaminantes	65
3.4.2	Efeito do pH	66
3.4.3	Efeito da temperatura	67
3.4.4	Efeito da concentração de sal	68
3.4.5	Estudo cinético	69
3.4.5.1	<i>Experimento de dessorção</i>	69
3.4.6	Isoterma de adsorção	69
3.5	EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO	70
3.6	TOXICIDADE	70
3.6.1	Ensaio usando <i>Lactuca sativa</i>	71
3.6.2	Ensaio usando <i>Allium cepa</i>	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	73

4.1.1	Observação morfológica.....	73
4.1.2	Análise de superfície	75
4.1.3	FT-IR	75
4.1.4	Análise termogravimétrica	76
4.1.5	Ponto de carga zero	79
4.2	PLANEJAMENTOS FATORIAIS EXPERIMENTAIS	79
4.2.1	Otimização do processo de imobilização	79
4.2.2	Otimização do processo de adsorção.....	81
4.3	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....	83
4.3.1	Adsorção em diferentes compostos fenólicos	83
4.3.2	Efeito do pH	85
4.3.3	Efeito da temperatura	86
4.3.4	Efeito da concentração de sal	86
4.3.5	Estudo cinético	87
4.3.5.1	<i>Experimento de dessorção.....</i>	<i>89</i>
4.3.6	Isoterma de adsorção.....	90
4.4	EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO.....	93
4.5	TOXICIDADE.....	96
4.5.1	Ensaio usando <i>Lactuca sativa</i>.....	96
4.5.2	Ensaio usando <i>Allium cepa</i>.....	98
5	CONCLUSões	102
5.1	SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	102
	REFERÊNCIAS	104

1 INTRODUÇÃO

A poluição causada por compostos fenólicos no ambiente aquático deriva de várias fontes, como descargas de águas residuais de várias indústrias: petróleo, petroquímica, conversão de carvão, tintas, resina polimérica e as indústrias de celulose e papel (CUNHA; AGUIAR, 2014; MAHUGO SANTANA et al., 2009; PERRONE et al., 2014; TEH; MOHAMED, 2011). Esses compostos têm um efeito negativo na saúde do cérebro, sistema digestivo, olhos, coração, pulmão, fígado e também toxicidade aguda, alterações histopatológicas, mutagenicidade e carcinogenicidade (BOYD; KILLHAM; MEHARG, 2001; TEH; MOHAMED, 2011; TZIOTZIOS et al., 2005), águas residuais contendo compostos fenólicos devem ser tratadas antes de ser utilizado e/ou descarregado em corpos d'água receptores.

Somando-se a compostos industriais, o uso do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em diversas culturas agrícolas, gera em sua decomposição, seja por oxidação microbiológica, eletroquímica ou fotocatalítica, o composto 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) na maior parte (CAMPOS; VIEIRA, 2002; KUŚMIEREK; SZALA; ŚWIĄTKOWSKI, 2016; SERBENT et al., 2019). Em 2019, foram comercializadas 52,4 mil toneladas de 2,4-D no Brasil, sendo o segundo herbicida mais comercializado, atrás apenas do glifosato (IBAMA, 2020).

Em relação à remoção de compostos fenólicos em solução aquosa, várias técnicas são utilizadas, incluindo oxidação (ELY et al., 2020; WU; RUDY; SPARK, 2000), adsorção (CUNHA; AGUIAR, 2014; WANG et al., 2007a), extração por solvente (LI et al., 2004; MEDIR et al., 1985), biodegradação (BOYD; KILLHAM; MEHARG, 2001; TZIOTZIOS et al., 2005), degradação enzimática (FERNANDES et al., 2020; SKORONSKI et al., 2014, 2017), degradação fotocatalítica (TEH; MOHAMED, 2011) e zeólita (DAMJANOVIĆ et al.,

2010). O processo de adsorção é comumente usado para remover poluentes orgânicos e inorgânicos em soluções aquosas. Vários adsorventes têm sido investigados, como carvão ativado, materiais naturais e resinas sintéticas (CUNHA; AGUIAR, 2014). As vantagens associadas a esses sólidos adsorventes são o fácil isolamento, a alta capacidade de adsorção e o processo de regeneração (LIN; JUANG, 2009). No entanto, algumas dificuldades são encontradas, como resistência intrapartícula e baixa adsorção (YIN et al., 2009). Em contraste, a extração líquido-líquido demonstra uma rápida capacidade de remoção (FAN et al., 2008). Associando esses dois pontos, os autores usaram membranas (NG; JAYAKUMAR; HASHIM, 2011; PILLI; BANERJEE; MOHANTY, 2015; PRATIWI; MATSUMOTO, 2014; SEADER; HENLEY, 2006) e cápsulas (KAZAK et al., 2015; MA et al., 2011, 2013; OZCAN et al., 2012; PEÑA et al., 2012) contendo extratores para remoção de metais e compostos orgânicos. O polímero polissulfona (PSF) é amplamente utilizado para a produção de materiais devido a sua alta resistência térmica e química, formação de poros em sua morfologia (BAKER, 2002; PENA; GUMI, 2013; VAN DEN BERG et al., 2009) e biocompatibilidade (KHEIRIEH; ASGHARI; AFSARI, 2018; PENA; GUMI, 2013).

O método de extração por solvente apresenta vantagens no tratamento de efluentes contendo alta concentração de contaminantes. Os compostos fenólicos apresentam diferentes solubilidades em extratores e água, portanto, existem tipos de extratores em que esses componentes apresentam solubilidade significativamente maior em comparação à água (LI et al., 2004). Extratores comumente usados que podem ser mencionados compreendem N-N-dimetilformamida (DMFA), N-N-dimetilacetamina (DMAA) e dimetilsulfóxido (DMSO) (ZARETSKII; RUSAK; CHARTOV, 2009). No entanto, tais solventes apresentam alta toxicidade.

Uma nova classe de solventes está sendo utilizada nas extrações líquido-líquido. O líquido iônico (IL, sigla na língua inglesa de *ionic liquid*) é um solvente diferente de outros

líquidos porque contém uma estrutura iônica, com propriedades únicas, como pressão de vapor desprezível, boa estabilidade térmica, miscibilidade em água e solventes orgânicos (HAN; ROW, 2010) e não é tóxico (DE LOS RÍOS; FERNÁNDEZ, 2014; KADOKAWA, 2013; VISSER; BRIDGES; ROGERS, 2012). ILs tais como brometo de 1-butil-3-vinylimidazólio (ZHU et al., 2019), hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BALASUBRAMANIAN; VENKATESAN; NADU, 2014; MATHEWS; KAMBLE, 2019; VIDAL et al., 2004), hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazólio (PENG et al., 2007), cloreto de metiltrioctilamônio (PILLI; BANERJEE; MOHANTY, 2015) e trioctilfosfineóxido (ARCHANA; BEGUM; ANANTHARAMAN, 2016) tem sido usado para remover compostos fenólicos e metais pesados.

Recentemente, IL à base de fosfônio, como o cátion trihexiltetradecil fosfônio (com ânion cloreto, brometo, decanoato e bis (2,4,4-trimetilpentil fosfinato)), foram relatados como solventes úteis para a extração de íons metálicos (FLIEGER; GRUSHKA; A, 2004; KOGELNIG et al., 2010) e compostos fenólicos (PILLI; BANERJEE; MOHANTY, 2015; SKORONSKI et al., 2020) em soluções aquosas. Ainda, esse cátion de IL possui baixa solubilidade em água, contribuindo para o uso neste meio (FREIRE et al., 2008; ZHOU et al., 2012).

Embora esses materiais apresentem propriedades interessantes para a remoção de diferentes compostos, sua viscosidade é uma desvantagem para sistemas de tratamento de efluentes (VISSER; BRIDGES; ROGERS, 2012), pois essa característica dificulta a separação do meio aquoso. Para aplicações industriais, o adsorvente deve ser facilmente removido do meio aquoso, bem como, adequado para utilização em colunas de leito fixo, que tratam maiores volumes de efluente (PATEL, 2019).

Com isso, objetivando alinhar as características de remoção de compostos fenólicos com líquidos iônicos e a facilidade de separação de cápsulas poliméricas em reatores, este estudo

visa imobilizar um IL à base de fosfônio em cápsulas de PSF poroso, produzido pela técnica de inversão de fase, para avaliar a remoção em batelada de compostos fenólicos, com foco no composto 2,4-DCP, em solução aquosa. Ainda, realizou-se um estudo em processo contínuo, em leito fixo, visando um maior volume de efluente tratado; estudo de toxicidade por meio de sementes de alface e bulbo de cebola, verificando as inibições/nutrição que as cápsulas possam prever.

1.1 OBJETIVOS

Nas seções abaixo estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos.

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral demonstrar a eficiência de cápsulas de polisulfona com imobilização de líquido iônico a base de fosfônio para remoção de compostos fenólicos.

1.1.2 Objetivos Específicos

Com base no objetivo geral foram descritos os seguintes objetivos específicos:

- síntese do material adsorvente, descrevendo o método de inversão de fases e a imobilização do líquido iônico a base de fosfônio na cápsula elaborada;
- prover uma caracterização das cápsulas obtidas, com análises de microscopia eletrônica de varredura, análise de superfície BET, infravermelho por transformada de Fourier, termogravimetria e ponto de carga zero, comprovando a imobilização do IL nas cápsulas;
- realizar estudo de adsorção com nove variações de compostos fenólicos, verificando a adsorção destes componentes com as cápsulas desenvolvidas;
- verificar os efeitos na adsorção do composto 2,4-DCP, variando o pH, a temperatura e a concentração de cloreto de sódio no meio aquoso;

- verificar mecanismos limitadores e parâmetros de difusão de intrapartícula aplicando modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Weber-Morris na adsorção de 2,4-DCP com as cápsulas;
- analisar os modelos de isoterma (Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson) na adsorção de 2,4-DCP;
- prover experimentos em leito fixo, verificando os parâmetros no processo em fluxo contínuo, possibilitando um maior volume de efluente tratado por massa de cápsula;
- verificando índices de fitotoxicidade em efluentes contendo cápsula puras, cápsulas com imobilização, IL livre e com concentrações de 2,4-DCP, com ensaios utilizando sementes de alface *Lactuca sativa* e bulbo de cebola *Allium cepa*.

1.2 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Essa tese está estruturada em 5 capítulos. No Capítulo 1 é apresentado uma introdução geral ao assunto de tese, mostrando sua importância e problematização, assim como o objetivo geral e específicos do trabalho. Os demais capítulos estão estruturados da seguinte maneira: Capítulo 2, é apresentado uma revisão da literatura acerca do tema em estudo. Capítulo 3, são apresentados os materiais e métodos empregado nos experimentos realizados; Capítulo 4, são discutidos os resultados do processo de adsorção e toxicidade; no Capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões do trabalho realizado e sugestões para trabalhos futuros. Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas para a realização deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão levantadas as considerações relevantes para o contexto do presente trabalho na literatura. Para isso, foi realizada uma revisão bibliográfica acerca da problemática que são os efluentes com presença de compostos fenólicos, o problema enfrentado no Brasil com o uso de um agrotóxico que gera o componente, 2,4-diclorofenol. E, ainda, adsorção, experimentos em batelada, fluxo contínuo e os modelos aplicáveis; uso de líquidos iônicos; uso de cápsulas de polisulfona; e toxicidade.

2.1 COMPOSTOS FENÓLICOS

Fenol e seus derivados são substâncias encontradas em diferentes processos industriais. Essas substâncias causam uma constante preocupação do ponto de vista ambiental, devido ao alto grau de toxicidade, bioacumulação nas diferentes cadeias alimentares, mesmo em baixas concentrações e persistência no ambiente (RODRIGUES; SILVA; SILVA, 2010). Na Tabela 1 estão apresentadas as concentrações de fenol que se encontram nos distintos tipos de efluentes.

Tabela 1 – Concentração de fenóis em diferentes efluentes industriais.

Indústria	Concentração (mg·L⁻¹)
Refinarias	6 – 500
Processamento de carvão	9 – 6800
Petroquímica	2,8 – 1200
Farmácia, tintas, plásticos, resinas, polpa e papel	0,1 – 1600

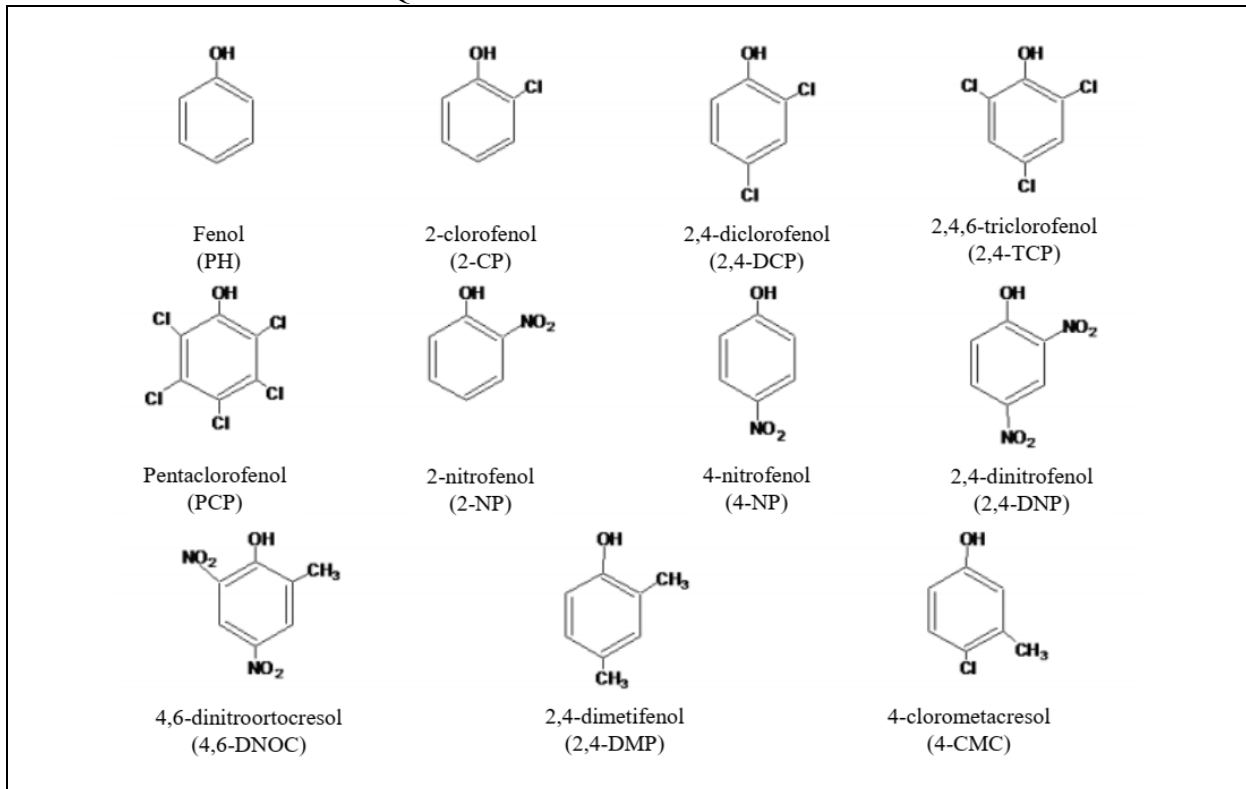
FONTE: González-Muñoz *et al.* (2003) e Cunha e Aguiar (2014).

Além do fenol, outros contaminantes fenólicos também são encontrados. O Quadro 1 apresenta a estrutura do fenol e de fenóis substituídos.

Entre estes poluentes orgânicos destacam-se os derivados fenólicos clorados. Estes consistem em um ou mais átomos de cloro covalentemente ligados ao anel aromático fenólico. São conhecidos como disruptores endócrinos e não biodegradáveis. Este tipo de poluente pode ser encontrado nos efluentes de diferentes indústrias: refinarias de petróleo, síntese química, plásticos, coquearias, corantes papel e celulose (subprodutos do processo de branqueamento do papel), indústria farmacêutica (matérias-primas), têxteis, detergentes e também na síntese de

pesticidas e herbicida (CUNHA; AGUIAR, 2014; MAHUGO SANTANA et al., 2009; TEH; MOHAMED, 2011).

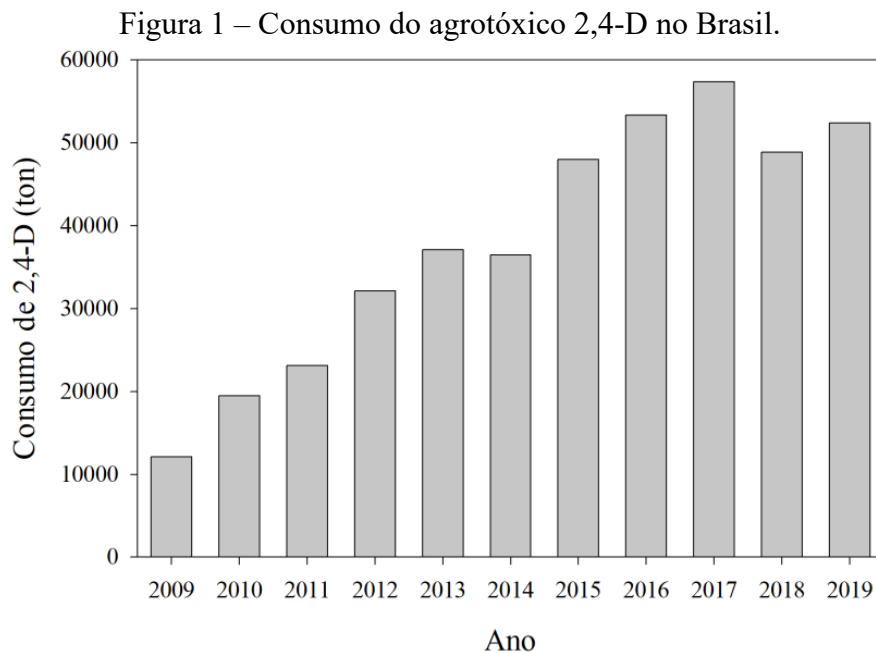
Quadro 1 – Contaminantes fenólicos.



FONTE: adaptado de Mahugo Santana e colaboradores (2009).

A presença de clorofenóis no meio ambiente também está relacionada ao uso e degradação de substâncias orgânicas, como pesticidas, reguladores de crescimento vegetal, fenóxi-herbicidas e biocidas fenólicos. Alguns destes compostos são: ácido 4-clorofenoxiacético, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA) e ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T), cujas biodegradações formam 4-clorofenol, fenol, 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol (este em maior quantidade), catecol e 4,6-diclorocatecol (MCBAIN et al., 1996).

De acordo com o site do IBAMA (2020), o agrotóxico 2,4-D é o segundo mais utilizado ficando abaixo do glifosato, seu consumo é apresentado na Figura 1, evidenciando o aumento no uso deste produto, no ano de 2019 foi utilizado mais de 50 mil toneladas.



FONTE: dados do IBAMA de 2009 a 2019 (2020).

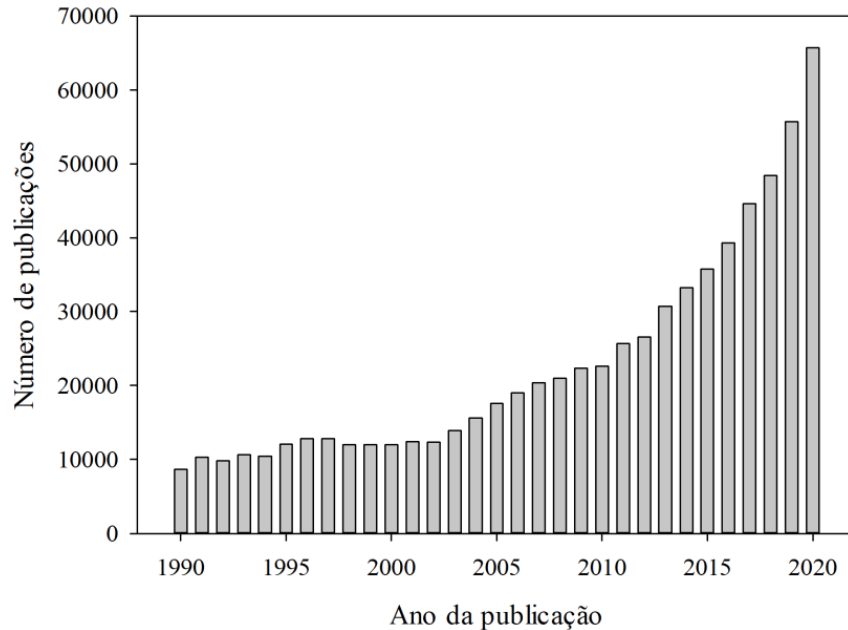
A exposição humana aos compostos fenólicos pode acarretar danos genéticos ou propiciar prejuízos para saúde, comprometendo os sistemas respiratório e digestivo, olhos, pele, cérebro, rins, coração, fígado (DAMJANOVIĆ et al., 2010). As influências nocivas dos fenóis e derivados englobam toxidez aguda, mudanças histopatológicas, mutagenicidade e carcinogenicidade (BOYD; KILLHAM; MEHARG, 2001).

Algumas metodologias alternativas vêm sendo aplicadas no tratamento de efluentes com fenóis, tais como: extração por solventes; adsorção em carvão ativo, polímeros orgânicos e compostos inorgânicos; oxidação eletroquímica ou fotocatalítica; processos bioquímicos, entre outros (CUNHA; AGUIAR, 2014; PILLI; BANERJEE; MOHANTY, 2015).

2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de separação muito praticada na engenharia e amplamente usada. Sua importância cresceu recentemente devido à sua relevância para o desenvolvimento sustentável e com a tecnologia verde (TIEN, 2019). A Figura 2 apresenta as publicações do *site* Science Direct pesquisado com a palavra “adsorção” por ano, na última década houve um aumento de 254%. No ano de 2019, segundo o Google Patents, houve registro de 4126 patentes no Estados Unidos e 181 no Brasil.

Figura 2 – Número de publicações no *site* Science Direct pesquisado com a palavra-chave “*adsorption*”, adsorção em português.

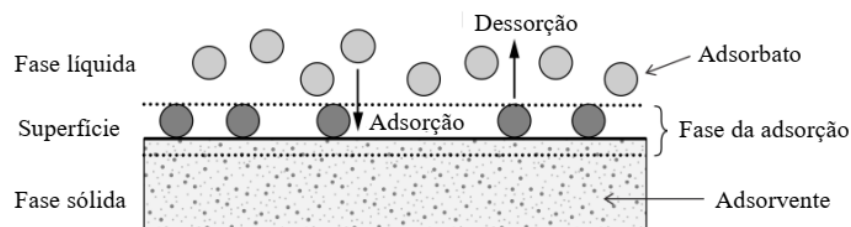


FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Como definição básica, a adsorção é um processo de transferência de fase que explora a capacidade de certos sólidos de concentrar preferencialmente substâncias específicas de soluções (gases ou líquidos) (BLANCO, 2001; TIEN, 2019; WORCH, 2012).

Os termos básicos da adsorção estão apresentados na Figura 3. O material sólido que fornece a superfície para adsorção ocorrer é chamado de adsorvente; as espécies que serão adsorvidas são denominadas como adsorbato. Ao alterar as propriedades da fase líquida (como por exemplo: concentração, temperatura e pH), as espécies adsorvidas podem ser liberadas da superfície e transferidas de volta para a fase líquida. Este processo reverso é conhecido como dessorção (WORCH, 2012).

Figura 3 – Termos básicos do processo de adsorção em meio líquido.

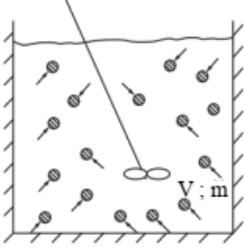
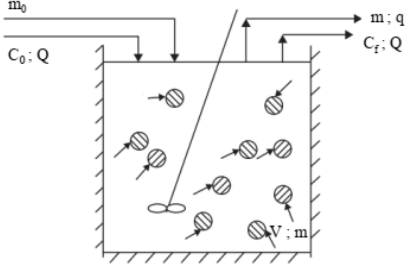


FONTE: adaptada de Worch (2012).

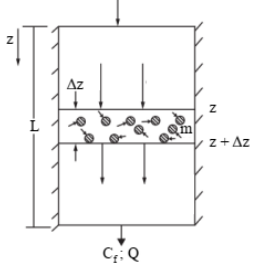
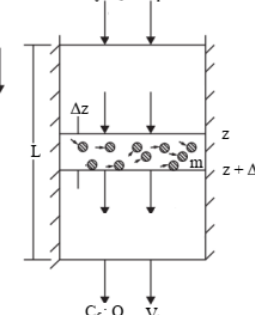
Outros termos que podem ser confundidos, devido a semelhança na grafia, são adsorção e absorção. No entanto, existem diferenças significativas entre eles. Absorção é uma operação em que uma solução é colocada em contato com um material na intenção de dissolver um ou mais componentes. A absorção, portanto, é um fenômeno de transferência de massa, e a extensão da separação é limitada pelas solubilidades (WORCH, 2012). Em contraste, a adsorção é um fenômeno de superfície e a extensão de uma dada situação é alcançada uma vez que o equilíbrio é estabelecido entre o adsorvente e sua solução de contato (TIEN, 2019).

A separação por adsorção ocorre pelo contato das soluções a serem tratadas com os adsorventes. Existem inúmeras maneiras de provocar o contato fluido/sólido, no Quadro 2 é apresentado quatro desses processos: tanque em batelada, tanque em fluxo contínuo, leito fixo e leito móvel.

Quadro 2 – Tipos de reatores utilizados no processo de adsorção.

Tipo de reator/Descrição	Representação esquemática
<p><i>Tanque em batelada:</i> a adsorção em lote em tanque agitado representa talvez a maneira mais simples de estabelecer contato fluido/adsorvente. Embora a operação em lote não seja adequada para tratar grandes volumes de solução (como suprimentos de água), em geral, os dados de teste de adsorção em lote são frequentemente usados na caracterização de novos adsorventes para aplicações.</p>	
<p><i>Tanque de fluxo contínuo:</i> este tipo de operação é frequentemente usado no tratamento de águas residuais. Adsorventes na forma de pó, como carvão ativado, são adicionados diretamente a uma etapa específica de um processo de tratamento (biológico ou físico-químico) com o propósito de remover uma espécie específica de contaminante.</p>	

continua

Tipo de reator/Descrição	Representação esquemática
<p><i>Leito fixo:</i> este processo consiste em passar uma solução através de uma coluna cheia de adsorventes e é comumente aplicada para eliminar traços de contaminantes de uma solução líquida ou vapores tóxicos e voláteis de fluxos de gás.</p>	
<p><i>Leito móvel:</i> em contraste com a adsorção em leito fixo, esta é realizada com as fases sólida (adsorvente) e fluida em movimento. Os movimentos de ambas as fases podem ser paralelos, contracorrente ou perpendiculares (fluxo cruzado).</p>	

FONTE: adaptado de Tien (2019).

Ainda que existam diferentes tipos de reatores para a adsorção, dentro deste processo existe dois tipos de ligação que o adsorbato pode fazer com o adsorvente: ligação química (chamada de quimissorção) e ligação física (fisissorção). O Quadro 3 apresenta as diferenças e semelhanças entre esses dois tipos de adsorção levantada por Speigth (2018), em síntese, o processo de quimissorção requer uma ligação química entre o contaminante que está sendo adsorvido e a superfície e na fisissorção é criado fracas ligações de van der Waals entre eles.

Quadro 3 – Características da adsorção química e adsorção física.

Quimissorção	Fisissorção
Ocorre apenas se houver formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente.	Sem especificidade no caso de adsorção física. Quanto maior a área de superfície, maior é a taxa de adsorção.
Irreversível.	Reversível. Ao diminuir a concentração do meio, o contaminante pode ser removido da superfície sólida.

Continua

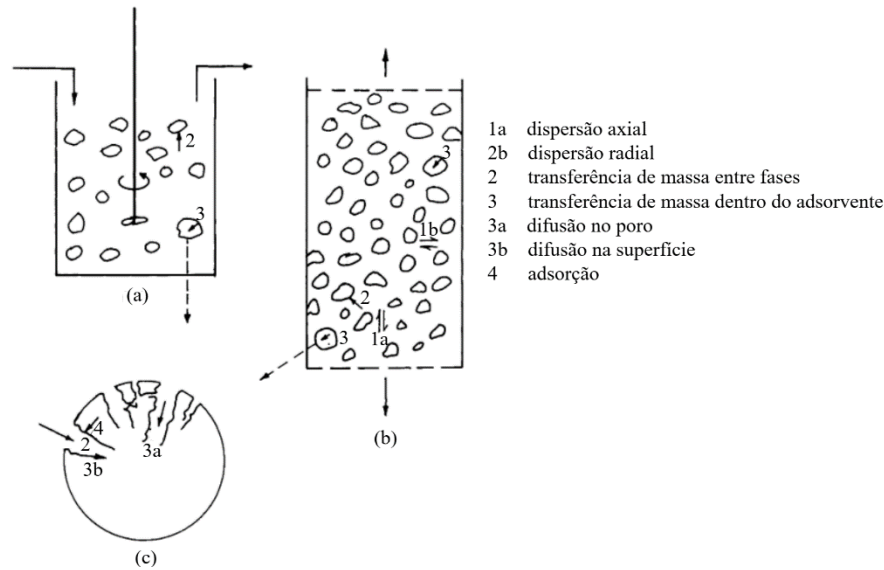
Continuação

Quimissorção	Fisissorção
Um processo exotérmico, mas o processo ocorre lentamente em baixa temperatura. Acompanhado de aumento da temperatura.	Processo exotérmico. Baixa temperatura promove adsorção física. A alta temperatura diminui a taxa de adsorção.
A entalpia é alta porque a formação de ligações químicas de quimissorção é alta: $ \Delta H > 50 \text{ kJ}$	A entalpia é baixa: $ \Delta H < 50 \text{ kJ}$
Resulta em uma camada unimolecular.	Pode resultar em multicamadas moleculares.
A energia de ativação é necessária.	Nenhuma energia de ativação é necessária.

FONTE: adaptado de Speigth (2018).

Embora possa haver variação no tipo de adsorção o mecanismo deste processo é basicamente igual, podendo conter as seguintes transferências de massa: transferência de massa entre adsorventes, transferência de massa entre as fases e transferência de massa dentro do adsorvente. A transferência de massa entre adsorvente pode se tornar significativa nos casos em que uma solução tratada possui adsorventes em movimento, como no caso de operações de leito fixo, leito móvel ou leito fluidizado. Esta transferência de massa refere-se à difusão e mistura de adsorbatos no fluido que ocupa os espaços entre os adsorventes. A transferência de massa entre fases é a transferência de adsorbato através da interface líquida/gasosa na fase sólida (adsorvente) (TIEN, 1994). A transferência de massa dentro do adsorvente refere-se à difusão de adsorbatos (dissolvidos ou adsorvidos) dentro do adsorvente, esta etapa geralmente ocorre simultaneamente com a adsorção (TIEN, 1994). Um diagrama esquemático mostrando os vários tipos de transferência de massa e adsorção é mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Processos de transferência de massa na adsorção: (a) tanque em batelada ou fluxo contínuo, (b) leito fixo ou fluidizado e (c) dentro do adsorvente.



FONTE: adaptado de Tien (1994).

Antes de iniciar os experimentos para determinar a eficiência do processo de adsorção é necessário realizar uma investigação das características do material adsorvente. Para Nascimento e colaboradores (2014), após a etapa de preparação, a caracterização do material adsorvente tem por objetivo a confirmação de propriedades físico-químicas, como: área superficial e distribuição de poro através de adsorção de gases (análise de superfície BET); verificação de mudança nas cargas superficiais do material por ponto de carga zero (PZC); estabilidade térmica dos materiais adsorventes por análises termogravimétrica; determinado grupo funcional ativo por técnicas espectroscópicas; e verificação da topologia por microscopia eletrônica. Tien (2019) e Worch (2012) relatam, ainda, outros dados que podem ser apresentados após o preparo do adsorvente, tais como: densidade do material, densidade da partícula, densidade da cama de adsorção (processo em leito fixo), porosidade da partícula e porosidade da cama.

O uso moderno de adsorventes, segundo Tien (2019), iniciou com a descoberta do efeito descolorante do carvão em soluções, seguido pela invenção de um cartucho de carvão para proteção pessoal durante a Primeira Guerra Mundial. A Tabela 2 apresenta as aplicações do processo de adsorção em meio líquido e gasoso, sequentemente, a Tabela 3 mostra as aplicações típicas de adsorventes comerciais.

Tabela 2 – Aplicações do processo de adsorção em meio líquido e gasoso.

Adsorção	Aplicação
Fase aquosa	<p>Descoloração, secagem ou degomagem de produtos petrolíferos</p> <p>Remoção de espécies orgânicas dissolvidas de fontes de água</p> <p>Removendo odor, sabor e cor de fontes de água</p> <p>Tratamento avançado de águas residuais (domésticas e industriais)</p> <p>Descoloração de xarope de açúcar bruto e óleos vegetais</p> <p>Recuperação e concentração de proteínas, produtos farmacêuticos e biocompostos de suspensões diluídas</p> <p>Separação de parafina e isoparafinas</p>
Fase gasosa	<p>Recuperando vapores de solventes orgânicos</p> <p>Desidratação de gases</p> <p>Removendo agentes tóxicos e odores para proteção pessoal</p> <p>Separação de ar</p> <p>Separando parafinas normais de aromáticos de isoparafina</p> <p>Captura de CO₂ para lidar com as mudanças climáticas</p>

FONTE: adaptada de Tien (2019).

Tabela 3 – Aplicações típicas de adsorventes comerciais.

Adsorvente	Aplicações típicas
Sílica gel	<p>Secagem de gases, refrigerantes, solventes orgânicos, óleos de transformador</p> <p>Dessecante em embalagens e vidros duplos</p> <p>Controle do ponto de orvalho do gás natural</p>
Alumina ativada	<p>Secagem de gases, solventes orgânicos, óleos de transformador</p> <p>Remoção de ácido clorídrico do hidrogênio</p> <p>Remoção de compostos de flúor e boro em processos de alquilação</p>
Carbonos	<p>Nitrogênio do ar</p> <p>Síntese de hidrogênio e processos de hidrogenação</p> <p>Eteno de metano e hidrogênio</p> <p>Monômero de cloreto de vinil do ar</p> <p>Remoção de odores de gases</p> <p>Recuperação de vapores de solvente Remoção de SO_x e NO_x</p> <p>Purificação de hélio</p>

Continua

Adsorvente	Aplicações típicas
Carbonos	<p>Limpeza de gases nucleares</p> <p>Descoloração de xaropes, açúcares e melão</p> <p>Purificação da água, incluindo remoção de fenol, compostos halogenados, pesticidas, caprolactama, cloro</p>
Zeólitas	<p>Oxigênio do ar Secagem de gases</p> <p>Removendo água de azeótropos</p> <p>Apressar gases e líquidos ácidos</p> <p>Purificação de hidrogênio</p> <p>Separação de amônia e hidrogênio</p> <p>Recuperação de dióxido de carbono</p> <p>Separação de oxigênio e argônio</p> <p>Remoção de acetileno, propano e butano do ar</p> <p>Separação de xilenos e etilbenzeno</p> <p>Separação de parafinas normais de ramificadas</p> <p>Separação de olefinas e aromáticos de parafinas</p> <p>Recuperação de monóxido de carbono de metano e hidrogênio</p> <p>Purificação de gases nucleares</p> <p>Separação de cresóis</p> <p>Secagem de refrigerantes e líquidos orgânicos</p> <p>Separação de sistemas de solventes</p> <p>Purificação de silanos</p> <p>Controle de poluição, incluindo a remoção de Hg, NOx e SOx, dos gases</p> <p>Recuperação de frutose do xarope de milho</p>
Polímeros e resinas	<p>A purificação da água, incluindo a remoção de fenol, clorofenóis, cetonas, álcoois, aromáticos, anilina, indeno, aromáticos polinucleares, nitro e cloro-aromáticos, pesticidas, antibióticos, detergentes, emulsionantes, agentes umectantes, efluentes de kraft e corantes</p> <p>Recuperação e purificação de esteroides, aminoácidos e polipeptídeos</p> <p>Separação de ácidos graxos da água e tolueno</p> <p>Separação de aromáticos de alifáticos</p>

Adsorvente	Aplicações típicas
Polímeros e resinas	Separação de hidroquinona de monômeros
	Recuperação de proteínas e enzimas
	Remoção de cores de xaropes
Argilas	Remoção de orgânicos do peróxido de hidrogênio
	Tratamento de óleos comestíveis
	Remoção de pigmentos orgânicos
	Refino de óleos minerais
	Remoção de bifenilos policlorados

FONTE: adaptada de Thomas e Crittenden (1998).

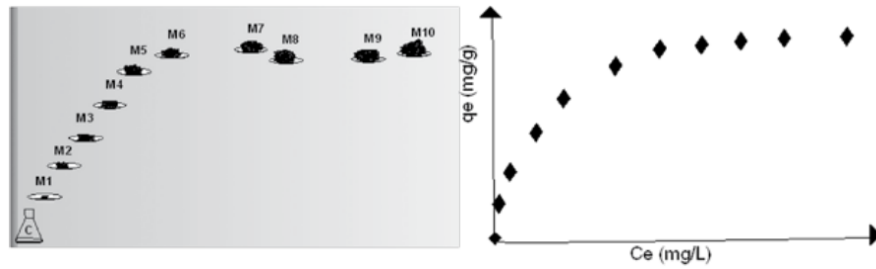
2.2.1 Adsorção em batelada

Segundo Nascimento et al. (2014), os experimentos em batelada são mais simples de serem desenvolvidos e podem ser obtidas consideráveis informações para um experimento em coluna ou até mesmo em escala piloto. A decisão de manter um modo de adsorção batelada ou coluna em uma escala industrial está associada ao volume a ser tratado e ao tempo de contato. As principais variáveis envolvidas nos processos em batelada são temperatura, massa do adsorvente, concentração do adsorbato e pH do meio. Experimentos de cinética e isoterma de adsorção também são relevantes para os experimentos em batelada.

O experimento cinético pode ser realizado em um recipiente que as alíquotas do sobrenadante são coletadas em intervalos de tempo predeterminados. Neste ponto é importante ter cuidado, pois, se o volume da alíquota for muito grande, o volume, ao final do experimento de cinética, será diferente do volume inicial. Desta forma é necessário trabalhar-se com um volume um pouco maior e pequena alíquotas para não se obter erros (NASCIMENTO et al., 2014).

Para determinar a isoterma de adsorção deve-se realizar um estudo variando a massa de adsorvente, em diferentes frascos, como elucidada a Figura 5. A agitação, o tempo de contato e a temperatura devem ser mantidas constantes. E após o tempo de contato determina-se a concentração do adsorbato em cada frasco.

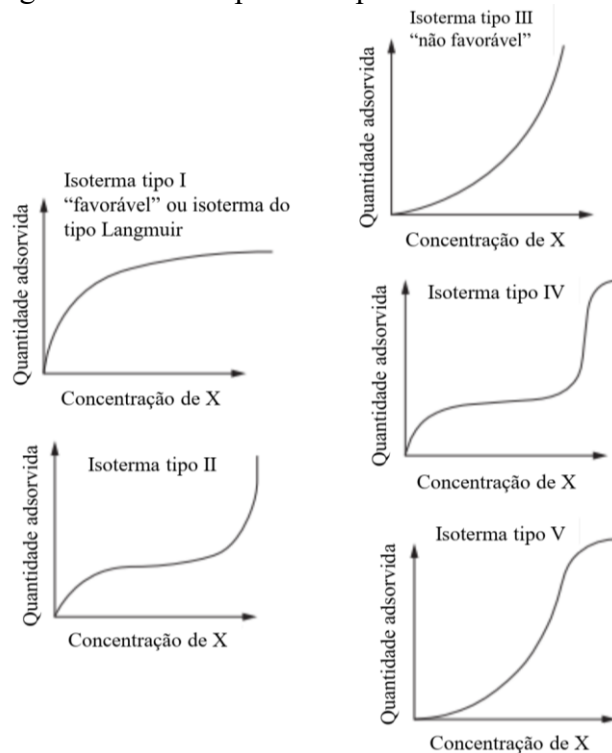
Figura 5 – Esquema de ensaio de dosagem de adsorvente.



FONTE: Nascimento et al. (2014).

A isoterma, segundo Brunauer et al. (1940), pode conferir diferentes perfis, conforme mostrado na Figura 6. A isoterma do tipo I representa adsorção unimolecular e se aplica a adsorventes microporosos. Os adsorventes que exibem comportamento do tipo II ou III são caracterizados por uma ampla gama de tamanhos de poros, de modo que a adsorção pode se estender da monocamada para a multicamada e, finalmente, para a condensação capilar, contudo, a isoterma de tipo III é considerada não favorável. A do tipo IV sugere que a adsorção causa a formação de duas camadas superficiais de adsorvido, contendo dois patamares. O comportamento do tipo V é encontrado em adsorção desfavorável de vapor d'água com carvão ativado.

Figura 6 – Cinco tipos de expressões isotérmicas.



FONTE: adaptada de Tien (2019).

Uma forma padrão de apresentação dos resultados dos experimentos é dada como a quantidade do contaminante adsorvidos por grama de cápsula, conforme equação (1) (KUŚMIEREK; SZALA; ŚWIĄTKOWSKI, 2016; NASCIMENTO et al., 2014; TIEN, 2019):

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m_A} \quad (1)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida por grama de cápsulas ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_0 e C_e são a concentração inicial e de equilíbrio do composto fenólico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V é o volume da solução (L); m_A é a quantidade de cápsula (g).

2.2.1.1 Obtenção de Modelos Cinéticos de Adsorção

Muitos modelos cinéticos são abordados para descrever o mecanismo de adsorção, contudo, neste trabalho, foram estudados os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Weber-Morris.

2.2.1.1.1 Modelo Pseudoprimeira Ordem

Um modelo de simples resolução e comumente utilizado em uma cinética de adsorção é o modelo de pseudoprimeira ordem, realizada pela equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898 apud NASCIMENTO et al., 2014), baseada na capacidade dos sólidos, é dada pela (2).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2)$$

onde, k_1 é a constante da capacidade de adsorção de pseudoprimeira ordem, em min^{-1} ; q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Este modelo pode ser facilmente linearizado após integração nos contornos: $t_0 = 0$, $q_0 = 0$; $t_t = t$, $q_t = q_t$; resultando na Equação (3). O modelo é obtido com o gráfico do tipo $\ln(q_e - q_t)$ contra o tempo.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (3)$$

2.2.1.1.2 Modelo de Pseudosseguada Ordem

O modelo de pseudosseguada ordem é expresso pela Equação (4), seguido de sua linearização, Equação (5).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

onde k_2 é a constante da capacidade de adsorção de pseudosseguada ordem, em $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Para determinar os parâmetros q_e e k_2 é plotado um gráfico do tipo t/q_t versus t .

O tempo de meia-adsorção ($t_{1/2}$) é outro parâmetro que pode ser calculado a partir da constante da capacidade de adsorção de pseudosseguada ordem e capacidade de adsorção no equilíbrio (FERREIRA et al., 2019):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e} \quad (6)$$

E partindo do tempo de meia-adsorção é possível determinar o coeficiente de difusão (FERREIRA et al., 2019):

$$D = \frac{0,03 \cdot r^2}{t_{1/2}} \quad (7)$$

onde r é o raio da partícula adsorvente, em cm, e D é o coeficiente de difusão, em $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.

2.2.1.1.3 Modelo de Weber-Morris

O mecanismo de adsorção pode ser assumido como envolvendo as seguintes três etapas: difusão através da camada limite; difusão intrapartícula, e adsorção na superfície do adsorvente (FERREIRA et al., 2019; TIEN, 1994).

O modelo de Weber-Morris facilita o entendimento do mecanismo descrito por transferência de massa externa (difusão da camada limite) e difusão intrapartícula:

$$q_t = k_D \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (8)$$

onde k_D é o coeficiente de difusão no sólido, em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ e C fornece informações sobre a espessura da camada limite. Em geral, quanto maior C , maior é o efeito da camada limite. Esta equação não necessita de rearranjo para linearizar, desta forma, é plotado o gráfico q_t contra $t^{1/2}$, assim, encontra-se os parâmetros k_D e C . Se a difusão intrapartícula estiver controlando a adsorção, então q_t versus $t^{1/2}$ será linear, e se o gráfico passar pela origem, então o processo de limitação é da difusão intrapartícula. Caso contrário, haverá algum outro mecanismo junto com a difusão intrapartícula (FERREIRA et al., 2019).

O coeficiente de difusão no sólido está relacionado à difusividade intrapartícula:

$$k_D = \frac{6 \cdot q_e}{r} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (9)$$

onde r é o raio da partícula, em cm; D é o coeficiente de difusão, $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.

2.2.1.2 Obtenção dos Modelos de Isoterma de Adsorção

Vários modelos são aplicados em diferentes processos de adsorção, neste trabalho, três foram os modelos de adsorção aplicados, sendo esses: Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

2.2.1.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção, apresentando os seguintes pressupostos: existe um número definido de sítios; os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; a adsorção ocorre em uma monocamada e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO et al., 2014; TIEN, 1994). A equação (10) representa o modelo da isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (10)$$

onde, q é a capacidade de remoção, em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_{max} é a capacidade máxima de remoção, em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L é a constante de interação adsorbato/adsorvente de Langmuir, em $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; e C_e é a concentração de equilíbrio, em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Frequentemente, a equação (10) é rearranjada para outras formas lineares para determinar os valores de K_L e q_{max} (ITODO; ITODO; GAFAR, 2011), conforme mostra a equação (11):

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} \quad (11)$$

Desta forma, obtém-se um gráfico de C_e/q contra C_e para determinar os parâmetros do modelo de adsorção de Langmuir.

Uma característica essencial do modelo de Langmuir é a determinação do fator de separação (R_L) dado por (FERREIRA et al., 2019):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (12)$$

Assim, para uma adsorção favorável, $0 < R_L < 1$; adsorção desfavorável, $R_L > 1$; adsorção linear, $R_L = 1$; e quando o processo de adsorção é irreversível tem-se $R_L = 0$.

2.2.1.2.2 Modelo de Freundlich

Com características empíricas, o modelo de Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Este modelo empírico pode ser aplicado a adsorção em multicamada (CIOLA, 1981). A equação (13) exprime o modelo de Freundlich e a equação (14) a sua forma linear:

$$q = K_F \cdot C_e^{(1/n)} \quad (13)$$

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (14)$$

onde, q é a carga de remoção, em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{(1/n)}$); C_e é a concentração de equilíbrio, em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; e n é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície. O gráfico de $\log q$ contra $\log C_e$ permite determinar os parâmetros K_F e n .

Para Silva Neto et al. (2018) o significado físico para a constante n representa a intensidade do processo de adsorção ou heterogeneidade da superfície, sendo $n < 1$ para uma quimiossorção, e valores de $n > 1$ uma fisissorção.

2.2.1.2.3 Modelo de Redlich-Peterson

Segundo Nascimento (2014), a equação empírica de Redlich-Peterson pode ser aplicada para processos de adsorção em amplas faixas de concentração, a sistemas homogêneos e heterogêneos. A isoterma possui três parâmetros e é apresentada na equação (15) e sua forma linearizada na equação (16):

$$q = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^{\beta_{RP}}} \quad (15)$$

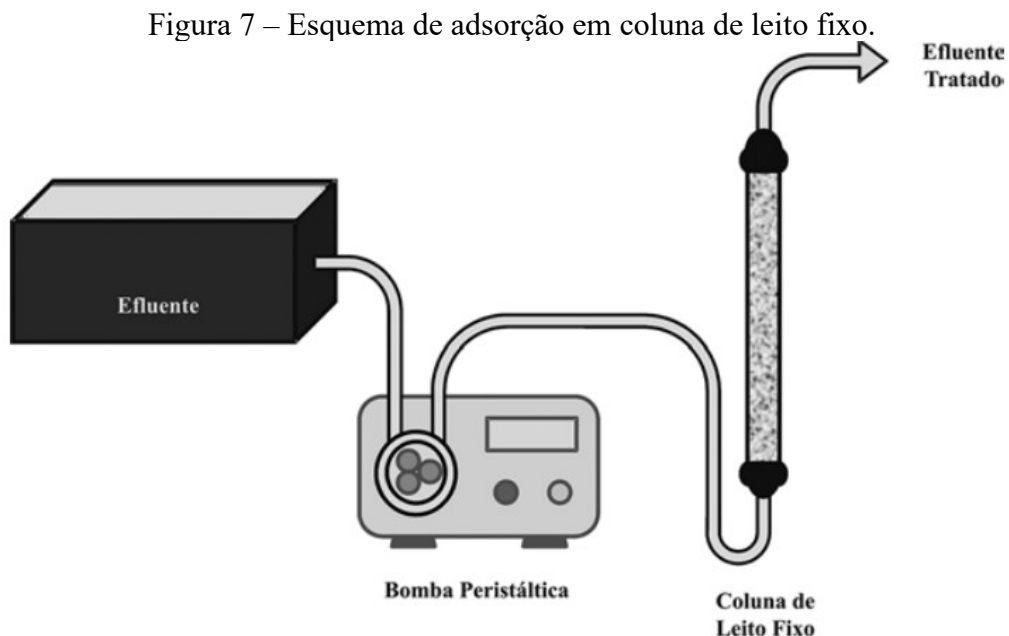
$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_{RP}} + \frac{a_{RP} \cdot C_e^{\beta_{RP}}}{K_{RP}} \quad (16)$$

onde, K_{RP} , a_{RP} e β_{RP} são parâmetros do modelo de Redlich-Peterson. Um gráfico de C_e/q contra C_e^β pode ser gerado para obter os dados do modelo.

2.2.2 Adsorção em leito fixo

Adsorventes de leito fixo são usados com frequência em processos de adsorção. Os adsorventes de leito fixo (ou filtros de adsorção) são adequados para adsorventes granulares (WORCH, 2012).

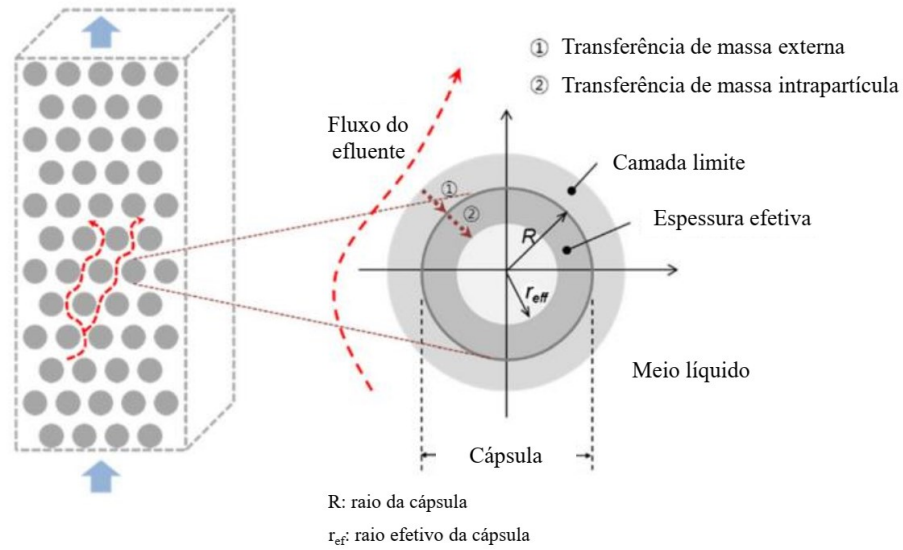
Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna em que partículas do adsorvente são colocadas em contato com a solução a ser tratada, como ilustrado na Figura 7. Um efluente é bombeado de forma a entrar na coluna de forma ascendente ou descendente e ser tratado (por adsorção) dentro da coluna.



FONTE: Nascimento et al. (2014).

De acordo com Lee e Wang (2017), no leito fixo, quatro etapas do processo de transporte de massa ocorrem para controlar a migração e distribuição de poluentes: (1) transporte dispersivo e hidrodinâmico no meio líquido ao longo da direção axial do leito fixo; (2) transferência de massa externa através da camada limite do meio líquido para a superfície externa das partículas adsorventes; (3) transferência de massa intrapartícula do poro e difusão superficial ao longo do poro dentro do adsorvente; e (4) adsorção do contaminante na superfície externa e nas paredes dos poros da partícula adsorvente.

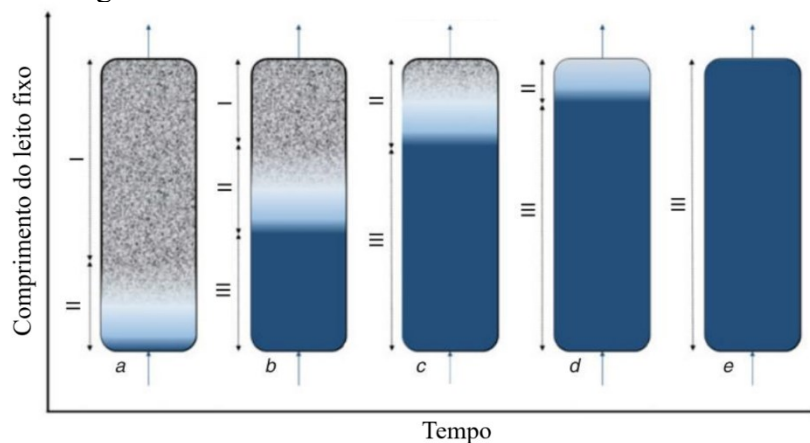
Figura 8 – Diagrama conceitual de cápsulas e o transporte de massa em leito fixo.



FONTE: adaptado de Lee e Wang (2017).

Uma coluna de leito fixo apresenta um determinado tempo de trabalho para adsorver contaminantes, de forma que a saída do efluente possa atender aos níveis de concentração permitidos. Esse tempo de trabalho pode ser expresso pela chamada curva de ruptura. O soluto é gradualmente transferido para o adsorvente até um ponto acima do leito. À medida que o processo avança, as porções iniciais do adsorvente ficam completamente saturadas e a zona onde o soluto é removido avança em direção à parte final da coluna, conforme ilustra a Figura 9. A porção da coluna na qual ocorre a adsorção do soluto é chamada de zona de transferência de massa (ZTM) (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

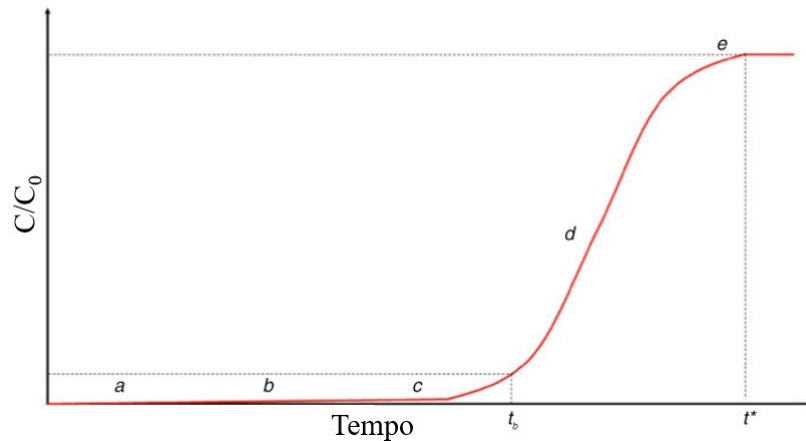
Figura 9 – Progressão da transferência de massa através da coluna de leito fixo.



FONTE: adaptada de Bonilla-Petriciolet; Mendoza-Castillo; Reynel-Ávila (2017).

Quando a zona de transferência de massa atinge o final da coluna, a concentração de adsorbato no líquido aumenta gradualmente (ponto c na Figura 9 e 10), uma vez que nem todo o soluto pode ser removido. Então, o início da zona de transferência de massa atinge o final da coluna (ponto e na Figura 5 e 6) e toda a coluna fica saturada, não ocorrendo mais remoção de soluto.

Figura 10 – Perfil de concentração de concentração de soluto na saída do leito adsorvente durante o processo de adsorção.



FONTE: adaptada de Bonilla-Petriciolet; Mendoza-Castillo; Reynel-Ávila (2017).

Os parâmetros que determinam a eficiência do processo incluem a velocidade do efluente, o grau de purificação e a profundidade operacional do leito, tempo de ruptura (t_b) e tempo de saturação (t^*) (UJILE, 2014).

Para Tien (2019), inicialmente, o efluente se mostra livre do soluto (Figura 10, a, b e c). Com o decorrer do tempo, o soluto começa a aparecer no efluente até atingir um determinado valor limite (Figura 10, e). O histórico de concentração de efluentes é comumente referido como a curva de ruptura, e a concentração limite é conhecida como a concentração de ruptura (C_b) especificada com base na segurança ou outras considerações.

A adsorção em leito fixo tem sido amplamente utilizada no tratamento de efluentes contendo metais. É simples de operar e pode ser facilmente ampliado a partir de um estudo em escala de laboratório. Em comparação com o procedimento em batelada, um leito fixo é mais eficaz para a operação de ciclo de adsorção/dessorção. Muitos dos estudos sobre as capacidades de adsorção para metais pesados em leito fixo foram relatados (WU; YU, 2008). No entanto, apenas informações limitadas estão disponíveis sobre a adsorção de clorofenóis em uma coluna de leito fixo (WU; YU, 2008).

O leito adsorvente deve ser caracterizado pelos parâmetros massa específica do leito (ρ_B); porosidade do leito (ε_B); massa adsorvente (m_A); volume adsorvente (V_A); e volume do adsorvedor (V_R) (WORCH, 2012). A densidade do leito é definida como a razão entre a massa adsorvente no reator e o volume do reator:

$$\rho_B = \frac{m_A}{V_R} = \frac{m_A}{V_A + V_L} \quad (17)$$

O volume do adsorvente pode ser expresso como a soma do volume das partículas adsorventes (V_A) e o volume vazio preenchido com líquido (V_L).

Em contraste, a massa específica da partícula é dada como:

$$\rho_P = \frac{m_A}{V_A} \quad (18)$$

A porosidade do leito é dada como a fração vazia no reator:

$$\varepsilon_B = \frac{V_L}{V_R} = \frac{V_R - V_A}{V_R} = 1 - \frac{V_A}{V_R} \quad (19)$$

$$\varepsilon_B = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_P} \quad (20)$$

Geralmente, o tempo de residência pode ser calculado a partir do fluxo (Q). De acordo com as diferentes definições para a velocidade do fluxo, dois diferentes tempos de residência podem ser definidos (WORCH, 2012). O tempo de residência para um reator vazio é referido como tempo de contato do leito vazio (sigla EBCT, do inglês *empty bed contact time*):

$$EBCT = \frac{V_R}{Q} \quad (21)$$

O tempo de residência efetivo, dado como t_r :

$$t_r = EBCT \cdot \varepsilon_B \quad (22)$$

Outro parâmetro importante é a taxa de uso do adsorvente (U_R), que mostra quanto de adsorvente será utilizado para tratar um certo volume de efluente, que é dado pela razão entre a massa do adsorvente na coluna e o volume de solução tratada no ponto de ruptura (V_B) (NASCIMENTO et al., 2014):

$$U_R = \frac{m_A}{V_B} \quad (23)$$

$$V_B = Q \cdot t_B \quad (24)$$

A capacidade máxima de remoção na coluna é apresentada por Nascimento et al. (2014) como:

$$q_{max-c} = \frac{C_0 \cdot Q}{m_A} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (25)$$

2.2.2.1 Modelo de Thomas para leito fixo

Entre os vários modelos de adsorção em leito fixo disponíveis, o trabalho de Thomas é talvez o mais conhecido. A solução de Thomas foi obtida a partir da equação de conservação macroscópica da fase fluida incluindo a omissão do efeito de dispersão axial e a velocidade superficial do fluido sendo constante (TIEN, 2019).

Para Nascimento et al. (2014), este modelo pressupõe um comportamento do leito em fluxo contínuo com isoterma de Langmuir e cinética de segunda ordem reversível. É aplicável para condições de adsorção favoráveis e desfavoráveis. Comumente, este modelo é utilizado para determinar a capacidade máxima de adsorção em sistemas contínuos. Este modelo é dado pela equação (26).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{k_{th} \cdot q_{th} \cdot m_A}{Q} - k_{th} \cdot C_0 \cdot t\right)}} \quad (26)$$

onde k_{th} é a constante de Thomas, em $L \cdot (mg \cdot h)^{-1}$, e q_{th} é a capacidade máxima de adsorção do modelo de Thomas, em $mg \cdot g^{-1}$. Sua forma linearizada é apresentada por Patel (2019), equação

(27) e a partir dela pode-se realizar um gráfico do tipo $\ln(C_0/C-1)$ contra o tempo para determinar k_{th} e q_{th} .

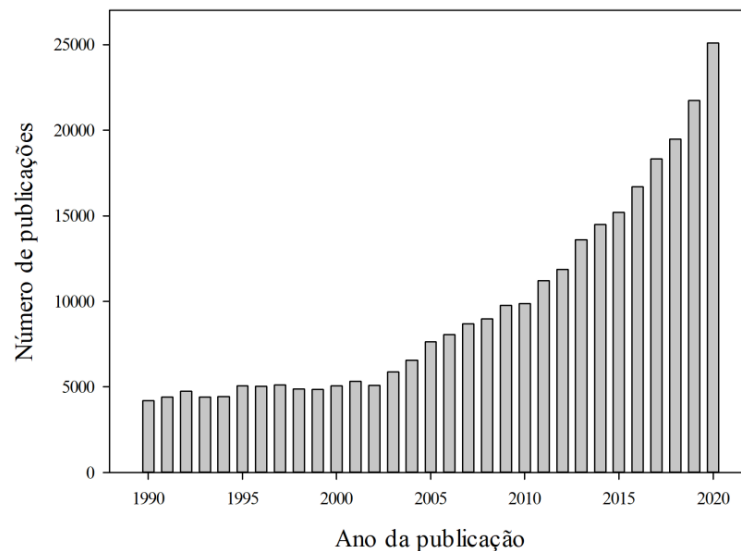
$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{th} \cdot q_{th} \cdot m_A}{Q} - k_{th} \cdot C_0 \cdot t \quad (27)$$

2.3 LÍQUIDO IÔNICO

De acordo com Flieger, Grushka e A (2004), líquidos iônicos são uma nova classe de solventes que, ao contrário de outros, possuem estrutura iônica e estão na forma líquida em temperatura ambiente. Kadokawa (2013) complementa, os líquidos iônicos são sais orgânicos, geralmente consistindo de um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico.

Na última década o número de publicações com a palavra-chave líquido iônico, no *site* Science Direct, passou de cerca de 10 mil para 25 mil ao ano, Figura 11. Isso é devido a versatilidade destes materiais frente aos problemas.

Figura 11 – Número de publicações no *site* Science Direct pesquisado com a palavra-chave “*ionic liquid*”, líquido iônico em português.



FONTE: elaborada pelo autor (2021).

A descoberta de ILs pode ser datada do trabalho de Paul Walden, que formulou sua tese com Wilhelm Ostwald em 1891. No entanto, a definição moderna foi fornecida em 1992

pelo grupo de Seddon, Hussey e Chauvin que descobriram líquidos iônicos estáveis ao ar e à água (OZOKWELU et al., 2017).

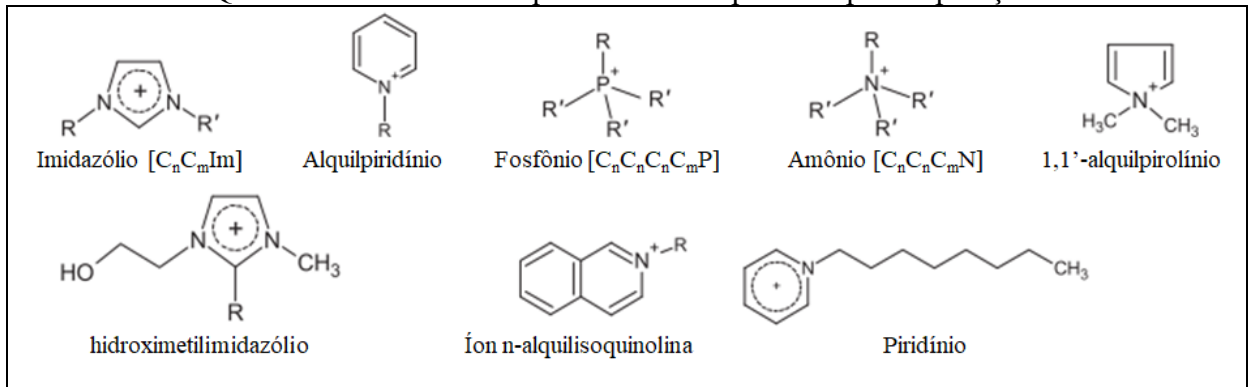
A propriedade mais relevante dos ILs é a baixa pressão de vapor. Além disso, suas propriedades físicas e químicas podem ser afinadas pela seleção adequada dos constituintes cátion e ânion, sendo por isso descritas como solventes de projeto. A aplicação de líquidos iônicos em processos químicos floresceu apenas na última década. De fato, esses meios têm sido usados na substituição de solventes orgânicos voláteis em uma ampla variedade de processos químicos, como separação e purificação, meios de reação em catálise bioquímica e química (KADOKAWA, 2013).

Desta forma, líquidos iônicos estão ganhando reconhecimento como novos solventes em química. Em comparação com os solventes orgânicos clássicos, os ILs geralmente consistem de cátions orgânicos volumosos, não-simétricos, como imidazólio, pirrolidínio, piridínio, amônio ou fosfônio e numerosos ânions inorgânicos ou orgânicos diferentes. Os ILs apresentam propriedades únicas, tais como pressão de vapor negligenciável, boa estabilidade térmica, viscosidade ajustável e imiscibilidade com água e solventes orgânicos, bem como, boa capacidade de extração para vários compostos orgânicos e íons metálicos. A natureza não-inflamável e não volátil dos ILs faz deles uma excelente escolha para o desenvolvimento de processos mais seguros. Os ILs são considerados "solventes projetistas" devido a essa natureza sintonizável, isto é, a capacidade de realizar trocas de íons e modificar suas propriedades e aplicações. (HAN; ROW, 2010)

Podendo atribuir diferentes características, os ILs estão sendo utilizados em diversas áreas, como: síntese verde, sistema eletrônico, lubrificantes, combustíveis, solvente molecular, energia verde, química de ligação, síntese química, poli(líquido iônico), ligação com enzimas, separação de gases, separação de metais, separação de compostos orgânicos, bem como extração de antibióticos, proteínas, hormônios e vitaminas (ANASTAS; WASSERSCHIED; STARK, 2013; DE LOS RÍOS; FERNÁNDEZ, 2014; FLIEGER; GRUSHKA; A, 2004; KADOKAWA, 2013; VISSER; BRIDGES; ROGERS, 2012).

Quanto aos processos de separação, a aplicação de líquidos iônicos pode ser dividida em alguns sistemas específicos, nos quais: como substituintes dos solventes típicos; como novos meios de extração; como formadores de fase de extração pura ou aditivos aos sistemas tradicionais. Alguns exemplos de variedade de cátions aplicados para separação são apresentados no Quadro 2 (DE LOS RÍOS; FERNÁNDEZ, 2014).

Quadro 4 – Cátions de líquidos iônicos aplicados para separação.



FONTE: adaptado de Los Ríos e Fernández (2014).

Recentemente, líquidos iônicos a base de fosfônio foram relatados como solventes úteis para a extração de íons metálicos a partir de meios aquosos. Entre vários ILs a base de fosfônio, os sais de trihexilatetradecilfosfônio em mistura com tolueno, propileno e carbonato de butileno proporcionaram a mais alta eficiência de extração de íons metálicos como Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} e Co^{2+} . Ainda, são descritas extrações de componentes orgânicos, tais como fenol e componentes fenólicos com o referido IL (FLIEGER; GRUSHKA; A, 2004).

O uso do cátion trihexilatetradecilfosfônio é apresentado como um componente de baixa solubilidade em água, quando comparado a outros cátions, facilitando seu uso em meio aquoso (ZHOU et al., 2012). Freire e colaboradores (2008) apresentam a ordem de hidrofobicidade dos ânions deste IL: bis(trifluorometilsulfonil)imida > dicianimida > brometo > cloreto > decanoato > bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato.

De acordo com McNulty e colaboradores (2004), o decanoato de trihexiltetradecilfosfônio pode ser sintetizado através da reação nitroaldólica de Henry de um nitrometano com um aldeído aromático. Este mecanismo se alinha na ativação de ácido de Lewis no grupo carbonil.

Yin e colaboradores (2009) conduziram um estudo produzindo microcápsulas de polisulfona com imobilização de tributilfosfato e óxido de ferro, criando cápsulas magnéticas com a capacidade de adsorver fenóis. Estudos cinéticos foram relatados com quatro tipos de fenóis, obtendo valores de capacidade de adsorção de $210 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e superioridade na adsorção de fenóis substituídos quando comparado com o fenol em sua forma não substituída.

Chen e associados (2012) propuseram o uso de microcápsulas de polisulfona contendo líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio. Após caracterização resultaram em cápsulas com imobilização de até 20,66% de IL (por termogravimetria) e tamanho das

cápsulas entre 268 μm – 831 μm (por microscopia eletrônica de varredura). Nenhum ensaio sobre eficiência de remoção foi realizado com as cápsulas obtidas.

Em um estudo feito por Ma et al. (2013), foram produzidas cápsulas de polisulfona com nanofolhas de grafite para adsorver fenol. Estudo cinético e de isoterma de adsorção foram realizados para comprovar a eficiência das mesmas, obtendo até $8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de capacidade de adsorção.

Em 2013, Penã e Gumi publicaram um trabalho apresentando o estado da arte na produção de microcápsulas de polisulfona, mostrando onde essa técnica estava sendo utilizada, destacando-se: remoção de metais do tipo Cu (II), Cr (VI), Pb^{+2} , remoção de fenol, clorofenol e encápsulamento de perfume.

Kazak e colaboradores (2015) fizeram um estudo produzindo cápsulas de polisulfona contendo o reagente Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetilpentil hipofosforoso), pela técnica de inversão de fase, com a finalidade de remover Co (II) de meio aquoso. Obtiveram cápsulas azuladas com diâmetro de 2,5 mm (aproximadamente) e com remoção máxima de 2,014 mg de cobalto por grama de cápsula com imobilizada, obtida por meio do modelo de Langmuir.

Pilli, Banerjee e Mahanty (2015) realizaram um estudo de adsorção de fenol em meio aquoso com uma membrana de fluoreto de polivinilideno e seis tipos de líquidos iônicos diferentes, sendo quatro deles com o cátion trihexilatetradecilfosfônio. Os íons fosfônios obtiveram melhor valor de eficiência na adsorção, sendo o segundo melhor com o ânion decanoato.

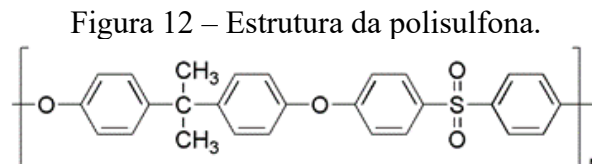
Skoronski e associados (2020) propuseram em seu estudo a adsorção de 2,4-DCP e fenol com os líquidos iônicos decanoato de trihexilatetradecilfosfônio e bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato de trihexilatetradecilfosfônio, obtendo uma eficiência de até 99,92%. Ainda foram estudados os efeitos da adsorção no pH, tempo de contato e concentração salina.

Embora vários estudos estão sendo realizados com IL e comprovam sua aplicabilidade em remoção de compostos orgânicos e metais, este material possui alta viscosidade, sendo uma desvantagem em processos industriais, visto a dificuldade de ser retirado de reatores ou colunas quando aplicados de forma livre (VISSER; BRIDGES; ROGERS, 2012).

2.4 CÁPSULA DE POLISULFONA

Polisulfona (PSF) é um polímero com alta estabilidade térmica, oxidativa e hidrolítica. Eles são termoplásticos transparentes amorfos que podem ser moldados, extrudados ou

termoformados em uma ampla variedade de formas. Este polímero é altamente resistente a ácidos minerais aquosos, bases e agentes oxidantes e é bastante resistente a solventes não polares (POLYMERDATABASE, 2015). No entanto, a polissulfona não é resistente a solventes polares, como ésteres, cetonas, hidrocarbonetos aromáticos e clorados (POLYMERDATABASE, 2015). A estrutura molecular do PSF está apresentada na Figura 12.



FONTE: Peña e Gumi (2013).

A primeira produção de polissulfona foi realizada pela Union Carbide no início da década de 60, envolvendo a reação do bisfenol e bis(4-clorofenil)sulfona na presença de uma base alcalina em um solvente dipolar aprótico (SALDIVAR-GUERRA; VIVALDO-LIMA, 2013).

Este plástico possui utilidade em diversas áreas, como em uso para estruturas mais rígidas e fortes, e também como membranas e cápsulas (PEÑA et al., 2012). Devido a suas características de resistência, solubilidade e formação de estrutura porosa, a polissulfona é bastante utilizada como membranas. Kheirieh, Asghari e Afsari (2018) realizaram uma revisão acerca dos usos de membranas de polisulfona e ressaltam a destilação por membrana, a remoção de boro, a remoção de poluente em água, a remoção de metal, a membrana como suporte, a adsorção de gás, a recuperação de biocombustível via pervaporação e a célula combustível.

Além da aplicação em membranas, utiliza-se este material para a confecção de cápsulas porosas usadas, de acordo com Pena e Gumi (2013), na remoção de metal, de fenol e derivados, de caprolactoma, na separação de ácidos orgânicos, em aplicações biológicas e no encápsulamento de perfume.

2.5 TOXICIDADE

A germinação de sementes de plantas e o teste de crescimento de plântulas é considerado um método de fácil aplicação para o estudo da toxicidade geral de produtos químicos e efluentes industriais (HAQ et al., 2016; HAQ; RAJ; MARKANDEYA, 2018; KUMARI et al., 2014).

Belo (2011) utiliza parâmetro IG (índice de germinação) para avaliar o estudo toxicológico de sementes de alface conforme a Tabela 4. As equações (28), (29), (30) e (31) mostram como são realizados os cálculos para os índices tóxicos.

Tabela 4 – Classificação qualitativa de toxicidade utilizada neste trabalho.

IG	Classificação do material em análise
>100	O material potencializa a germinação e o crescimento da raiz das plantas.
80-100	Não fitotóxico; composto maturado
60-80	Moderadamente fitotóxico
30-60	Fitotóxico
<30	Muito fitotóxico

FONTE: Belo (2011).

$$IG = \frac{GR \cdot CRR}{100} \quad (28)$$

$$GR = \frac{n^{\circ} \text{ de germinação no tratamento}}{n^{\circ} \text{ de germinação no controle}} \cdot 100 \quad (29)$$

$$CRR = \frac{\text{comprimento da raiz no tratamento}}{\text{comprimento da raiz no controle}} \cdot 100 \quad (30)$$

$$CRC = \frac{\text{comprimento da caule no tratamento}}{\text{comprimento da caule no controle}} \cdot 100 \quad (31)$$

onde GR é a germinação relativa e CRR é o crescimento relativo da raiz e CRC é o crescimento relativo do caule.

Embora os líquidos iônicos sejam considerados “solventes verdes”, com baixa ou sem toxicidade, poucos estudos comprovam este relato para a variedade destes compostos (em termos de possíveis combinações de cátions e ânions) (ANASTAS; WASSERSCHIED; STARK, 2013).

2.6 CONSIDERAÇÕES DA REVISÃO

Baseado nos estudos já reportados pela literatura, discutidos anteriormente, este trabalho pretende contribuir com o desenvolvimento de um material para imobilização de

líquido iônico a fim de ser aplicado em colunas de leito fixo, podendo tratar grandes volumes de efluentes contendo compostos fenólicos.

A literatura apresenta a viabilidade de IL na extração de metais e compostos orgânico, contudo, não é relatado uma forma de facilitar o uso de IL em reatores para tratamento de efluentes ou remoção de compostos. A alta viscosidade deste componente dificulta o uso em larga escala. Unindo o meio poroso de cápsulas de PSF com o IL, pode-se aplicar este material em meios e retirá-lo com maior mobilidade. Dando a este trabalho seu caráter de ineditismo.

O estudo em batelada elucidou onde pode ser aplicado as cápsulas, como melhor pH, temperatura e influência de sal no meio adsorptivo. E, o estudo em leito fixo mostraram uma capacidade de remoção de compostos fenólicos para grandes volumes de efluentes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo a metodologia utilizada na realização do presente estudo é apresentada e está dividida em seis seções. Inicialmente a produção do material adsorvente; seguida de sua caracterização; experimentos em planejamento fatorial; os experimentos em batelada de adsorção: efeito do pH, efeito da temperatura e efeito da concentração de cloreto de sódio, isoterma e cinética de adsorção; os experimentos em fluxo contínuo; e, por fim, toxicidade.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tratamento de Água e Resíduos (LABTRAT) no Centro de Ciências Agroveterinárias (CAV) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) em Lages/SC.

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico: decanoato de trihexiltetradecilfosfônio ($[P_{66614}][C_9H_{19}COO]$, $\geq 95,0\%$ NMR), polisulfona (PSF), 2,4-diclorofenol (2,4-DCP, 99,9 % PA), fenol (PH), 2-metilfenol (2-MP), 3-metilfenol (3-MP), p-nitrofenol (4-NP), 2,3-dimetilfenol (2,3-DMP), 3,5-dimetilfenol (3,5-DMP), 2,6-dimetilfenol (2,6-DMP), 2,3,5-trimetilfenol (2,3,5-TMP) (Aldrich Chemistry); dimetilformamida (DMFA, PA/ACS), cloreto de sódio (NaCl, 99,8% PA), hidróxido de sódio (NaOH, 99,5% PA), ácido clorídrico (HCl, 37% PA), ácido nítrico (HNO₃, PA), nitrato de sódio (NaNO₃, PA) (Neon); Álcool metílico (PA/ACS), Álcool etílico (99,8% PA/ACS) (Alphatec).

3.1 PREPARO DO ADSORVENTE

O preparo do adsorvente foi realizado em duas etapas consecutivas. Inicialmente formou-se as cápsulas de polisulfona e, posteriormente, realizou-se a imobilização do líquido iônico decanoato de trihexiltetradecilfosfônio nas cápsulas.

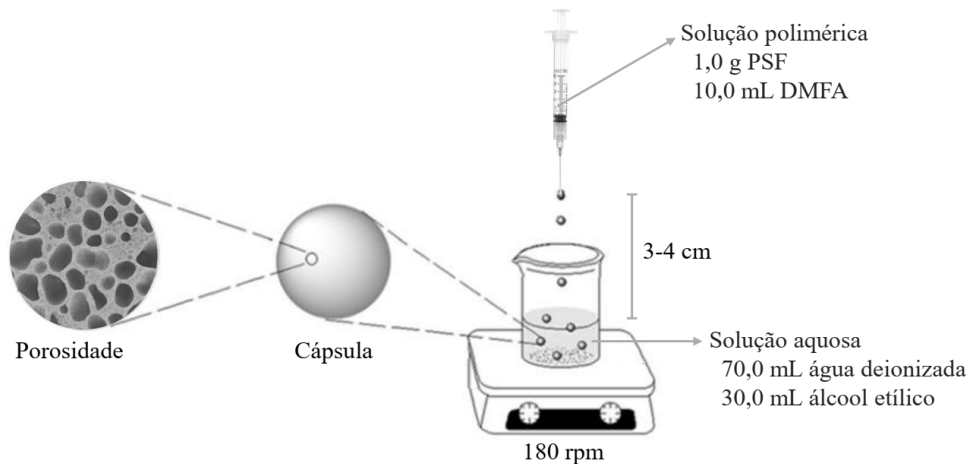
3.1.1 Cápsulas de polisulfona

As cápsulas de polisulfona foram sintetizadas a partir de uma solução de polímero em solvente, conforme a abordagem de Van den Berg e outros (2009), que por sua vez baseou-se no estudo de Gong e colaboradores (2006). A solução de polímero foi preparada utilizando uma proporção de 1,0 g de polisulfona para 10 mL de DMFA, em um frasco Erlenmeyer de 125 mL e deixado em banho ultrassônico (Q3.0/37 A, marca Eco-sonics, Brasil) por 2 h.

Seguindo este procedimento, a solução de polímero foi colocada em uma seringa com agulha de 0,7 mm de diâmetro, do tipo comercial. A agulha ficou a uma distância de 3-4 cm do

topo da solução antissolvente. Esta solução consistiu numa mistura de etanol e água a 30% v/v. Acionou-se a seringa a fim de que houvesse o gotejamento da solução polimérica. No banho, as gotículas formaram instantaneamente um precipitado de polisulfona. Um agitador magnético foi utilizado para impedir a sobreposição das cápsulas recém-formadas. A Figura 13 esquematiza a síntese das cápsulas de polisulfona.

Figura 13 – Esquemática da síntese das cápsulas de polisulfona.



FONTE: elaborada pelo autor (2021).

As cápsulas foram lavadas com 2 L de água destilada para remoção da dimetilformamida e do etanol, desta forma ficam prontas para a imobilização do IL.

3.1.2 Imobilização

Adicionou-se em um Erlenmeyer de 125 mL as cápsulas de polisulfona (≈ 2 mL), o líquido iônico decanoato de trihexiltetradecilfônio ($\approx 0,6$ mL) e 10 mL de metanol, que foram colocados sobre agitação ultrassônica, no aparelho de marca Eco-sonics, modelo Q3.0/37 A, por 2 h. Após, colocou-se o frasco em uma chapa de aquecimento até a evaporação total dos líquidos. As cápsulas foram transferidas para uma peneira e lavadas com dois litros de água destilada, a fim de retirar os excessos de líquido iônico e metanol residual (caso o tenha). Por fim, levou-se as cápsulas para um dessecador por um período de 24 h. Esta metodologia foi baseada no estudo de Van Den Berg e colaboradores (2009), que realizaram a imobilização do líquido iônico posteriormente a produção das cápsulas de polisulfona.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CÁPSULAS

As cápsulas foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura, para obter imagens de suas morfologias; análise superficial de Brunauer, Emmett, Teller (BET), a fim de identificar o possível preenchimento de poros; infravermelho, para verificar o aparecimento de novas bandas/ligações; termogravimetria, que quantifica os componentes das cápsulas com imobilização; e ponto de carga zero.

3.2.1 Observação morfológica

3.2.1.1 Tamanho das cápsulas

Fotos com escala das cápsulas puras e com a imobilização foram tratadas no *software* ImageJ 1.53c, possibilitando a descoberta do diâmetro médio e do desvio. Este *software* realiza uma conversão de pixel para milímetro a partir de uma escala pré-determinada.

3.2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Na análise de superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV), um feixe fino de elétrons incide na superfície da amostra. As interações entre os elétrons desse feixe e a amostra em análise geram uma variedade de sinais, esses são coletados e transformados em imagem. (SKOOG; CROUCH; HOLLER, 2017)

Esta análise teve como objetivo verificar a superfície das esferas de polisulfona e ainda as mudanças na superfície do polímero com a adição do líquido iônico. Foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em Florianópolis/SC, com o equipamento JSM-6390L, da marca Jeol (Japan).

Quatro diferentes amostras foram preparadas para esta análise, sendo duas da cápsula de PSF pura (uma inteira e uma com corte na secção transversal) e duas do material imobilizado (inteira e com corte), as amostras tiveram recobrimento de ouro para funcionalizar a amostra no equipamento.

3.2.2 Análise de superfície BET

A fim de avaliar as diferenças de área superficial, volume de poro e tamanho médio de poro, das cápsulas antes e após a imobilização, foi realizada uma análise de superfície pelo método BET. Esta foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, na Universidade Federal de Santa Catarina, em Florianópolis/SC, com o equipamento Autosorb-1, da marca Quantachrome Instruments (Estados Unidos), as amostras foram condicionadas a 100 °C por 24 h para eliminar a umidade adsorvida.

3.2.3 Infravermelho por Transformada de Fourier

O espectro infravermelho origina de transições entre níveis de energia vibracionais e rotacionais com correspondente absorção ou emissão de energia, correspondendo a certos modos vibracionais das moléculas ou de grupos de superfície. (SILVERSTEIN et al., 2007)

Desta forma, esta análise foi utilizada para verificar o tipo de interação entre as cápsulas poliméricas e o líquido iônico a base de fosfônio, se somente física (uma mistura) ou se realizaram alguma reação entre eles (aparecimento de novas bandas).

Esta análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, na Universidade Federal de Santa Catarina, em Florianópolis/SC, com o equipamento de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) Cary 660, da marca Agilent Technologies (Estados Unidos), entre os comprimentos de onda de 650 e 4000 cm^{-1} .

As amostras de cápsula (sendo PSF puro e imobilizado) foram preparadas na forma de pastilha de KBr e o IL foi amostrado em ATR (sigla em inglês para *attenuated total reflection*).

3.2.4 Análise termogravimétrica

Esta análise tem como objetivo quantificar as partes presentes no material imobilizado, utilizando da derivada da degradação térmica como ferramenta quantitativa. Esta análise foi realizada no Centro de Ciências Tecnológicas (CCT), da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Joinville/SC, com o equipamento de termogravimetria (TGA) STA449, da marca Netzsch, (Alemanha) entre as temperaturas de 30 e 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, em atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de 20 mL·min⁻¹.

3.2.5 Ponto de carga zero

A determinação do ponto de carga zero (PZC, da sigla na língua inglesa *point zero charge*) foi realizada com a técnica de imersão (FIOL; VILLAESCUSA, 2009; MAHMOOD et al., 2011), que consiste na adição de uma massa conhecida do material em soluções com força iônica e pHs variados. Deste modo, 200 mg de cápsulas de polisulfona e cápsulas com IL imobilizado foram colocados, separadamente, em 50 mL de uma solução 0,05 M de nitrato de sódio (NaNO_3) e ajustado o pH entre 4,00 e 10,00 (com soluções de ácido nítrico 0,1 M e hidróxido de sódio 0,1 M), a suspensão foi agitada por 24 h a 200 rpm. O pH da suspensão foi medido no início e final do experimento e um gráfico de pH_0 vs ΔpH foi criado para determinar o PZC de cada material.

3.3 PLANEJAMENTOS FATORIAIS EXPERIMENTAIS

Nesta seção serão abordados dois planejamentos fatoriais experimentais, inicialmente com a finalidade da otimização no processo de imobilização e outro com a otimização no processo de adsorção. Para isso optou-se em um planejamento do tipo 3^2 , com nove experimentos e triplicata no ponto central (MONTGOMERY, 2001). Utilizou-se o *software* Statística 10.0 da StatSoft para gerar os resultados do planejamento fatorial.

3.3.1 Otimização do processo de imobilização

Com o objetivo de investigar as variáveis de imobilização, tempo de ultrassom e a massa de líquido iônico adicionada, um planejamento com o ponto central baseado no estudo de Van den Berg e outros (2009) foi criado conforme apresenta a Tabela 5 e Tabela 6.

Tabela 5 – Variáveis do experimento de imobilização.

Variáveis	-1	0	+1
A – Tempo de ultrassom, h	1	2	3
B – % IL (v/v)	20	30	40

FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Tabela 6 – Experimentos do planejamento fatorial para otimização da imobilização.

Experimento	A	B
1	0	+1
2	+1	0
3	-1	-1
4	-1	0
5	+1	+1
6	0	-1
7	+1	-1
8	-1	+1
9	0	0
10	0	0
11	0	0

FONTE: elaborada pelo autor (2021).

A resposta deste ensaio foi em percentual de imobilização, ou seja, massa de líquido iônico presente na composição das cápsulas. Como o fósforo pode ocorrer em combinação com a matéria orgânica, neste caso o IL, um método de digestão para determinar o fósforo total deve ser capaz de oxidar a matéria orgânica com eficácia para liberar o fósforo como ortofosfato (ALPHA, 1998).

Para isso, em cada experimento foi coletado aproximadamente 10 mg de cápsula após o processo de imobilização, realizado uma digestão em tubo de ensaio com 2,5 mL de ácido sulfúrico concentrado com aquecimento de 300 °C por 1 h. Posteriormente adicionou-se 1,0 mL de peróxido de hidrogênio 35%, afim de retirar a coloração escura da solução. O líquido final foi avolumado em um balão volumétrico de 50 mL e separado para análise de fósforo (componente principal do líquido iônico).

O método utilizado para determinação do fósforo total foi baseado na metodologia que combina molibdato de amônio e tartarato de antimônio e potássio em meio ácido, para formar um heteropoliácido (ácido fosfomolibdico) que é reduzido a azul de molibdênio pelo ácido ascórbico (ALPHA, 1998). Assim, uma curva padrão de fósforo foi criada para determinar as concentrações dos experimentos. O Spectroquant Pharo (Merk, Alemanha) foi utilizado no comprimento de onda de 880 nm.

O cálculo utilizado para determinar o percentual de imobilização está apresentado na Equação (32):

$$\%I = \frac{[P] \cdot V_{solução} \cdot MM_{IL}}{m_A \cdot MM_P} \cdot 100 \quad (32)$$

onde $[P]$ é a concentração de fósforo encontrada na solução digerida da cápsula, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_{solução}$ é o volume após a digestão (0,05 L), em L; MM_{IL} é a massa molar do líquido iônico ($655,11 \text{ mg}\cdot\text{mmol}^{-1}$); m_A é a massa de cápsula utilizada para digestão, em mg; e MM_P é a massa molar do fósforo ($30,97 \text{ mg}\cdot\text{mmol}^{-1}$).

3.3.2 Otimização do processo de adsorção

Com o objetivo de verificar os fatores que mais influenciam a adsorção de 2,4-DCP com as cápsulas desenvolvidas, realizou-se um experimento fatorial experimental do tipo 3^2 com nove experimentos e triplicata no ponto central, variando o pH e a concentração de sal. A Tabela 7 apresenta as variações, os experimentos seguem a Tabela 6.

Tabela 7 – Variáveis do experimento sobre a influência na adsorção.

Variáveis	-1	0	+1
A – Concentração de NaCl, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0	500	1000
B – pH	3	6	9

FONTE: elaborada pelo autor (2021).

O resultado destes experimentos está em função de capacidade de remoção de 2,4-DCP, conforme equação (1), explanada no item 2.2.1.

3.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Nesta seção serão abordados os métodos que envolvem a adsorção de componentes fenólicos com as cápsulas de PSF com imobilização de IL a base de fosfônio em sistema de batelada. Ainda, foram realizados estudos de adsorção com o componente 2,4-DCP, avaliando o efeito do pH, da temperatura, concentração de sal, estudo cinético e isoterma.

3.4.1 Determinação espectrofotométrica dos contaminantes

Inicialmente, foi realizado um experimento para remover nove tipos de compostos

fenólicos separadamente, os seguintes foram utilizados: fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol, p-nitrofenol, 2,3-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol, 2,6-dimetilfenol, 2,4-diclorofenol e 2,3,5-trimetilfenol. Para a detecção desses compostos, utilizou-se o método colorimétrico com 4-aminoantipirina, em meio alcalino (ALPHA, 1998), a 504 nm (Spectroquant Pharo 300, Merck, Alemanha); exceto para o p-nitrofenol, por não reagir com o reagente colorante, contudo, este composto possui uma cor aparente, por isso utilizou-se desta característica para sua determinação, a 409 nm.

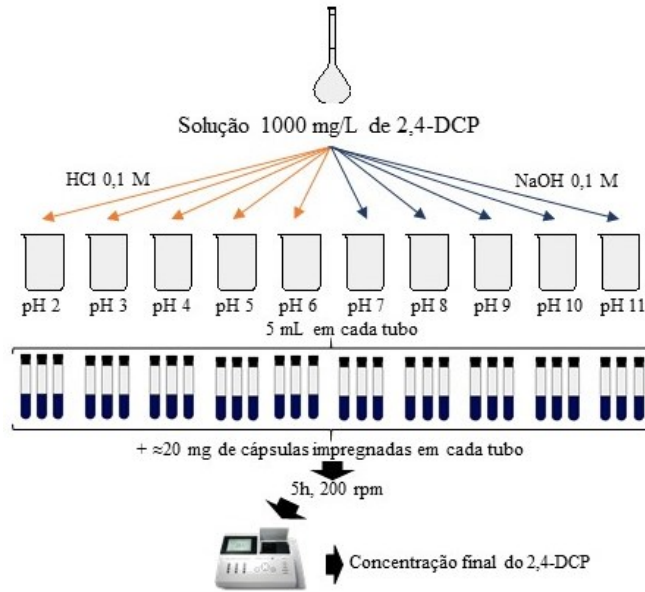
Foram preparadas soluções de cada composto fenólico na concentração de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e adicionados 10 mg das cápsulas em um volume de 100 mL, deixados por 5 h, a uma rotação de 200 rpm, a concentração foi medida no início e no final do experimento, realizados em triplicatas.

O 2,4-DCP foi utilizado nos experimentos a seguir representando os compostos fenólicos industriais e a degradação de um dos herbicidas mais utilizados no Brasil, 2,4-D (BRASIL, 2019; IBAMA, 2020).

3.4.2 Efeito do pH

Foi feita uma solução de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de 2,4-DCP. Esta solução foi separada e ajustada entre as faixas de pH 2 e 11, usando soluções de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, o pH foi medido em um pHmetro digital (AT-355m Alfakit, Brasil). Em 5,0 mL de solução, foram adicionados 20 mg de cápsulas e agitados (CE-720, Cienlab, Brasil) a 200 rpm, por 5 h, a uma temperatura de 21 °C. Este experimento foi realizado em triplicata, sendo aplicado o teste de Tukey ($p < 0,05$) para diferenciar as médias obtidas. Este método é ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – Metodologia do efeito do pH na adsorção.

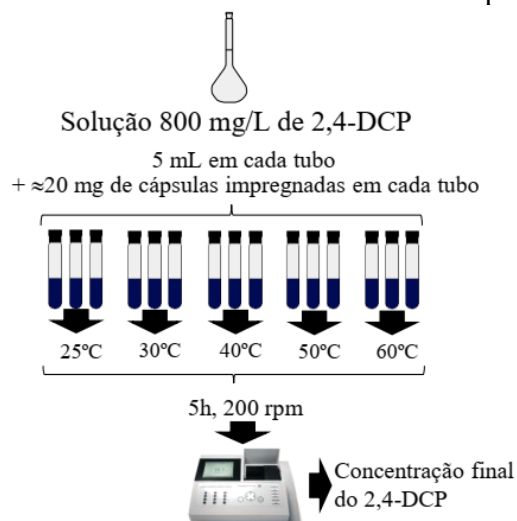


FONTE: elaborada pelo autor (2021).

3.4.3 Efeito da temperatura

Em tubos tipo *falcon* de 15 mL foram colocados 5 mL de solução 2,4-DCP ($800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), adicionou-se 20 mg das cápsulas e condicionados a diferentes temperaturas: 25, 30, 40, 50 e 60 °C, em um incubadora (CE-720, Cienlab, Brasil), por 5 h, a uma rotação de 200 rpm. Este experimento foi realizado em triplicata, sendo aplicado o teste de Tukey ($p < 0,05$) para diferenciar as médias obtidas. A Figura 15 ilustra o método aplicado.

Figura 15 – Fluxograma do método sobre o efeito da temperatura na adsorção.



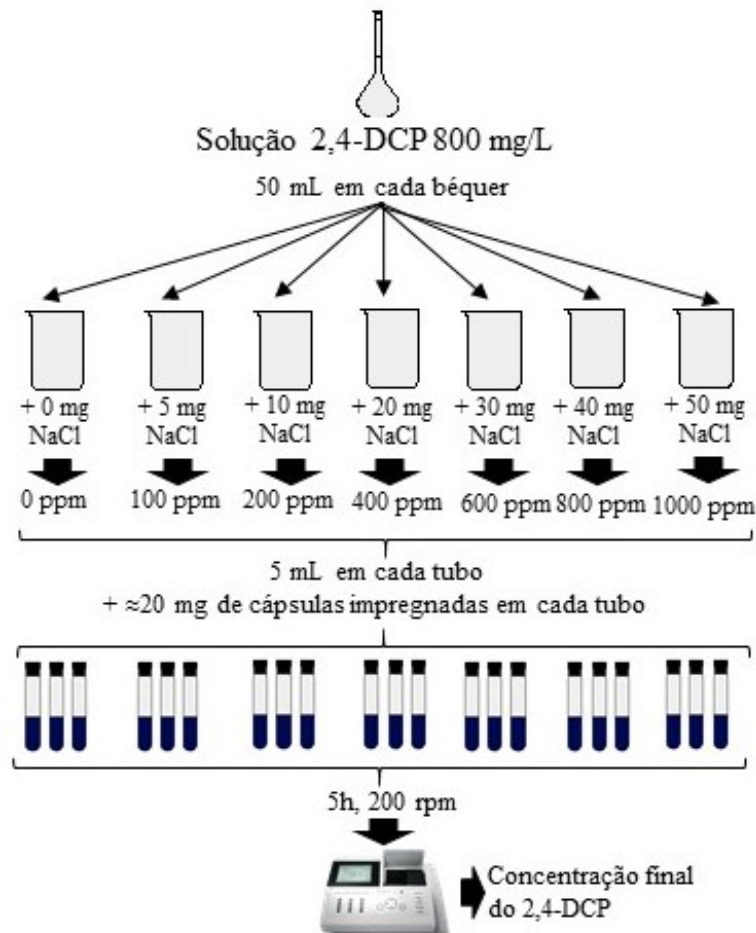
FONTE: elaborada pelo autor (2021).

3.4.4 Efeito da concentração de sal

Sabe-se que os sais dissolvidos em meio aquoso influenciam a capacidade de adsorção de muitos compostos orgânicos. Essa influência é particularmente importante em aplicações onde os sais existem naturalmente na água, como em sistemas de tratamento de água potável (ARAFAT; FRANZ; PINTO, 1999).

Com uma solução de 2,4-DCP ($800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 5,0 mL foi dosado e o sal NaCl foi adicionado para obter soluções: 0, 100, 200, 400, 600, 800 e 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 20,0 mg de cápsulas foram adicionados para cada concentração e agitados (CE-720, Cienlab, Brasil) a 200 rpm, por 5 h, a temperatura de 21 °C. Este experimento foi realizado em triplicata, sendo aplicado o teste de Tukey ($p < 0,05$) para diferenciar as médias obtidas. O fluxograma desta metodologia é apresentado na Figura 16, para melhor ilustrar o método.

Figura 16 – Fluxograma do método do efeito do sal na adsorção.



FONTE: elaborado pelo autor (2021).

3.4.5 Estudo cinético

125 mg de cápsulas foram colocados em contato com uma solução de 2,4-DCP com concentração de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (30 mL), o experimento teve duração de 5 h, a $21 \text{ }^\circ\text{C}$, com agitação de 200 rpm (CE-720, Cienlab, Brasil), concentrações do composto fenólico foram coletados em intervalos de tempo pré-definidos. Os dados obtidos foram utilizados na obtenção de modelos cinéticos de adsorção de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Weber-Morris. Esta experiência foi realizada em triplicata.

3.4.5.1 Experimento de dessorção

Um experimento de dessorção foi realizado com 215 mg de cápsulas após a adsorção de 350 mg de 2,4-DCP por grama em um sistema em batelada com água deionizada (volume de 100 mL), foi verificado a liberação do componente fenólico ao longo de seis horas. Os dados desse ensaio foram utilizados para produção de um gráfico de liberação de 2,4-DCP e para calcular o teor final de contaminante presente nas cápsulas. Este ensaio foi realizado em triplicata.

3.4.6 Isoterma de adsorção

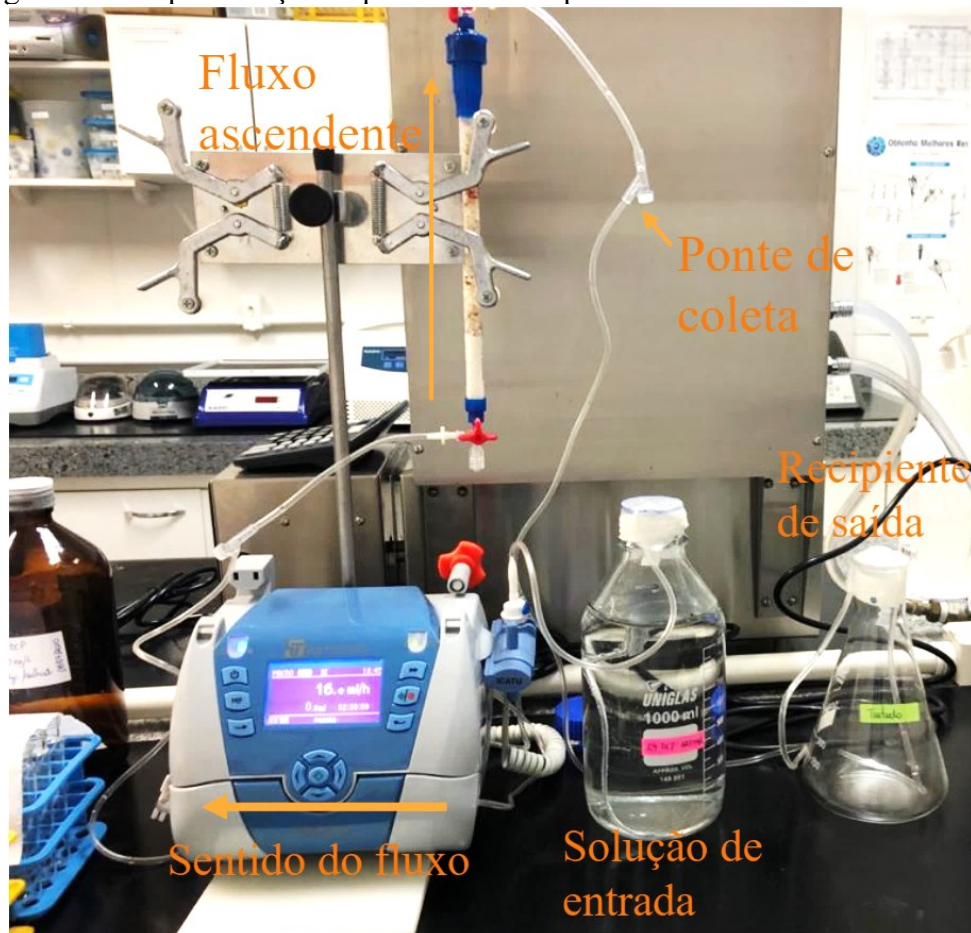
A isoterma de adsorção foi obtida pela adição de cápsulas (25; 37,5; 50; 100; 200 e 300 mg) em solução de 2,4-DCP $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (15 mL). O processo de adsorção foi realizado em temperatura controlada de $21 \text{ }^\circ\text{C}$, pH $6,5 \pm 0,5$, e agitação a 200 rpm por 5 horas (CE-720, Cienlab, Brasil). Os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson foram aplicados. Este experimento foi realizado em triplicata.

Foi realizado um experimento, em paralelo, com as cápsulas puras, sem o líquido iônico, para verificar sua adsorção em uma solução de 2,4-DCP de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, servindo como um experimento branco das cápsulas, com as massas de 25, 50, 100, 200 e 300 mg, a $21 \text{ }^\circ\text{C}$, pH $6,5 \pm 0,5$, e agitação de 200 rpm por 5 horas (CE-720, Cienlab, Brasil).

3.5 EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO

O experimento em fluxo contínuo foi realizado em uma coluna de cromatografia líquida da marca Sigma-Aldrich (Alemanha), com diâmetro de 1,0 cm e altura de 10,0 cm, até atingir a sua saturação de adsorção, para isso uma solução de 2,4-DCP foi administrada com concentração de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH igual a 6,5. A alimentação da coluna foi feita por uma bomba de infusão peristáltica linear da marca ICATU Samtronic com duas vazões: de 32 e $48 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$. Foram realizadas coletas durante o experimento até o patamar de C/C_0 igual a 1,0. A Figura 17 apresenta o experimento relatado.

Figura 17 – Representação esquemática do experimento em fluxo contínuo.



FONTE: elaborada pelo autor (2021).

3.6 TOXICIDADE

Diferentes tratamentos foram preparados para os estudos de toxicidade, mensurando a germinação e parâmetros de crescimento (raízes e talo). Os tratamentos 1 e 2 possuem somente

líquido iônico a base de fosfônio de forma livre; os tratamentos 3 e 4 compreendem cápsulas com imobilização; 5 e 6 possuem somente cápsula de polisulfona; 7, 8, 9, 10 e 11 são amostras com concentrações diferentes de 2,4-DCP. A Tabela 8 apresenta as concentrações de cada componente citado. Ainda, um tratamento controle, somente água deionizada, foi criado para servir de parâmetro comparativo aos demais. Antes de serem aplicados no experimento, os tratamentos foram centrifugados e filtrados.

Tabela 8 – Soluções de contato utilizadas nos experimentos de toxicidade.

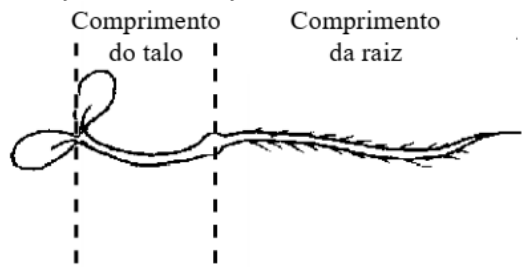
Tratamentos	[IL] (mg·L ⁻¹)	[PSF] (mg·L ⁻¹)	[2,4-DCP] (mg·L ⁻¹)
0 (controle)	-	-	-
1	150,0	-	-
2	750,0	-	-
3	150,0	70,88	-
4	750,0	354,4	-
5	-	70,88	-
6	-	354,4	-
7	-	-	6,430
8	-	-	19,96
9	-	-	48,95
10	-	-	368,6
11	-	-	1014

FONTE: elaborada pelo autor (2021).

3.6.1 Ensaio usando *Lactuca sativa*

O experimento foi conduzido em placas de Petri (HAQ et al., 2016; HAQ; RAJ; MARKANDEYA, 2018), 5 sementes de alface *Lactuca sativa* (*buttercrunch*) foram colocadas em cada placa, adicionou-se 2,0 mL de cada solução e foram colocados em uma incubadora a 25 °C por 5 dias. Ao final do tempo foi verificado o percentual de germinação e o percentual de crescimento das raízes e talos, comparando-as com o controle, foram feitas as medições com um paquímetro conforme Figura 18. Este experimento foi realizado em quatro réplicas.

Figura 18 – Ilustração das medições no ensaio com sementes de alface.



FONTE: adaptada de Environmental Inquiry; Cornell University; Penn State University (2009).

3.6.2 Ensaio usando *Allium cepa*

Bulbo de *Allium cepa* foram utilizados para medir o crescimento de suas raízes como parâmetro para fitotoxicidade, a inibição no crescimento de raízes pode ser correlacionada com um índice do grau de toxicidade (FISKESJÖ, 1985). As cebolas foram colocadas sobre *falcons* de 50 mL, esses foram preenchidos com as soluções preparadas. O experimento foi conduzido a 21 °C e mensurado o percentual de crescimento da raiz após 5 dias, Figura 19. Este experimento foi feito em cinco réplicas.

Figura 19 – Experimento de fitotoxicidade com cebola.



FONTE: acervo do autor (2021).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho. Primeiramente, apresentam-se os resultados da caracterização do material desenvolvido, as cápsulas de polisulfona com imobilização de líquido iônico a base de fosfônio; seguido dos ensaios com planejamento fatorial; experimentos de adsorção em batelada, com estudo do efeito do pH, da temperatura, da concentração de cloreto de sódio, cinética e isoterma; os experimentos em fluxo contínuo; e, finalizando, toxicidade.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

4.1.1 Observação morfológica

As cápsulas obtidas estão apresentadas na Figura 20, mostrando uma regularidade no formato, o diâmetro médio das cápsulas puras foi de $2,66 \text{ mm} \pm 0,15$ e das cápsulas com imobilização foi de $2,74 \text{ mm} \pm 0,17$.

Figura 20 – Fotos das cápsulas puras (esquerda) e IL imobilizado (direita).

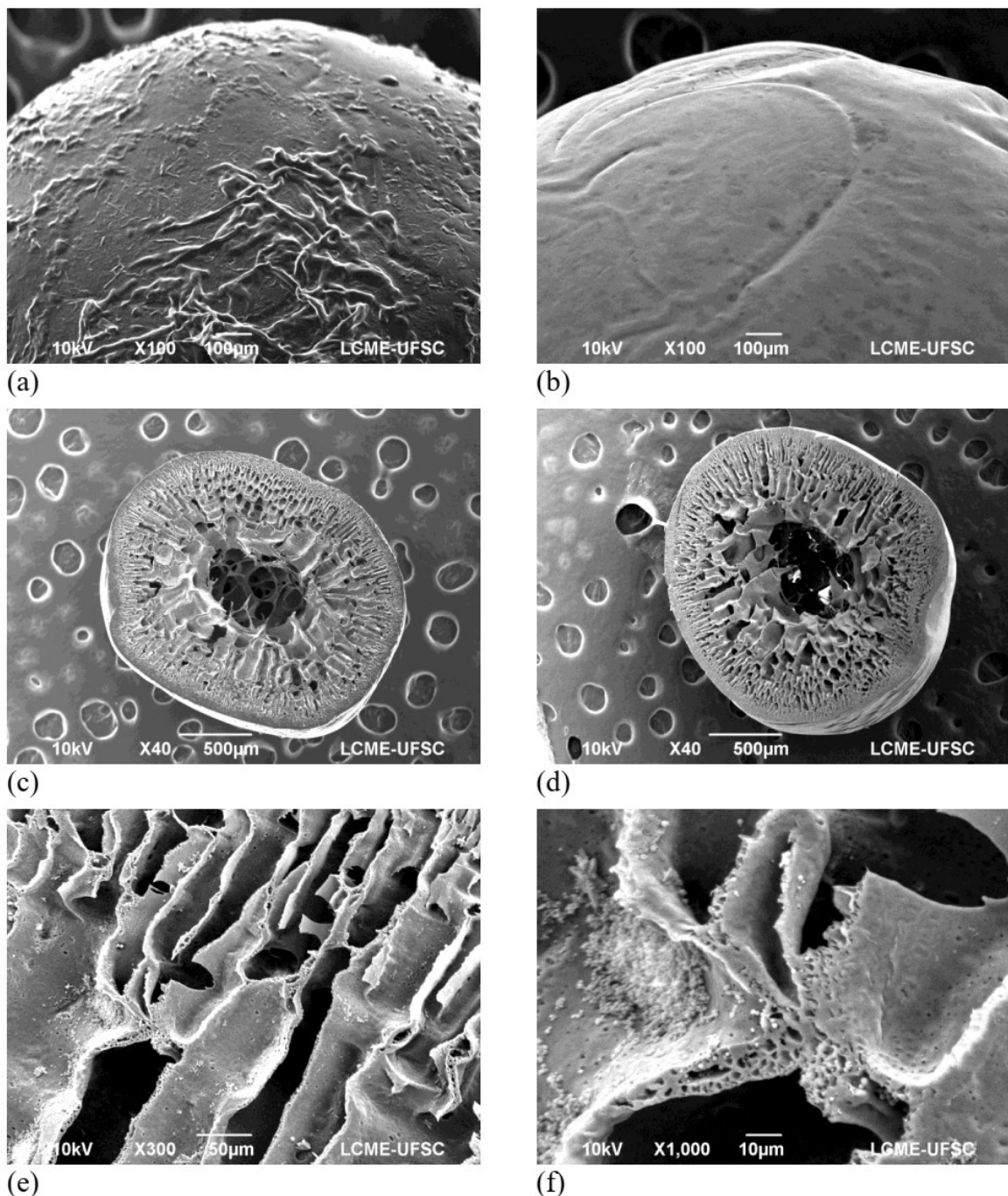


FONTE: acervo do autor (2021).

A MEV oferece um método adequado para examinar em detalhes a estrutura morfológica interna e externa das cápsulas de PSF (PENA; GUMI, 2013; TORRAS; PITOL-FILHO; GARCIA-VALLS, 2007). A Figura 21a e b são as imagens das cápsulas com e sem

IL, respectivamente. Na primeira estrutura (a), visualiza-se uma superfície mais rugosa e, ao analisar o material imobilizado, apresenta-se uma superfície mais lisa. O desaparecimento desta rugosidade pode estar alinhado a deposição superficial do líquido iônico, que irá corroborar com a queda da área superficial na análise de BET.

Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície das cápsulas (a e b) (sendo a sem IL e b com IL) e seção transversal das cápsulas (c, d, e, e f) (sendo c sem IL e as demais com IL).



FONTE: elaborada pelo autor (2021).

A morfologia interna pode ser analisada pela imagem da secção transversal (TORRAS; PITOL-FILHO; GARCIA-VALLS, 2007). A Figura 21(c) mostra uma cápsula pura com sua estrutura porosa, (d) mostra o material imobilizado com uma morfologia muito similar a não imobilizada, (e) e (f) apresentam imagens da estrutura interna mais aproximado, evidenciando a formação de poros. Outros autores encontraram morfologia parecida na obtenção de cápsulas de PSF (GONG et al., 2006; KAZAK et al., 2015; MA et al., 2013; VAN DEN BERG et al., 2009; YIN et al., 2009).

4.1.2 Análise de superfície

A análise de área superficial BET, Tabela 9, confirma o processo de imobilização. O material imobilizado tem sua área superficial 95 vezes menor, comprovando o preenchimento dos poros do material polimérico, o volume do poro corrobora com esse dado, mostrando que o volume decresceu com o processo imobilização, de 0,0751 para 0,0016 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. O tamanho médio do poro, em contra partida, aumentou cerca de 2 vezes, podendo afirmar que os poros menores foram preenchidos com a imobilização.

Tabela 9 – Análise superficial de BET da cápsula pura e do material imobilizado.

Análise de BET	Cápsula pura	Material imobilizado
Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	46,120	0,4844
Volume do poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,0751	0,0016
Tamanho médio do poro (Å)	65,130	153,10

FONTE: elaborada pelo autor (2021).

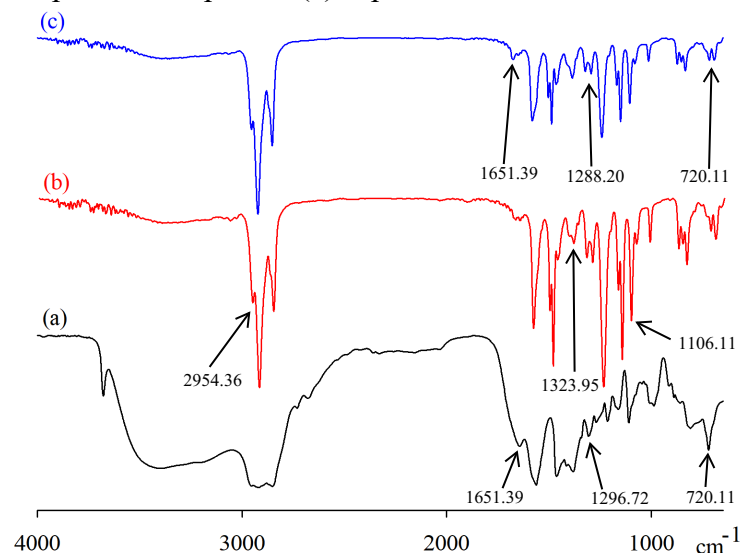
Quando verificado na literatura, a área superficial está ligada diretamente a capacidade de adsorção (SPEIGHT, 2018; TIEN, 2019). Contudo, neste trabalho, a cápsula tem como objetivo conter o líquido iônico, por isso, mesmo com valor menor de área, a cápsula com imobilização terá maior eficiência frente a cápsula pura, ver estudo de adsorção com a cápsula pura em Isoterma de adsorção, item 3.4.6.

4.1.3 FT-IR

Os espectros de infravermelho estão apresentados na Figura 22. O FT-IR do IL apresenta bandas características a $1651,39 \text{ cm}^{-1}$ (alongamento da ligação C=O, presente no íon

decanoato), $1296,72\text{ cm}^{-1}$ (libração de alongamento P^+-O^- (DAASCH; SMITH, 1951)), e $720,11\text{ cm}^{-1}$ (vibração de alongamento da ligação $\text{P}-\text{C}$ (BEKIARIS et al., 2016; DAASCH; SMITH, 1951)). A polisulfona mostra bandas a $2954,36\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{H}$ alongamento no anel aromático), $1323,95\text{ cm}^{-1}$ e $1106,11\text{ cm}^{-1}$ (vibração de alongamento assimétrico e simétrico da ligação química $\text{O}=\text{S}=\text{O}$). O material imobilizado foi obtido um espectro muito semelhante ao das cápsulas puras com um incremento nas bandas de $1651,39\text{ cm}^{-1}$ (alongamento $\text{C}=\text{O}$), $1288,20\text{ cm}^{-1}$ (vibração de alongamento da ligação iônica P^+-O^-), e $720,11\text{ cm}^{-1}$ (alongamento $\text{P}-\text{C}$). Como não houve um aparecimento de novas bandas no espectro do material imobilizado, é possível afirmar que a imobilização ocorre de forma física, logo o IL fará sua função como extrator dos contaminantes.

Figura 22 – Espectro de FT-IR do (a) líquido iônico a base de fosfônio, (b) cápsula de polisulfona pura, e (c) cápsula com IL imobilizado.



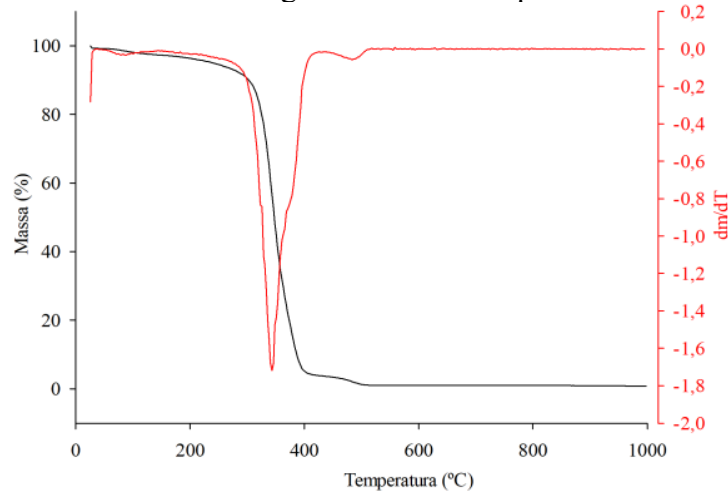
FONTE: elaborada pelo autor (2021).

4.1.4 Análise termogravimétrica

A TGA foi utilizada para quantificar a massa de IL nas cápsulas. Os gráficos da TGA e DTG (derivada da análise) estão apresentados na Figura 23 para o líquido iônico, Figura 24 para a cápsula pura de polisulfona e Figura 25 para cápsula com imobilização. O IL apresentou perda de 2,38% da massa até a temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, resultante da umidade, 90,66% entre $250-430\text{ }^{\circ}\text{C}$ (esta faixa foi relatado como a decomposição dos pares iônicos por Keating, Gao e Ramsey (2011)), 2,51% entre $440-525\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 0,79% restante. A cápsula pura incluiu perda de 13,71%, devido a umidade, até a temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 44,27% entre $420-590\text{ }^{\circ}\text{C}$ (da

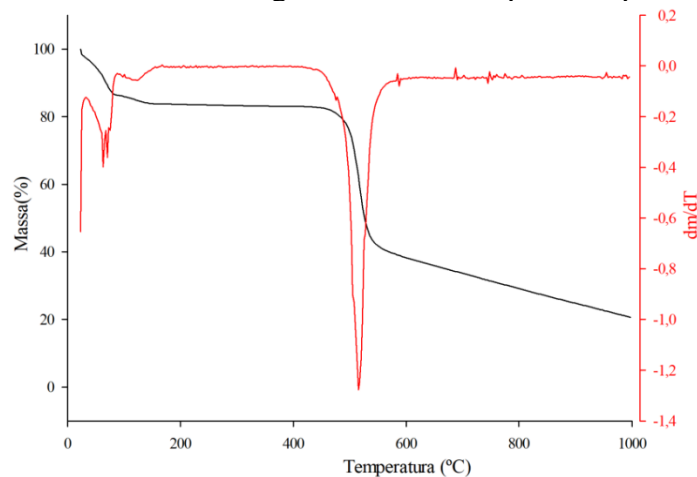
decomposição da matriz polimérica, de acordo com Ozcan et al. (2012)), 17,89% de 590 a 1000°C, e sobra de 24,13%. Ao analisar o material imobilizado, este perde 6,28% até 150 °C, da humidade, 63,07% entre as temperaturas 250-430 °C, da decomposição dos pares iônicos, 13,81% de perda entre 420-590 °C, da matriz polimérica, 4,57% entre 570-1000 °C e sobra de 6,34% no final do experimento. A faixa de temperatura entre 250-430 °C foi utilizado para determinar a quantidade de IL presente nas cápsulas, pois esta é a principal faixa de decomposição deste material. Assim, 90,66% é considerado como 100% de IL (menos a parte úmida, i.e, 97,62%); logo, para 63,07%, a capacidade de imobilização foi de 67,91%. Este estudo encontrou valores de imobilização maior que outros da literatura que realizaram este procedimento com a PSF (Tabela 10), apresentando valores entre 3,35 e 50%.

Figura 23 – Análise termogravimétrica do líquido iônico fosfônio.



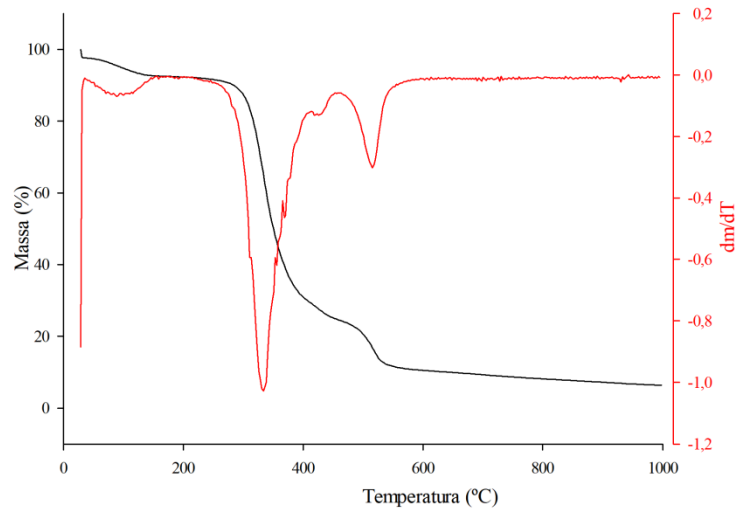
FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Figura 24 – Análise termogravimétrica da cápsula de polisulfona.



FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Figura 25 – Análise termogravimétrica da cápsula com imobilização do líquido iônico.



FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Tabela 10 – Imobilização em polisulfona na literatura.

Material imobilizado	Imobilização (%)	Autor
Decanoato de trihexiltetradecilfosfônio	67,91	Este estudo
Fosfato de zircônio	50	Ma et al. (2011)
Trietilamina	46,14	Gong et al. (2006)
Vanilina	45	Peña et al. (2012)
Fosfato de tributila	32,9	Yin et al. (2009)
Vanilina	25	Panisello; Garcia-Valls (2012)
Nanofolhas de grafite	24,89	Ma et al. (2013)
Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol	20,66	Chen et al. (2012)
Cyanex 272 ^{®a}	7,2	Kazak et al. (2015)
Cyanex 923 ^{®b}	3,35	Ozcan et al. (2012)

^a ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico; ^b (principal componente) óxido de trioctilfosfina.

FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Um balanço de massa compreendendo as cápsulas e o IL foi realizado para corroborar com o percentual de imobilização. Desta forma, para a produção das cápsulas foi adicionado 265,32 mg de cápsula pura e 529,80 mg de IL, totalizando 795,12 mg, isto é, 66,63% de massa de líquido iônico na cápsula, valor próximo do encontrado na análise termogravimétrica.

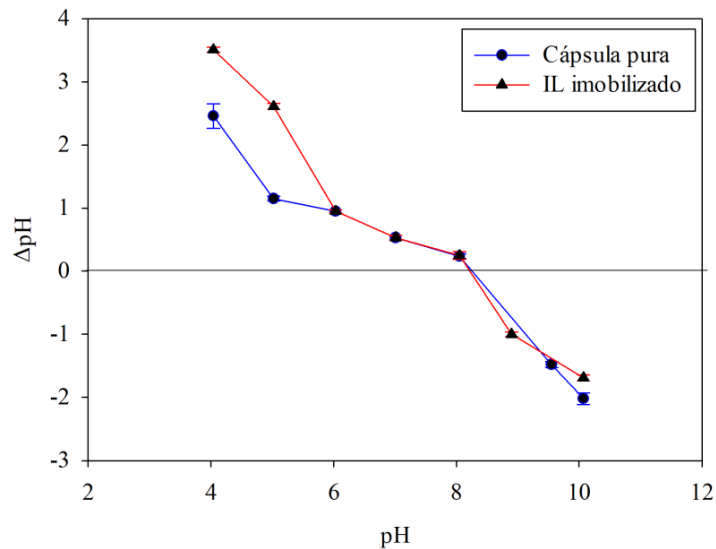
4.1.5 Ponto de carga zero

O experimento de carga zero foi realizado com as cápsulas puras e com as cápsulas com imobilização, a Figura 26 apresenta os dados deste ensaio. Os dois materiais analisados tiveram PZC de aproximadamente 8,3, não havendo uma mudança significativa com a imobilização.

Assim, quando o pH for inferior ao PZC, a superfície de todos os adsorventes apresentava uma carga líquida positiva, enquanto tiver um pH superior a PZC, a superfície apresentava uma carga líquida negativa.

Kazak et al. (2016) ao preparar cápsulas de PSF com um agente extrator encontrou PZC do material igual 8,5.

Figura 26 – Determinação do ponto isoelétrico da cápsula pura e do líquido iônico imobilizado.



FONTE: elaborada pelo autor (2021).

4.2 PLANEJAMENTOS FATORIAIS EXPERIMENTAIS

4.2.1 Otimização do processo de imobilização

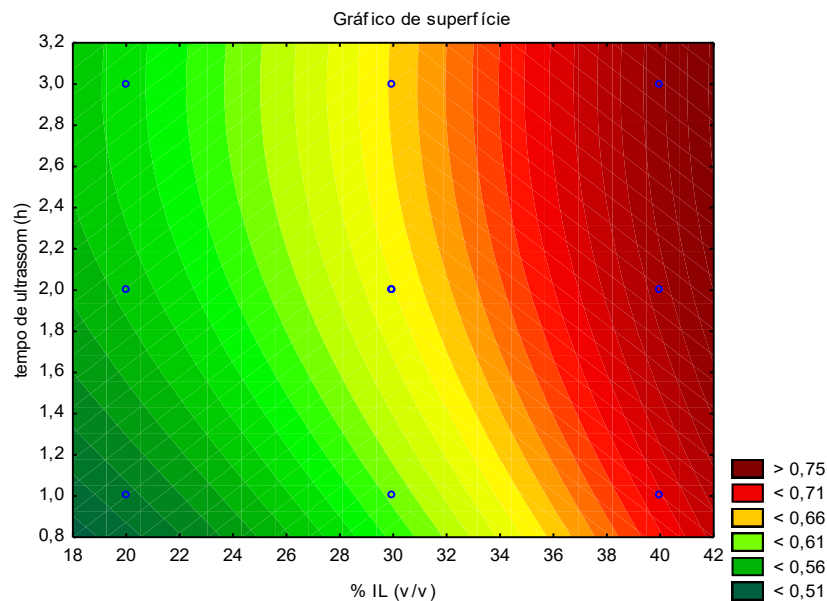
A análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental de otimização do processo de imobilização é apresentada na Tabela 11. Os fatores estão apresentados juntos, a regressão linear (L) e quadrático (Q).

Tabela 11 – Dados da ANOVA para o planejamento de otimização do processo de imobilização, com $\alpha = 0,05$ e $R^2 = 0,98692$.

Fator	SS	df	MS	F	p
% IL (v/v) L+Q	0,050336	2	0,025168	210,6064	0,000003
Tempo de ultrassom (h) L+Q	0,003976	2	0,001988	16,6341	0,003567
Erro	0,000717	6	0,000120		
Soma total	0,054834	10			

FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Figura 27 – Gráfico de resposta do planejamento de otimização do processo de imobilização.



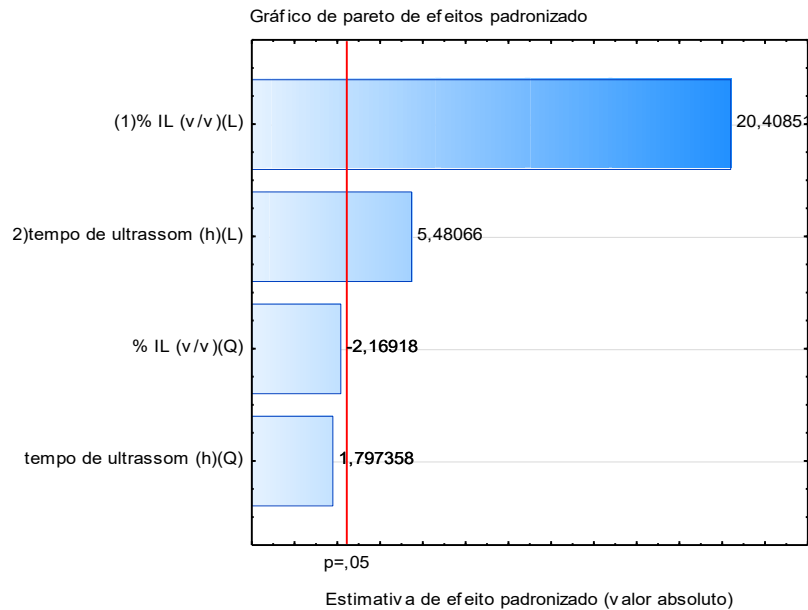
FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Os dados da ANOVA mostram que os fatores % IL (v/v) e tempo de ultrassom são estatisticamente aceitos no modelo proposto, pois valor-p é menor que α proposto, quando analisados os fatores na sua forma linear e quadrática juntos. O planejamento obteve um R^2 de 0,98692, demonstrando um bom ajuste.

Mesmo ambos fatores serem estatisticamente aceitos, o fator % IL (linear) possui maior efeito, como é possível analisar na Figura 28, seguido do fator tempo de ultrassom (linear). Logo, quando analisado a resposta de superfície.

Deste modo, o processo de imobilização está ligado diretamente a quantidade de IL presente e o tempo de ultrassom possui pouca influência.

Figura 28 – Gráfico de pareto dos efeitos do planejamento de otimização do processo de imobilização.



FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Não havendo interesse em aumentar a quantidade de IL aplicada na produção das cápsulas, foi utilizado o ponto central para preparar as cápsulas dos experimentos seguintes.

4.2.2 Otimização do processo de adsorção

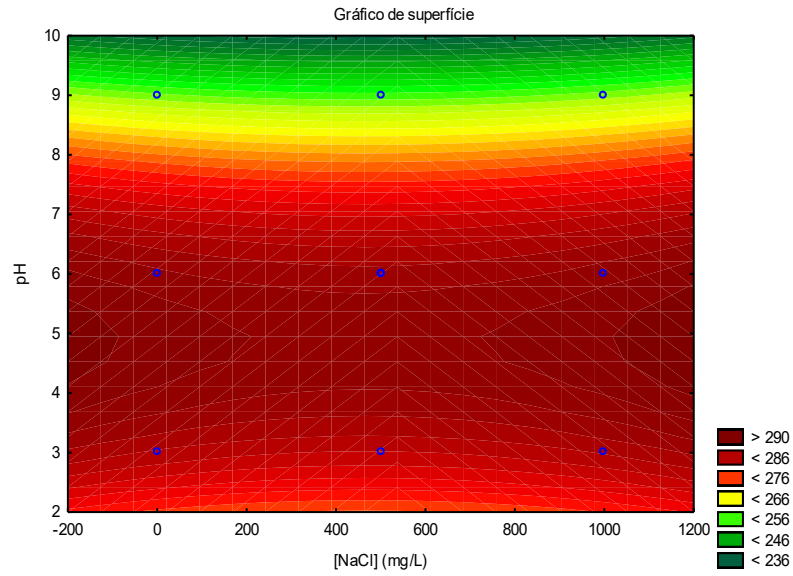
Os experimentos do planejamento de otimização do processo de adsorção são apresentados em função da capacidade de adsorção e estão apresentados na Tabela 12, dados da ANOVA (Os fatores estão apresentados juntos, a regressão linear (L) e quadrático (Q)), Figura 29, o gráfico de superfície, e Figura 30, gráfico dos efeitos.

Tabela 12 – Dados da ANOVA para o planejamento de otimização do processo de adsorção, com $\alpha = 0,05$ e $R^2 = 0,89697$.

Fator	SS	df	MS	F	p
[NaCl] (mg/L) L+Q	11,542	2	5,771	0,13398	0,8771
pH L+Q	2223,68	2	1111,8	25,8132	0,0011
Erro	258,435	6	43,073		
Soma total	2508,38	10			

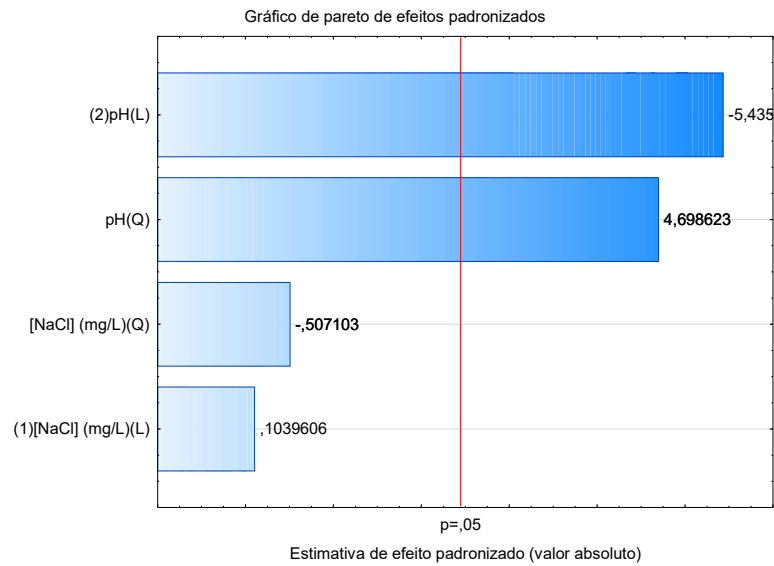
FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Figura 29 – Gráfico de resposta do planejamento de otimização do processo de adsorção.



FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Figura 30 – Gráfico de pareto dos efeitos do planejamento de otimização do processo de adsorção.



FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Os dados da ANOVA mostram que dentre os fatores, o pH é o único estatisticamente aceito no modelo proposto, pois valor-p é menor que α proposto. Por outro lado, a concentração de sal não obteve dado estatístico aceito. O planejamento teve um R^2 de 0,89697.

Quando analisado os efeitos dos fatores, Figura 30, somente o pH demonstra-se efetivo. Com o fator linear agindo de forma antagônica e fator quadrático agindo de forma

positiva. A concentração de sal não obteve dado considerável para agir na adsorção, assim como foi observado no experimento do efeito de concentração de sal, item 3.4.4.

Assim, este estudo evidencia que o pH possui a maior influência no processo e os melhores valores de capacidade de adsorção ficam entre os pHs 3 e 8, corroborando com os dados obtidos nos itens 4.3.2 e 4.3.4.

4.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Nesta seção estão apresentados os experimentos conduzidos em batelada: adsorção com diferentes compostos fenólicos; efeito do pH, temperatura, concentração de sal na adsorção do 2,4-DCP; estudo cinético; e isoterma de adsorção.

4.3.1 Adsorção em diferentes compostos fenólicos

A adsorção dos diferentes compostos fenólicos é apresentada na Tabela 13, em massa de composto fenólico por grama de cápsula, conforme Eq. (1). Os resultados mostram que o IL imobilizado nas cápsulas pode adsorver diferentes compostos fenólicos, que são substituídos por metil, nitro ou halogenado. O composto 2,3-dimetilfenol apresentou melhor adsorção ($308,22 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e 2,3,5-trimetilfenol com menor capacidade de adsorção ($67,52 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Tabela 13 – Remoção de diferentes compostos fenólicos com IL imobilizado em cápsula de PSF.

Compostos fenólicos	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
2,3-dimetilfenol	$308,22 \pm 18,45$
p-nitrofenol	$186,01 \pm 13,61$
3,5-dimetilfenol	$162,98 \pm 15,73$
2-metilfenol	$157,57 \pm 31,39$
2,4-diclorofenol	$128,68 \pm 11,11$
3-metilfenol	$118,92 \pm 24,56$
fenol	$107,70 \pm 16,58$
2,6-dimetilfenol	$79,59 \pm 27,32$
2,3,5-trimetilfenol	$67,52 \pm 7,307$

FONTE: elaborado pelo autor (2021).

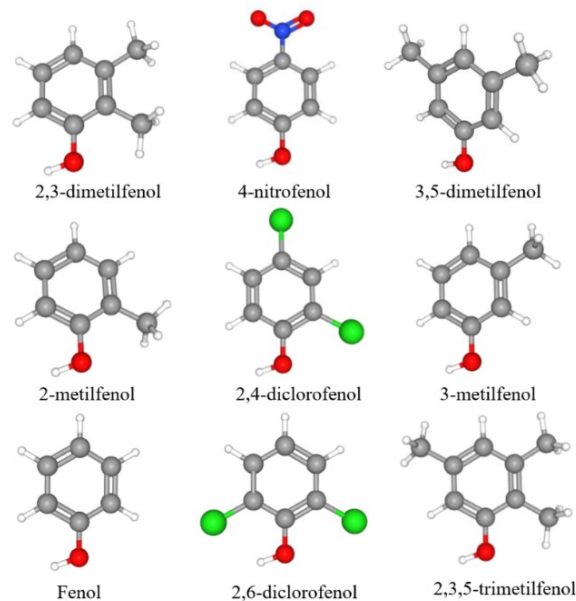
Uma tabela com os valores de massa molar, solubilidade em água, pKa e log P são apresentados na Tabela 14, esses dados foram encontrados na base de dados da National Center for Biotechnology Information. A tabela foi configurada para apresentação do composto fenólico com maior taxa de remoção ao menor. As estruturas moleculares dos compostos estão apresentadas na Figura 31.

Tabela 14 – Propriedades físico-químicas dos compostos fenólicos.

Composto	Massa Molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Solubilidade ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pKa	log P
2,3-dimetilfenol	122,16	1000	10,54	2,48
4-nitrofenol	139,11	11600	7,15	1,91
3,5-dimetilfenol	122,16	1000	10,19	2,35
2-metilfenol	108,14	25900	10,29	1,95
2,4-diclorofenol	163,00	4500	7,89	3,06
3-metilfenol	108,14	22700	10,10	1,96
fenol	94,11	82800	9,99	1,46
2,6-diclorofenol	163,00	1900	6,79	2,75
2,3,5-trimetilfenol	136,19	1010	10,70	3,21

FONTE: National Center for Biotechnology Information (2020a, 2020b, 2020c, 2020d, 2020e, 2020f, 2020g, 2020h, 2020i, 2020j).

Figura 31 – Estruturas de diferentes fenóis em três dimensões.



Legenda: ● carbono; ○ hidrogênio; ● oxigênio; ● nitrogênio; ● cloro.

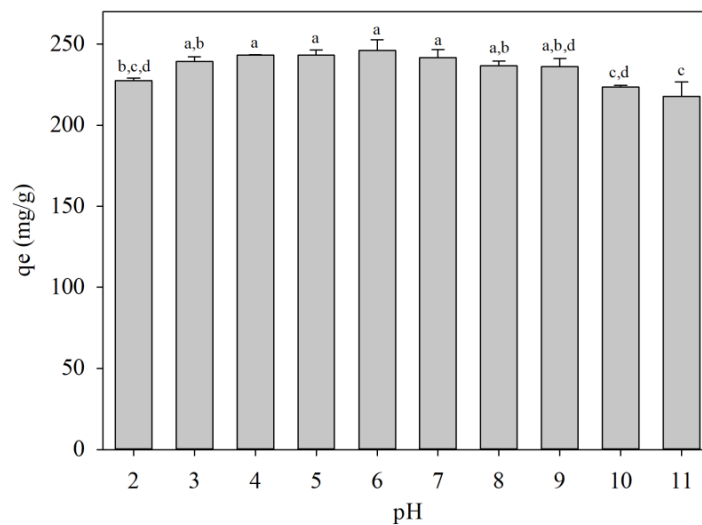
FONTE: National Center for Biotechnology Information (2020a, 2020b, 2020c, 2020d, 2020e, 2020f, 2020g, 2020h, 2020i, 2020j).

Mesmo com o banco de dados alocado, não é possível encontrar um padrão para explicar a ordem decrescente de adsorção. Os dados de $\log P$, todos acima do valor 1,0, compreendem que esses compostos tem a preferência de conter-se em meio orgânico (octano), logo, um processo de solvatação e de similaridade de cadeia orgânica poderia explicar os valores de capacidade de remoção.

4.3.2 Efeito do pH

O efeito da solução de pH na adsorção do contaminante 2,4-DCP pelas cápsulas é mostrado na Figura 32, as letras que acompanham os valores das médias são relativas ao teste de Tukey aplicado, letras diferentes indicam diferenças significativas e iguais indicam semelhanças entre essas. Ao analisar o gráfico, observa-se que em solução alcalina, com pH superior a 10,0, se mostra menos favorável a adsorção. Isso ocorre porque o 2,4-DCP em uma forma iônica negativa não é favorável para adsorção e a ligação intermolecular de hidrogênio entre o grupo hidroxila do 2,4-DCP e o grupo fosfônio em IL, onde $\text{pH} < \text{pKa}$, é favorável para adsorção (YIN et al., 2009), pKa do 2,4-DCP é de 7,89 (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2020i). Sabendo que o valor de PZC para o material imobilizado é igual a 8,3, logo, para pHs maiores tem-se a adsorção por meio de troca iônica e abaixo através de forças de van der Waals (KUŚMIEREK; SZALA; ŚWIĄTKOWSKI, 2016).

Figura 32 – Efeito da adsorção em diferentes soluções de pH. Letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey entre as médias aplicadas.



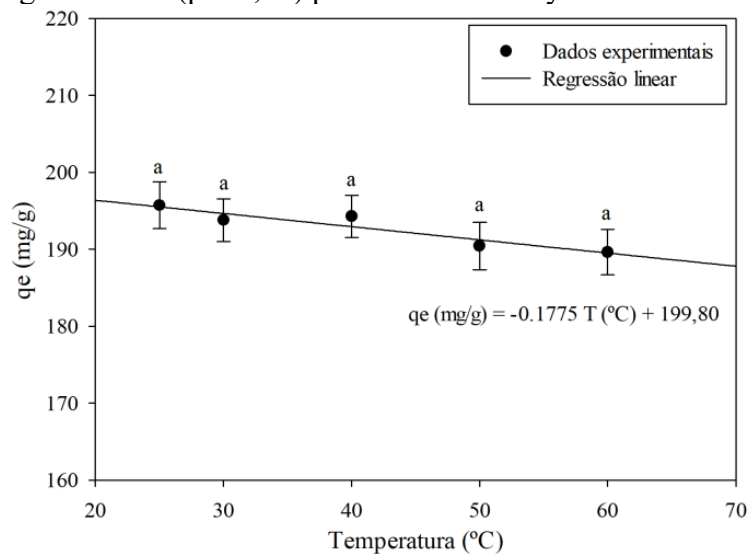
FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Estatisticamente as médias do pH 3 até 9 são semelhantes entre elas; as médias do pH 2, 3, 8 e 9 possuem semelhanças; bem como as médias dos pH 2, 10 e 11 entre si.

4.3.3 Efeito da temperatura

Conforme mostrado na Figura 33, não foram encontradas diferenças significativas entre as médias de adsorção, comprovando a viabilidade do processo com as cápsulas de PSF nesta faixa de temperatura apresentada. Contudo, ao realizar uma regressão linear dos dados, o valor do coeficiente angular é negativo, demonstrando que quanto maior a temperatura, menor a capacidade de adsorção das cápsulas. Logo, a adsorção ocorre de forma exotérmica, corroborando com o valor de entalpia de adsorção do 2,4-DCP em [P₆₆₆₁₄] [C₉H₁₉COO] livre apresentado por Skoronski e colaboradores (2020).

Figura 33 – Efeito da temperatura na adsorção do 2,4-DCP. Letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey entre as médias aplicadas.

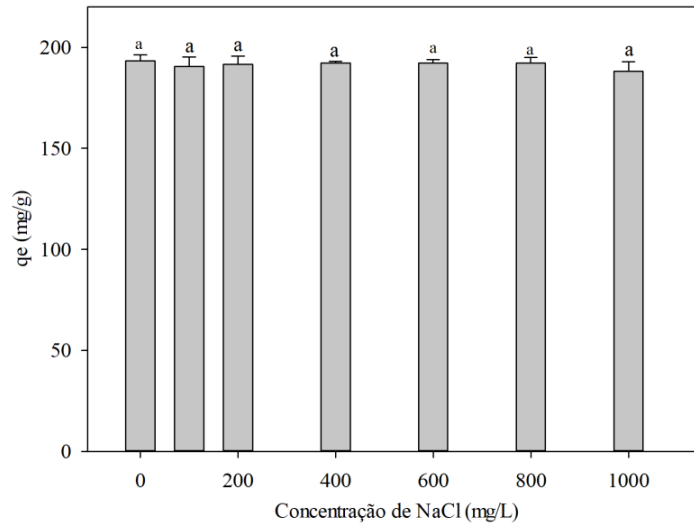


FONTE: elaborada pelo autor (2021).

4.3.4 Efeito da concentração de sal

O efeito do sal cloreto de sódio foi analisado até a concentração de 1000 mg·L⁻¹, conforme mostra a Figura 34, as letras que acompanham os valores das médias são relativas ao teste de Tukey aplicado, letras diferentes indicam diferenças significativas e iguais indicam semelhanças entre essas, não foram obtidos valores significativos entre as médias, afirmando que o processo com as cápsulas com efluente contendo sal é viável.

Figura 34 – Efeito da concentração de NaCl na adsorção de 2,4-DCP. Letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey entre as médias aplicadas.



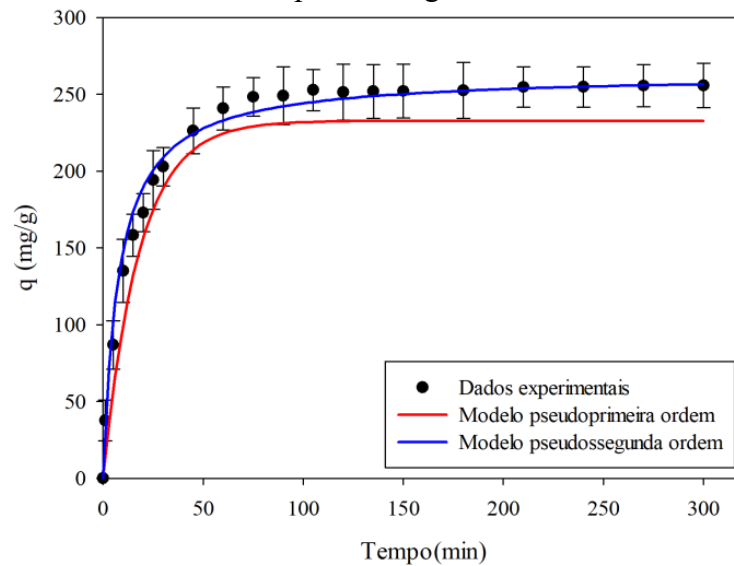
FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Embora estudos sobre o efeito de concentração salina na adsorção são relatado na literatura, valores maiores de concentração devem ser aplicados para que o comportamento desta adição seja visualizado, assim como no trabalho de Arafat, Franz e Pinto (1999), que realizam ensaios contendo de 3727,5 (0,05 M) a 59640 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (0,8 M) de sal de cloreto de potássio.

4.3.5 Estudo cinético

Para aplicar o modelo de pseudoprimeira ordem, um gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ contra t (conforme item 2.2.1.1.1) foi aplicado e obteve-se uma linha reta. Desta forma, é possível obter os valores de q_e e k_1 , 232,68 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e 0,0558 min^{-1} , respectivamente, este experimento apresentou um R^2 de 0,9261. Este modelo é apresentado na Figura 35, linha vermelha. Esse resultado mostra que o modelo de pseudoprimeira ordem não é satisfatório, pois não se ajusta aos dados experimentais para a adsorção de 2,4-DCP em IL à base de fosfônio imobilizado em PSF.

Figura 35 – Cinética de adsorção do 2,4-DCP com ajuste de modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.



FONTE: elaborada pelo autor (2021).

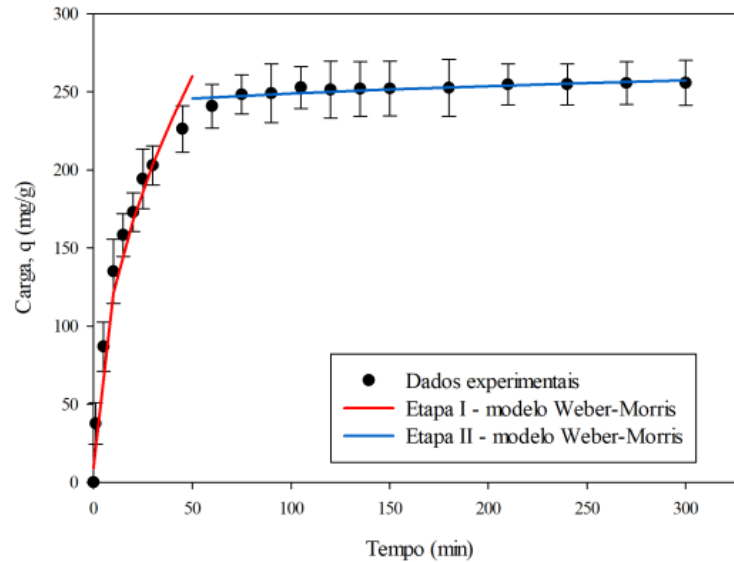
Como o modelo de pseudoprimeira ordem não obteve uma boa relação com os dados experimentais, o modelo cinético de pseudossegunda ordem foi aplicado. Este modelo é obtido por meio do gráfico (t/q_t) versus t , na forma linearizada da equação (conforme item 2.2.1.1.2). Os parâmetros obtidos foram q_e 263,16 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e k_2 $4,895\cdot 10^{-4} \text{ g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$; este experimento obteve R^2 de 0,9877. Na Figura 35, linha azul, o modelo de pseudossegunda ordem é representado, este modelo se ajusta melhor aos dados experimentais, indicando que a adsorção de 2,4-DCP em IL à base de fosfônio imobilizado em PSF caracteriza adsorção cinética de segundo ordem. O valor q_e é ajustado ao valor máximo obtido nos experimentos de 255,85 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($\pm 14,45$), no tempo final de 300 min. Autores que trabalharam com cápsulas de PSF obtiveram um melhor ajuste dos dados cinéticos com o modelo de pseudossegunda ordem, na adsorção de compostos fenólicos e metais pesados (KAZAK et al., 2015; MA et al., 2011, 2013; YIN et al., 2009).

O coeficiente de difusão (D) pode ser obtido através dos parâmetros do modelo de pseudossegunda ordem, conforme item 2.2.1.1.3, nas equações (6) e (7), sendo este igual a $7,2533\cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$.

O modelo de Weber-Morris foi ajustado aos dados experimentais separando-o em duas etapas, assim como no trabalho de Ferreira et al. (2019), Figura 36. Na primeira, o modelo linear pode ser atribuído ao estado de difusão intrapartícula que estão altamente envolvidos no controle do mecanismo de adsorção; e na segunda, é atribuído ao estágio de equilíbrio. Ao

plotar a etapa I, de forma linear, o gráfico começa próximo ao ponto de origem, o que indica que a etapa controladora é a difusão intrapartícula (FERREIRA et al., 2019).

Figura 36 – Cinética de adsorção do 2,4-DCP com ajuste de modelo de Weber-Morris.



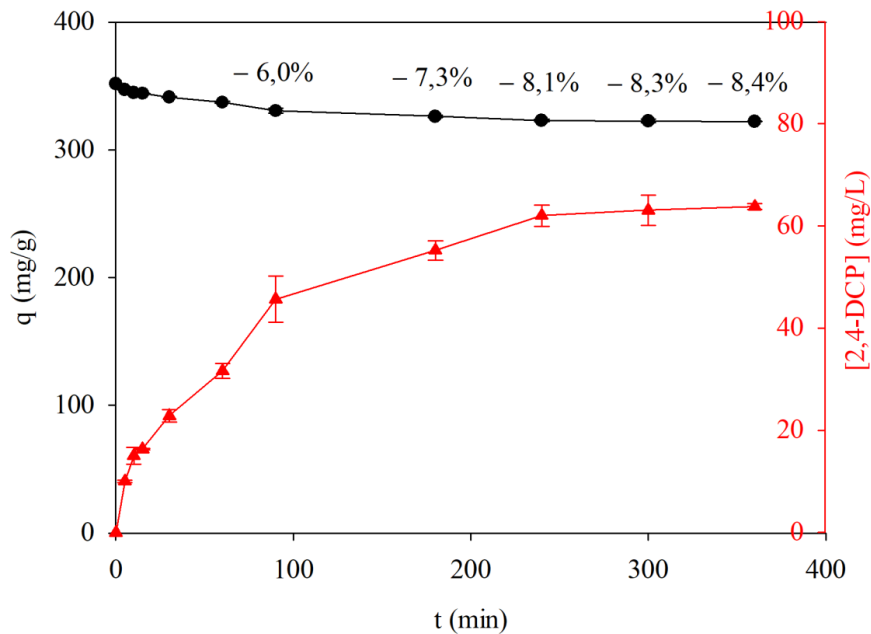
FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Na etapa I obteve-se os valores de k_D e C iguais a $35,48 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ e $9,031$, respectivamente, com R^2 de $0,9797$. Sabendo que esta etapa é controlada pela difusão intrapartícula foi possível determinar o coeficiente de difusão (D) (por meio da equação (9)), sendo este igual a $4,0271 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$. Em comparação com o valor de D obtido por meio do modelo de pseudossegunda ordem, estes encontram-se na mesma grandeza. Na etapa II foram extraídos os valores de k_D e C iguais a $1,146 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ e $237,53$, respectivamente, nesta etapa é evidenciado o aumento da camada limite.

4.3.5.1 Experimento de dessorção

Na dessorção do componente 2,4-DCP com carregamento inicial de $350 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ foi feito a dessorção de $8,4\%$ deste total, ficando ao final do experimento, em 360 min , com $322,4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, a Figura 37 apresenta os dados deste ensaio. A solução ao final do experimento ficou com uma concentração de $63,81 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Desta forma, é visto que a dessorção não é um método adequado para regeneração desta cápsula, pois geraria um grande volume de efluente.

Figura 37 – Cinética de dessorção com cápsulas contendo 350 mg 2,4-DCP adsorvido por grama de cápsula.



FONTE: elaborado pelo autor (2021).

Uma possível metodologia para recuperação destas cápsulas utilizadas pode ser aplicada com a evaporação do 2,4-DCP, que ocorre a 210 °C (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2020i), visto que a decomposição do IL ocorre acima de 250 °C e da PSF a partir de 420 °C.

4.3.6 Isoterma de adsorção

Os dados de adsorção foram analisados usando os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, apresentados item 2.2.1.2. O modelo de Langmuir obteve q_{max} e K_L , 454,54 mg/g e $4,052 \cdot 10^{-2}$ L/mg, respectivamente, este modelo possui uma correção R^2 de 0,9484. Outros autores realizaram a adsorção de 2,4-DCP com diferentes materiais e obtiveram um q_{max} de 17,51 – 667 mg/g, 3,85 – 146,74% do valor encontrado neste trabalho, a Tabela 15 apresenta uma comparação dos parâmetros de Langmuir de trabalhos relatados na literatura. O fator de separação R_L foi determinado como 0,0231, ficando entre 0 e 1, sendo uma adsorção favorável de acordo com Ferreira et al. (2019).

Tabela 15 – Comparação dos valores dos parâmetros de isoterma de Langmuir com aqueles relatados na literatura sobre adsorção de 2,4-DCP.

Material adsorvente	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	Autor
Nanotubos de carbono e poliimida porosa	667	3,3	0,7694	Yuan et al. (2016)
[P ₆₆₆₁₄][C ₉ H ₁₉ COO] imobilizado em PSF	454,54	0,04671	0,9399	Este estudo
Nanotubos de carbono	450	2,1	0,6606	Yuan et al. (2016)
Fibras de carbono	160,96	2,194	0,759	Simsek et al. (2017)
Casca de arroz	156,48	0,276	0,9915	Akhtar et al. (2006)
Óxido de grafeno reduzido e magneticamente modificado	90,8	0,059	0,9813	Yan et al. (2016)
Material carbonáceos por síntese de combustão	81,99	0,2540	0,996	Kuśmierk et al. (2016)
Casca de <i>Punica granatum</i>	75,8	0,0068	0,9920	Bhatnagar e Minocha (2009)
Carvão ativado de bambu	45,25	2,60	0,9988	Ma et al. (2010)
Biocarvão de lama de papel e casca de trigo	17,51	0,204	0,990	Kalderis et al. (2017)

FONTE: elaborada pelo autor (2021).

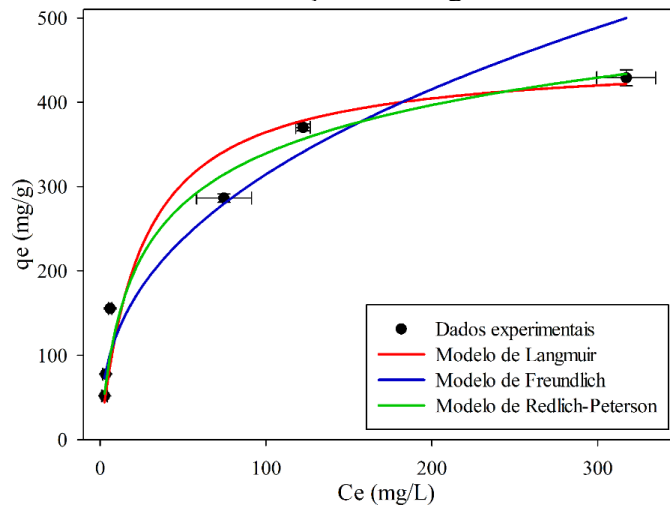
A linearização do modelo de Freundlich estimou os parâmetros K_F e n , 49,693 (mg·g⁻¹)(mg·L⁻¹)^{-1/n} e 2,495, respectivamente, com R^2 de 0,9440. Como o valor de n é maior que 1, diz-se que este processo ocorre por fisissorção, processo onde a adsorção ocorre com ligações fracas como de van de Waals (SILVA NETO et al., 2018).

Embora os modelos apresentados tenham obtido um valor de correlação adequados, o modelo de Redlich-Peterson foi aplicado, encontrando os parâmetros K_{RP} (26,810 L·mg⁻¹), α (0,1314 (L·mg⁻¹) ^{β}) e β (0,86), este modelo obteve R^2 mais otimizado que os anteriores, de 0,9676, visto que quanto mais próximo este valor de 1,0, mais o modelo se aproxima dos dados experimentais.

Os três modelos estão apresentados na Figura 38, com Langmuir em vermelho, Freundlich em azul e Redlich-Peterson em verde. Comparando os valores de R^2 , o modelo de Redlich-Peterson obteve a melhor correlação, este obteve um valor de β de 0,86, aproximando essa a equação de Langmuir. Esses dados estabelecem um mecanismo de adsorção em

monocamada, que ocorre com o equilíbrio do composto fenólico no líquido iônico por fisissorção (TIEN, 2019) (entalpia de adsorção menor que $|50 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}|$ (WORCH, 2012)).

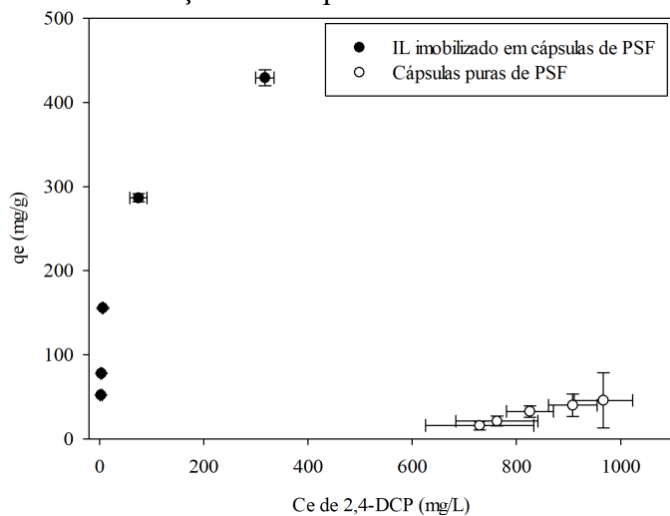
Figura 38 – Modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.



FONTE: elaborada pelo autor (2021).

No experimento utilizando as cápsulas puras de PSF um perfil de isoterma foi obtido com concentrações de 2,4-DCP entre 729,4 e 966,7 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, conforme é apresentado na Figura 39, com uma capacidade de adsorção entre 15,68 e 45,57 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Deste modo, demonstra-se que as cápsulas puras possuem uma baixa capacidade de adsorção e somente possuem esta demanda com concentração de equilíbrio maior que 729,4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, podendo, assim, ser desconsiderado na adsorção com o IL imobilizado.

Figura 39 – Isoterma de adsorção com líquido iônico imobilizado e as cápsulas puras.



FONTE: elaborada pelo autor (2021).

4.4 EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO

O desempenho de leito fixo é geralmente descrito usando a curva de ruptura (WU; YU, 2008). Para isso, aprontou-se uma tabela com os parâmetros experimentais, Tabela 16, contendo dados do projeto como: diâmetro e altura da coluna; massa específica; porosidade; vazão; temperatura de operação; e, ainda, cálculos de tempo de residência, volume de solução tratada no ponto de ruptura, taxa de uso do adsorvente e capacidade máxima de adsorção na coluna. O tempo de ruptura foi determinado quando o valor de C/C_0 foi igual a 0,1, ou seja, quando a eficiência de tratamento fica menor a 90%, Figura 40 e Figura 41.

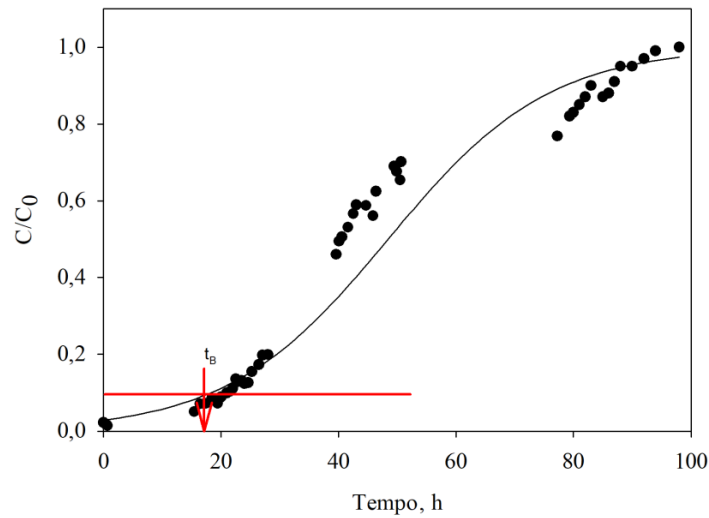
Tabela 16 – Parâmetros dos experimentos em leito fixo.

Parâmetros do experimento	Exp I	Exp II
Diâmetro da coluna (d), cm	1,0	1,0
Altura útil da coluna (H_u), cm	6,35	6,35
Área da seção da coluna (A_s), cm ²	0,785	0,785
Volume da coluna vazia (V_R), mL	4,99	4,99
Volume vazio de líquido (V_L), mL	2,30	2,30
Massa de adsorvente (m_A), g	1,0048	1,0044
Massa específica do leito (ρ_B), mg·mL ⁻¹	201,36	201,28
Massa específica da partícula (ρ_P), mg·mL ⁻¹	373,53	373,38
Porosidade do leito (ϵ)	0,4609	0,4609
Vazão (Q), mL·h ⁻¹	32,0	48,0
Concentração de entrada (C_E), mg·L ⁻¹	1005,05	1005,05
Temperatura de operação, °C	21,0±1,0	21,0±1,0
pH	6,5±0,5	6,5±0,5
EBCT, min	9,356	6,237
Tempo de residência (t_r), min	4,312	2,875
Tempo de ruptura ^a (t_B), h	17,13	9,33
Volume de solução tratada no ponto de ruptura (V_B), mL	548,16	447,84
Taxa de uso do adsorvente (U_R), g·L ⁻¹	1,83	2,24
Capacidade máxima de adsorção na coluna, ($q_{\max-c}$), mg·g ⁻¹	1301,45	1180,20

^a tempo de ruptura estabelecido em C/C_0 igual 0,1.

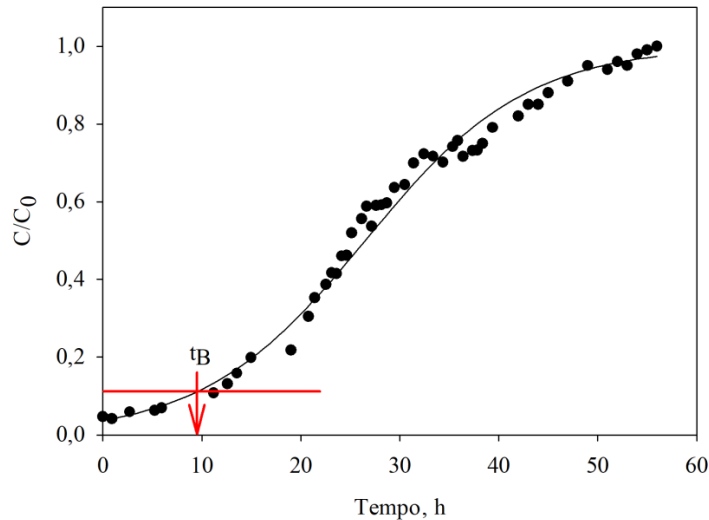
FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Figura 40 – Dados experimentais e modelo de Thomas para o experimento da curva de ruptura em leito fixo com vazão de $32 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$.



FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Figura 41 – Dados experimentais e modelo de Thomas para o experimento da curva de ruptura em leito fixo com vazão de $48 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$.



FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Outro parâmetro de relevância neste estudo é o tempo de residência, sendo igual a 4,312 e 2,875 min, para o experimento I e II, respectivamente. Com isso, ao fim do processo, foi obtido capacidade máxima de adsorção na coluna de 1301,45 e 1180,20 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, esta diferença pode estar ligada ao tempo de residência acima relatado, bem como a taxa do adsorvente, que utilizou menos na vazão de $32 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$.

O modelo de Thomas foi aplicado às corridas para determinar a capacidade máxima de adsorção, o modelo está em traço contínuo nos gráficos. Quando analisado o experimento I,

Figura 40, com vazão de $32 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, obteve-se os parâmetros k_{th} e q_{th} iguais a $7,2533\cdot 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ e $1550,56 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente, com R^2 de 0,9377.

Para o experimento II, Figura 41, com vazão de $48 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, obteve-se os parâmetros k_{th} e q_{th} iguais a $1,2178\cdot 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ e $1273,25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente, com R^2 de 0,9523. O valor de capacidade de adsorção apresentou um erro de 7,88%, quando comparado ao calculado pela equação (25).

Na Tabela 17 está apresentado comparativos encontrados na literatura da capacidade máxima de adsorção do componente 2,4-DCP em leito fixo. Autores obtiveram valores entre 4,356 a $314,94 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, o primeiro 299 vezes menor que o deste trabalho e o segundo cerca de 4 vezes menor. Embora esses valores contribuam para o presente trabalho, deve-se ressaltar que as concentrações de entrada na coluna são menores.

Tabela 17 – Capacidade máxima de adsorção de 2,4-DCP em coluna de leito fixo e condições iniciais abordados na literatura.

Material de adsorção na coluna	$q_{\text{max-c}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$C_0 (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Autor
[P ₆₆₆₁₄][C ₉ H ₁₉ COO] imobilizado em PSF	1301,45	1005,05	Este estudo
Carvão ativado de café arábico	314,94	40,00	Correa et al. (2019)
Carvão ativado de bambu	123,2	107,3	Wu et al. (2013)
<i>Phanerochaete chrtosporium</i>	12,2	80,4	Wu e Yu (2008)
Cinza de carvão (termoelétrica)	4,356	100	Estevinho et al. (2007)

FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Outros autores conduziram experimentos em fluxo contínuo para remoção de 2,4-DCP, porém, não realizaram o cálculo de capacidade máxima de remoção da coluna (BHATNAGAR; MINOCHA, 2009; WANG et al., 2007b).

A Tabela 18 apresenta os materiais imobilizados em PSF para captura de diferentes agentes em fluxo contínuo. Embora poucos trabalhos são relatados na literatura realizando procedimentos em leito fixo, autores obtiveram capacidade máxima de adsorção de $123,33 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (na remoção de cromo (IV)), este valor é cerca de 10 vezes menor do que o

relatado neste trabalho; $88,9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (na remoção de preto reativo 5), sendo 15 vezes menor; e $81,9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (para captura de caprolactama), cerca de 16 vezes menor que o resultado obtido.

Tabela 18 – Imobilização em PSF para captura de agentes em fluxo contínuo na literatura.

Material imobilizado em PSF	Agente capturado	$q_{\text{max-c}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Autor
[P66614][C ₉ H ₁₉ COO]	2,4-DCP	1301,45	Este estudo
<i>Rhizopuz nigricans</i>	Cromo (IV)	123,33	Bai e Abraham (2005)
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	Preto reativo 5	88,9	Vijayaraghavan e Yun (2008)
1-octanol	Caprolactama	81,9	Gong, Lu e Luo (2009)

FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Os valores de capacidade de remoção máxima nos experimentos de fluxo contínuo se mostraram maiores que quando comparado com os realizados em batelada, isso ocorre devido à concentração de $1005,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ estabelecido durante todo o experimento.

4.5 TOXICIDADE

Os resultados da toxicidade são separados em dois itens: ensaio utilizando sementes de alface *Lactuca sativa* e bulbo de cebola *Allium cepa*.

4.5.1 Ensaio usando *Lactuca sativa*

Os dados de germinação relativa (GR), comprimento relativo da raiz (CRR), comprimento relativo de caule (CRC) e índice de germinação (IG) estão apresentados na Tabela 19, as letras que acompanham os valores das médias são relativas ao teste de Tukey aplicado, letras diferentes indicam diferenças significativas e iguais indicam semelhanças entre essas. A Figura 42 ilustra o procedimento de separação e medida das sementes germinadas.

Figura 42 – Imagem após o ensaio de toxicidade com sementes de alface.



FONTE: do acervo do autor (2021).

Tabela 19 – Teste de fitotoxicidade em sementes de alface. Letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey entre as médias aplicadas.

Tratamento	GR	CRR	CRC	IG	Classificação de fitotoxicidade ^a
Controle	100 ^a	100,0 ^a	100,0 ^a	-	-
1	95 ^a	117,2 ^a	130,9 ^a	111,34	Potencializa a germinação
2	95 ^a	53,25 ^{a,b}	85,73 ^a	50,59	Fitotóxico
3	95 ^a	116,4 ^a	110,6 ^a	110,58	Potencializa a germinação
4	89 ^a	65,24 ^{a,b}	83,02 ^a	58,06	Fitotóxico
5	89 ^a	67,51 ^{a,b}	82,75 ^a	60,08	Moderadamente fitotóxico
6	89 ^a	67,44 ^{a,b}	92,43 ^a	60,02	Moderadamente fitotóxico
7	80 ^a	98,07 ^a	85,47 ^a	78,46	Moderadamente fitotóxico
8	0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0	Muito fitotóxico
9	0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0	Muito fitotóxico
10	0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0	Muito fitotóxico
11	0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0	Muito fitotóxico

^a baseado em Belo (2011).

FONTE: elaborado pelo autor (2021).

Na GR, as médias não obtiveram diferenças significativas entre os tratamentos de 1 até 7, somente quando a concentração de 2,4-DCP aumenta é possível observar diferenças entre as médias.

Quanto ao comprimento relativo da raiz é possível notar que em pequenas quantidades ($150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) o IL serviu como nutriente para a planta (tratamento 1 e 3), deixando as médias maiores que o controle (117,2% e 116,4%). Contudo, quando a concentração de líquido iônico aumenta no meio ocorre uma inibição no crescimento das raízes, mesmo assim, quando

comparado com o valor correspondente das cápsulas com imobilização, as médias são significativas junto ao controle. As médias das soluções com cápsula pura foram igualmente significativas tratamento zero. Em relação ao crescimento do talo as médias não tiveram diferenças significativas, contudo, nota-se a redução do tamanho das raízes quando o IL está livre.

O CRR obteve índice de Tukey comparável com o controle no tratamento 7, dentre as amostras com concentração de 2,4-DCP, com aproximadamente $6,43 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, nos demais não tiveram crescimento. As médias do tratamento 2, 4, 5 e 6 ficaram comparáveis as médias com índice zero (8, 9, 10 e 11), estatisticamente.

O CRC comportou-se parecido com o CRR, as médias dos tratamentos de 1 a 7 ficaram comparáveis com o controle. Contudo, houve uma melhora no índice no tratamento 2, 4, 5 e 6. Em concentração acima de $6,43 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de 2,4-DCP não ocorreu germinação ou crescimento.

O índice de germinação (IG) leva em consideração os índices GR e CRR, os tratamentos 1 e 3 resultaram em “potencializa a germinação”, que possuem $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de líquido iônico, livre e imobilizado. A cápsula pura (amostra 5 e 6) tiveram índice “moderadamente fitotóxico”, mesmo sendo um material biocompatível (PENA; GUMI, 2013), isso pode ocorrer por conter DMFA (reagente utilizado para formação da cápsula porosa). A amostra com menor quantidade de 2,4-DCP foi, também, considerada “moderadamente fitotóxico”, as demais com esse composto classificaram-se como “muito fitotóxico). As amostras 2 e 4 (que possuem uma quantidade maior de IL) foram consideradas como “fitotóxicas”. Ainda, quando em menor quantidade, o IL (tratamento 1 e 3) melhora o índice de germinação.

4.5.2 Ensaio usando *Allium cepa*

Utilizou-se bulbos de cebola *Allium cepa* para analisar o crescimento relativo das raízes nos diferentes tratamentos (ver Tabela 8), Tabela 20, as letras que acompanham os valores das médias são relativas ao teste de Tukey aplicado, letras diferentes indicam diferenças significativas e iguais indicam semelhanças entre essas. A Figura 43 ilustra diferentes tratamentos no término de 5 dias do experimento.

Com base dos dados da tabela, somente o tratamento 5 (contendo somente cápsulas de PSF) pode ser comparado ao controle, com crescimento de 83,12 %. Quando o IL está livre (1 e 2) obtém-se os índices CRR de 16,08 e 16,09%, essas médias são comparáveis

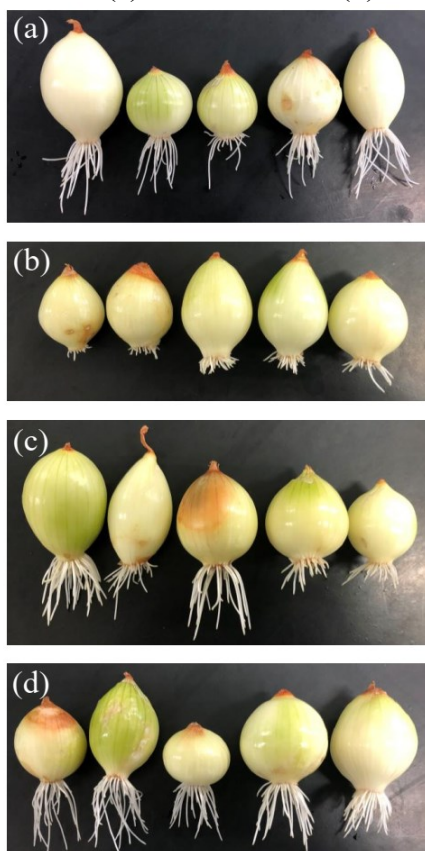
estatisticamente com as médias contendo 2,4-DCP no tratamento, sendo considerado tóxico mesmo em baixa quantidade. Contudo, quando é realizado a imobilização (3 e 4) os valores das médias aumentam, 50,41 e 30,55%. Deste modo, quando imobilizado, o IL tem menor índice de fitotoxicidade. A cápsula livre (tratamento 5) obteve valor de 83,12%, sendo comparável com o controle. Para as amostras que contém concentração de 2,4-DCP obtiveram médias de 13,25 a 0%, mostram a interação fitotóxica que este componente possui.

Tabela 20 – Teste de toxicidade com bulbos de cebola. Letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey entre as médias aplicadas.

Tratamento	CRR
Controle	100,0 ^a
1	16,07 ^b
2	16,09 ^b
3	50,41 ^c
4	30,55 ^{b,c}
5	83,12 ^{d,a}
6	62,45 ^{c,d}
7	55,76 ^{c,d}
8	13,25 ^b
9	4,69 ^b
10	0,0 ^b
11	0,0 ^b

FONTE: elaborada pelo autor (2021).

Figura 43 – Comparativo do crescimento das raízes de cebola, (a) controle (água deionizada), (b) tratamento 1, (c) tratamento 3 e (d) tratamento 5.



FONTE: acervo do autor (2021).

Com os ensaios de toxicidade é possível evidenciar o aumento da germinação de sementes na presença de IL (em concentração de $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e que quando imobilizado em cápsulas de PSF, o $[\text{P}_{66614}][\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}]$ tem significativa redução na fitotoxicidade frente aos ensaios com cebolas.

Na literatura são poucos os trabalhos que relatam estudos de toxicidade de IL, inclusive, do $[\text{P}_{66614}][\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}]$ não é apresentado nada até o presente momento. Contudo, Ventura e colaboradores (2012) realizaram ensaios com a bactéria marinha luminescente *Vibrio fischeri* para três famílias de IL de forma livre: guanídeo, fosfônio e imidazólio; ao fim do estudo verificaram que esses cátions são de moderado a ligeiramente tóxicos.

El-Harbawi (2013), realizou ensaios com peixe (*Poecillia reticulata*) para estimar a toxicidade de dois ILs de fosfônio (cloreto de butiltrifenilfosfônio e brometo de hexiltrifenilfosfônio), para o primeiro, observou que na concentração de $1,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ não ocorre mortalidade dos peixes e com $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ teve 80%; para o segundo, com $1,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ teve 10% e com $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ teve 80%, concluindo que esses IL possuem toxicidade significativa.

Em uma revisão da literatura, Bubalo e colaboradores (2017), afirmam que, embora os ILs sejam considerados substitutos verdes para solventes orgânicos prejudiciais, vários estudos indicam que esse grupo de solventes, dependendo de sua estrutura química, pode ser tão ou até mais tóxico que os solventes orgânicos. Estudos toxicológicos sobre o mecanismo de toxicidade dos ILs demonstraram que os ILs convencionais causam desintegração da membrana celular e danos ao DNA. Em células de mamíferos, o dano é tão forte que causou a morte celular por necrose. Por fim, reforçam que a busca pelas estruturas de ILs com menor toxicidade, bem como a criação de um banco de dados de estruturas químicas de ILs ecologicamente corretos com base em sua toxicidade, é necessário obter orientações e definir legislação antes da produção e uso desses em escala industrial.

Oulego e outros (2018), realizaram estudo com a bactéria *Vibrio fischeri* com 12 IL diferentes, das famílias do fosfônio, imidazólio e amônio. Sete fosfônio diferentes foram analisados, desses, quatro foram considerados prejudiciais e três tóxicos.

Contudo, estudos de toxicidade devem ser realizados para melhorar o entendimento de cada cátion e ânion envolvido, para posteriormente serem aplicados no tratamento, pois pouco ainda se sabe sobre esses compostos.

5 CONCLUSÕES

Desta forma, é visto que a imobilização de IL trihexiltetradecilfosfônio em PSF tem potencial utilidade para remoção de alguns compostos fenólicos, incluindo o 2,4-DCP, em soluções aquosas, viabilizando a remoção desses poluentes em maiores escalas utilizando IL.

Os estudos de caracterização realizados por MEV, análise de superfície BET, FT-IR e TGA indicaram que IL à base de fosfônio foi imobilizado na cápsula de polissulfona, a eficiência desse processo foi determinada em 67,91% da massa do líquido iônico na cápsula.

O planejamento fatorial evidenciou os fatores de maior relevância na imobilização (sendo a massa de IL) e na adsorção (o pH do meio).

Os experimentos em batelada mostraram que a melhor remoção de 2,4-DCP foi alcançada entre pH 3 e 9. No entanto, a temperatura e a concentração de NaCl não tiveram influência significativa na adsorção; esta versatilidade dos parâmetros mencionados contribui para o uso industrial das cápsulas obtidas.

Um comportamento cinético de dois estágios foi confirmado conforme a capacidade de adsorção do modelo de pseudossegunda ordem. O modelo de Weber-Morris evidenciou o mecanismo de difusão intrapartícula como o limitador do processo de adsorção.

A isoterma de adsorção que mais se adequou aos dados experimentais foi a de Redlich-Peterson, com valor de β próximo a 1,0, aproximando-o ao modelo de Langmuir.

O processo em fluxo contínuo, em leito fixo, aumentou o rendimento das cápsulas frente a adsorção do componente 2,4-DCP.

O estudo de toxicidade revela que quando em imobilização o IL possui menor índice de fitotoxicidade e que o 2,4-DCP possui alta toxicidade.

5.1 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Nesta seção serão levantados itens para estudos futuros que foram ressaltados no decorrer deste trabalho, realizar:

- imobilização do IL a base de fosfônio em quantidade menores, realizando um estudo de solubilidade do mesmo para acompanhar o desprendimento das cápsulas;
- mais análises de caracterização para validar os dados obtidos;
- análise de composição química na microscopia eletrônica (MEV-FEG), para mensurar a quantidade de fósforo, verificando a massa de IL presente na amostra;

- experimentos utilizando o agrotóxico 2,4-D, para verificar a tratabilidade frente a este componente;
- estudo sobre o efeito de concentração salina utilizando em uma faixa mais alta, acima de $5000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
- outras soluções para verificar a toxicidade, variando mais a quantidade de IL, cápsula e contaminante;
- experimento de fluxo contínuo com vazões menores para melhorar o tempo de contato e assim aumentando a eficiência do processo;
- estudo para determinar parâmetros termodinâmicos;
- um levantamento econômico utilizando as cápsulas mencionadas no trabalho e os métodos tradicionais utilizado para remoção de compostos fenólicos.

REFERÊNCIAS

AKHTAR, M. et al. Sorption potential of rice husk for the removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic investigations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, n. 1, p. 44–52, 2006.

ALPHA. **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**. 20. ed. Washington: American Public Health Association, 1998.

ANASTAS, P. T.; WASSERSCHIED, P.; STARK, A. **Green Solvents: Ionic Liquids**. Germany: Wiley-VCH, 2013. v. 6

ARAFAT, H. A.; FRANZ, M.; PINTO, N. G. Effect of Salt on the Mechanism of Adsorption of Aromatics on Activated Carbon †. **Langmuir**, v. 15, n. 18, p. 5997–6003, ago. 1999.

ARCHANA, V.; BEGUM, K. M. M. S.; ANANTHARAMAN, N. Studies on removal of phenol using ionic liquid immobilized polymeric micro-capsules. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 3, p. 371–382, 2016.

BAI, S. R.; ABRAHAM, T. E. Continuous Adsorption and Recovery of Cr(VI) in Different Types of Reactors. **Biotechnology Progress**, v. 21, n. 6, p. 1692–1699, 2 dez. 2005.

BAKER, R. W. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Membrane Technology**. New York: John Wiley & Sons, 2002. v. 12

BALASUBRAMANIAN, A.; VENKATESAN, S.; NADU, T. Optimization of Removal of Phenol from Aqueous Solution by Ionic Liquid-Based Emulsion Liquid Membrane Using Response Surface Methodology. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 42, n. 1, p. 64–70, 2014.

BEKIARIS, G. et al. Using FTIR-photoacoustic spectroscopy for phosphorus speciation analysis of biochars. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 168, p. 29–36, 2016.

BELO, S. R. S. **Avaliação de fitotoxicidade através de *Lepidium sativum* no âmbito de processos de compostagem Dissertação**. [s.l.] Universidade de Coimbra, 2011.

BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A. K. Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenol from water utilizing *Punica granatum* peel waste and stabilization with cement. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 1111–1117, 2009.

BLANCO, S. F. M. M. **Remoção de Fenol em Solução Aquosa com Carvão Mineral**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Cham: Springer International Publishing, 2017.

BOYD, E. M.; KILLHAM, K.; MEHARG, A. A. Toxicity of mono-, di- and tri-chlorophenols to lux marked terrestrial bacteria, *Burkholderia* species Rasc c2 and

Pseudomonas fluorescens. **Chemosphere**, v. 43, n. 2, p. 157–166, abr. 2001.

BRASIL. Projeto de lei nº560 de fevereiro de 2019. **Proibir a produção, importação, comercialização e uso de herbicidas à base de princípio ativo 2,4-D, ou ácido diclorofenoxiacético, em todo o território nacional**, p. 4, 2019.

BRUNAUER, S. et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723–1732, jul. 1940.

BUBALO, M. C. et al. Toxicity mechanisms of ionic liquids. **Archives of Industrial Hygiene and Toxicology**, v. 68, n. 3, p. 171–179, 26 set. 2017.

CAMPOS, S. X. DE; VIEIRA, E. M. Estudo da degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por meio da radiação gama do cobalto-60 em solução aquosa contendo ácido húmico. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 529–532, jul. 2002.

CHEN, D. X. et al. Polysulfone Microcapsules Containing Ionic Liquid. **Advanced Materials Research**, v. 554–556, p. 273–276, jul. 2012.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

CORREA, M. L. et al. Removal of 2,4-dichlorophenol in a micro-packed bed adsorber by activated carbon from *Coffea arabica* fruit endocarp. **International Journal of Environmental Technology and Management**, v. 22, n. 2–3, p. 138–154, 2019.

CUNHA, F. S.; AGUIAR, A. P. Methods for the Removal of Phenolic Derivatives from Aqueous Effluents. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 4, p. 844–865, 2014.

DAASCH, L.; SMITH, D. Infrared Spectra of Phosphorus Compounds. **Analytical Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 853–868, 15 jun. 1951.

DAMJANOVIĆ, L. et al. The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 477–484, dez. 2010.

DE LOS RÍOS, A. P.; FERNÁNDEZ, F. J. H. **Ionic Liquids in Separation Technology**. Amsterdam: Elsevier, 2014.

EL-HARBAWI. Toxicity assessment of phosphonium based ionic liquids towards female guppy fish. **American Journal of Environmental Sciences**, v. 9, n. 6, p. 511–517, 1 jun. 2013.

ELY, C. et al. Enhanced removal of phenol from biorefinery wastewater treatment using enzymatic and Fenton process. **Environmental Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–7, 16 jan. 2020.

ENVIRONMENTAL INQUIRY; CORNELL UNIVERSITY; PENN STATE UNIVERSITY. **Collecting and Interpreting Lettuce Seed Bioassay Data**. Disponível em: <<http://ei.cornell.edu/toxicology/bioassays/lettuce/data.html>>. Acesso em: 20 jan. 2021.

ESTEVINHO, B. N. et al. Removal of 2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol from

waters by sorption using coal fly ash from a Portuguese thermal power plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1–2, p. 535–540, maio 2007.

FAN, J. et al. Solvent extraction of selected endocrine-disrupting phenols using ionic liquids. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 3, p. 324–331, 2008.

FERNANDES, M. et al. Obtaining soybean peroxidase from soybean hulls and its application for detoxification of 2,4-dichlorophenol contaminated water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103786, jun. 2020.

FERREIRA, A. S. et al. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption: Evaluating the performance of adsorbent in softening water for irrigation and animal consumption. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 6, p. 1752–1766, 2019.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, n. 1, p. 79–84, 13 fev. 2009.

FISKESJÖ, G. The Allium test as a standard in environmental monitoring. **Hereditas**, v. 102, n. 1, p. 99–112, 14 fev. 1985.

FLIEGER, J.; GRUSHKA, E. B.; A, C.-Ž. Ionic Liquids as Solvents in Separation Processes. **Austin Journal of Analytical and Pharmaceutical Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 1009–1017, 2004.

FREIRE, M. G. et al. Solubility of Water in Tetradecyltriethylphosphonium-Based Ionic Liquids. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 10, p. 2378–2382, 9 out. 2008.

GONG, X. C. et al. Separation of organic acids by newly developed polysulfone microcapsules containing triethylamine. **Separation and Purification Technology**, v. 48, n. 3, p. 235–243, 2006.

GONG, X.; LU, Y.; LUO, G. Caprolactam recovery by a column packed with polysulfone microcapsules containing 1-octanol. **Separation and Purification Technology**, v. 69, n. 1, p. 71–77, set. 2009.

GONZÁLEZ-MUÑOZ, M. . et al. Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contactors. **Journal of Membrane Science**, v. 213, n. 1–2, p. 181–193, mar. 2003.

HAN, D.; ROW, K. H. Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology. **Molecules**, v. 15, n. 4, p. 2405–2426, 5 abr. 2010.

HAQ, I. et al. Evaluation of the Phytotoxic and Genotoxic Potential of Pulp and Paper Mill Effluent Using *Vigna radiata* and *Allium cepa*. 2016.

HAQ, I.; RAJ, A.; MARKANDEYA. Biodegradation of Azure-B dye by *Serratia liquefaciens* and its validation by phytotoxicity, genotoxicity and cytotoxicity studies. **Chemosphere**, v. 196, p. 58–68, 2018.

IBAMA. **Relatório de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: <<http://ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em:

28 nov. 2020.

ITODO, A.; ITODO, H.; GAFAR, M. Estimation of Specific Surface Area using Langmuir Isotherm Method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 14, n. 4, p. 1–5, 2011.

KADOKAWA, J. **Ionic Liquids - New Aspects for the Future**. Rijeka, Croatia: InTech, 2013.

KALDERIS, D. et al. Adsorption of 2,4-dichlorophenol on paper sludge/wheat husk biochar: Process optimization and comparison with biochars prepared from wood chips, sewage sludge and hog fuel/demolition waste. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2222–2231, jun. 2017.

KAZAK, O. et al. Preparation of new polysulfone capsules containing Cyanex 272 and their properties for Co(II) removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1654–1661, set. 2015.

KAZAK, O. et al. Preparation and characterization of novel polysulfone-red mud composite capsules for the removal of fluoride from aqueous solutions. **RSC Advances**, v. 6, n. 89, p. 86673–86681, 2016.

KEATING, M. Y.; GAO, F.; RAMSEY, J. B. TGA-MS study of the decomposition of phosphorus-containing ionic liquids trihexyl(tetradecyl)phosphonium decanoate and trihexyltetradecylphosphonium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl] amide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 1, p. 207–211, 1 out. 2011.

KHEIRIEH, S.; ASGHARI, M.; AFSARI, M. Application and modification of polysulfone membranes. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 34, n. 5, p. 657–693, 28 ago. 2018.

KOGELNIG, D. et al. Transport and separation of iron(III) from nickel(II) with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride. **Separation and Purification Technology**, v. 72, n. 1, p. 56–60, 30 mar. 2010.

KUMARI, V. et al. Effect of tannery effluent toxicity on seed germination α -amylase activity and early seeding growth of Mung Bean (*Vigna Radiata*) seeds. **International Journal of Latest Research in Science and Technology**, v. 3, n. 4, p. 165–170, 2014.

KUŚMIEREK, K.; SZALA, M.; ŚWIĄTKOWSKI, A. Adsorption of 2,4-dichlorophenol and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions on carbonaceous materials obtained by combustion synthesis. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 371–378, jun. 2016.

LEE, M.; WANG, S. Simulating the Sorptive Removal of Dissolved Copper by Biocarrier Beads. **Environmental Modeling & Assessment**, v. 22, n. 1, p. 53–64, 14 fev. 2017.

LI, Z. et al. Extraction of phenol from wastewater by γ -octanoylpyrrolidine. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1–3, p. 111–114, 18 out. 2004.

LIN, S.-H.; JUANG, R.-S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 3, p. 1336–1349, mar. 2009.

MA, J.-W. et al. Adsorption of 2,4-dichlorophenol from Aqueous Solution by a New Low-Cost Adsorbent – Activated Bamboo Charcoal. **Separation Science and Technology**, v. 45, n. 16, p. 2329–2336, 29 nov. 2010.

MA, X. et al. Preparation of novel polysulfone capsules containing zirconium phosphate and their properties for Pb²⁺ removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, n. 1–3, p. 296–303, 2011.

MA, Y.-X. et al. Preparation and characterization of polysulfone/graphite nanosheets composites capsules for the adsorption of phenol in aqueous solution. **Polymer Composites**, v. 34, n. 2, p. 204–213, fev. 2013.

MAHMOOD, T. et al. Comparison of Different Methods for the Point of Zero Charge Determination of NiO. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 17, p. 10017–10023, 7 set. 2011.

MAHUGO SANTANA, C. et al. Methodologies for the Extraction of Phenolic Compounds from Environmental Samples: New Approaches. **Molecules**, v. 14, n. 1, p. 298–320, 9 jan. 2009.

MATHEWS, C. S.; KAMBLE, S. P. Removal of Phenol from Organic System by Using Ionic Liquids. **Current Environmental Engineering**, v. 6, p. 126–133, 2019.

MCBAIN, A. D. K. et al. Bioremediation of soil contaminated with 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA): Essential laboratory studies. **South African Journal of Science**, v. 92, p. 426–430, 1996.

MCNULTY, J. et al. Phosphonium Salt Catalyzed Henry Nitroaldol Reactions. **Letters in Organic Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 137–139, 1 abr. 2004.

MEDIR, M. et al. Phenol recovery from water effluents with mixed solvents. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 30, n. 2, p. 157–159, abr. 1985.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem DataBase: 4-Nitrophenol**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/980>>. Acesso em: 15 set. 2020a.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem DataBase: o-Cresol**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/o-Cresol>>. Acesso em: 15 set. 2020b.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem DataBase: m-Cresol**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/342>>. Acesso em: 15 set. 2020c.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem**
DataBase: **3,5-Dimethylphenol.** Disponível em:
 <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7948>>. Acesso em: 15 set. 2020d.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem**
DataBase: **Phenol.** Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/996>>.
 Acesso em: 15 set. 2020e.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem**
Database: **2,3-Dimethylphenol.** Disponível em:
 <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10687>>. Acesso em: 15 set. 2020f.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem**
DataBase: **2,6-Dimethylphenol.** Disponível em:
 <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2%2C6-DIMETHYLPHENOL>>. Acesso em:
 15 set. 2020g.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem**
Database: **2,3,5-Trimethylphenol.** Disponível em:
 <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/12769>>. Acesso em: 15 set. 2020h.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem**
Database: **2,4-Dichlorophenol.** Disponível em:
 <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_4-Dichlorophenol>. Acesso em: 13 maio.
 2020i.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem**
DataBase: **2,6-Dichlorophenol.** Disponível em:
 <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6899>>. Acesso em: 15 set. 2020j.

NG, Y. S.; JAYAKUMAR, N. S.; HASHIM, M. A. Behavior of hydrophobic ionic liquids as liquid membranes on phenol removal: Experimental study and optimization. **Desalination**, v. 278, n. 1–3, p. 250–258, 2011.

OULEGO, P. et al. Environmental properties of phosphonium, imidazolium and ammonium cation-based ionic liquids as potential lubricant additives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 272, p. 937–947, dez. 2018.

OZCAN, S. et al. Sorption of phenol from aqueous solution by novel magnetic polysulfone microcapsules containing Cyanex 923. **Reactive and Functional Polymers**, v. 72, n. 7, p. 451–457, jul. 2012.

OZOKWELU, D. et al. **Novel Catalytic and Separation Processes Based on Ionic Liquids**. Cambridge, MA: Elsevier, 2017.

PANISELLO, C.; GARCIA-VALLS, R. Preparation of Tuned Morphology Wall Polysulfone Microcapsules Containing Vanillin. **Procedia Engineering**, v. 44, p. 1305–1307, 2012.

PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied**

Water Science, v. 9, n. 3, p. 45, 16 abr. 2019.

PEÑA, B. et al. Preparation and characterization of polysulfone microcapsules for perfume release. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 394–403, 2012.

PENA, B.; GUMI, T. State of the Art of Polysulfone Microcapsules. **Current Organic Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 22–29, 2013.

PENG, J. et al. Direct determination of chlorophenols in environmental water samples by hollow fiber supported ionic liquid membrane extraction coupled with high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1139, p. 165–170, 2007.

PERRONE, M. G. et al. Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes. **Atmospheric Environment**, v. 82, n. 2014, p. 391–400, 2014.

PILLI, S. R.; BANERJEE, T.; MOHANTY, K. Performance of different ionic liquids to remove phenol from aqueous solutions using supported liquid membrane. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, n. 11, p. 3062–3072, 12 jun. 2015.

POLYMERDATABASE. **Polymer Properties Database: Poly(ether)sulfones**. Disponível em: <https://polymerdatabase.com/polymer_classes/Polysulfone_type.html>. Acesso em: 20 jun. 2019.

PRATIWI, A. I.; MATSUMOTO, M. Separation of Organic Acids Through Liquid Membranes Containing Ionic Liquids. In: **Ionic Liquids in Separation Technology**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 189–206.

RODRIGUES, G. D.; SILVA, L. H. M. DA; SILVA, M. DO C. H. DA. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1370–1378, 2010.

SALDIVAR-GUERRA, E.; VIVALDO-LIMA, E. **Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing**. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2013.

SEADER, D.; HENLEY, E. J. **Separation process principles**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc. All, 2006.

SERBENT, M. P. et al. Biological agents for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide degradation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 103, n. 13, p. 5065–5078, 1 jul. 2019.

SILVA NETO, H. A. DA et al. Adsorção em coluna de leito fixo aplicada para a pré-concentração de cádmio em amostras de água. **Scientia Plena**, v. 14, n. 6, p. 1–10, 23 jul. 2018.

SILVERSTEIN, R. et al. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos, 2007.

SIMSEK, E. B. et al. Microporous carbon fibers prepared from cellulose as efficient sorbents for removal of chlorinated phenols. **Research on Chemical Intermediates**, v. 43, n. 1, p. 503–522, 2017.

SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; HOLLER, F. J. **Instrumental Analysis Principles**. 7th. ed. Boston: Cengage Learning, 2017.

SKORONSKI, E. et al. Immobilization of laccase (*aspergillus* sp.) on chitosan and its application in the bioconversion of phenols in packed bed reactors. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 215–220, 2014.

SKORONSKI, E. et al. Immobilization of laccase from *Aspergillus oryzae* on graphene nanosheets. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 99, p. 121–127, jun. 2017.

SKORONSKI, E. et al. Use of phosphonium ionic liquids for highly efficient extraction of phenolic compounds from water. **Separation and Purification Technology**, v. 248, n. May, p. 117069, 2020.

SPEIGHT, J. G. **Reaction Mechanisms in Environmental Engineering**. Laramie, USA: Butterworth-Heinemann, 2018.

TEH, C. M.; MOHAMED, A. R. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 1648–1660, fev. 2011.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology & Design**. [s.l.] Elsevier Science & Technology Books, 1998.

TIEN, C. **Adsorption Calculations and Modeling**. Newton, MA: Butterworth-Heinemann, 1994.

TIEN, C. **Introduction to Adsorption: basics, analysis, and applications**. Oxford: Elsevier, 2019.

TORRAS, C.; PITOL-FILHO, L.; GARCIA-VALLS, R. Two methods for morphological characterization of internal microcapsule structures. **Journal of Membrane Science**, v. 305, n. 1–2, p. 1–4, nov. 2007.

TZIOTZIOS, G. et al. Biological phenol removal using suspended growth and packed bed reactors. **Biochemical Engineering Journal**, v. 26, n. 1, p. 65–71, nov. 2005.

UJILE, A. Adsorption. In: **Chemical Engineering Unit Operations, Synthesis and Basic Design Calculations**. Lagos, Nigeria: [s.n.]. p. 113–135.

VAN DEN BERG, C. et al. Preparation and analysis of high capacity polysulfone capsules. **Reactive and Functional Polymers**, v. 69, n. 10, p. 766–770, out. 2009.

VENTURA, S. P. M. et al. Toxicity assessment of various ionic liquid families towards *Vibrio fischeri* marine bacteria. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, n. 1, p. 162–168, fev. 2012.

VIDAL, S. T. M. et al. Studies on the Use of Ionic Liquids as Potential Extractants of Phenolic Compounds and Metal Ions Potential Extractants of Phenolic. **Separation Science**

and Technology, v. 39, n. 9, p. 2155–2169, 2004.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. Polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*: A biosorbent for Reactive black 5 from aqueous solution in an up-flow packed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 1, p. 44–49, 1 dez. 2008.

VISSER, A. E.; BRIDGES, N. J.; ROGERS, R. D. **Ionic Liquids: Science and Applications**. Washington, DC: American Chemical Society, 2012.

WANG, H. et al. Adsorption thermodynamics and kinetic investigation of aromatic amphoteric compounds onto different polymeric adsorbents. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 11, p. 1298–1304, jan. 2007a.

WANG, J. P. et al. Removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by static-air-activated carbon fibers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, n. 1, p. 80–85, 2007b.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: fundamentals, processes, and modeling**. Dresden: De Gruyter, 2012.

WU, G. et al. Adsorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by activated carbon derived from moso bamboo processing waste. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 22–24, p. 4603–4612, 1 jun. 2013.

WU, J.; RUDY, K.; SPARK, J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. **Advances in Environmental Research**, v. 4, n. 4, p. 339–346, nov. 2000.

WU, J.; YU, H.-Q. Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by immobilized *Phanerochaete chrysosporium* biomass in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 138, n. 1–3, p. 128–135, maio 2008.

YAN, H. et al. Efficient removal of chlorophenols from water with a magnetic reduced graphene oxide composite. **Science China Chemistry**, v. 59, n. 3, p. 350–359, 2016.

YIN, J. et al. Adsorption of phenols by magnetic polysulfone microcapsules containing tributyl phosphate. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2–3, p. 466–474, 1 mar. 2009.

YUAN, H. et al. Preparation of carbon nanotubes/porous polyimide composites for effective adsorption of 2,4-dichlorophenol. **RSC Advances**, v. 6, n. 98, p. 95825–95835, 2016.

ZARETSKII, M. I.; RUSAK, V. V.; CHARTOV, E. M. Using water and organic solvents in extraction processes: A review. **Coke and Chemistry**, v. 52, n. 2, p. 83–86, 23 fev. 2009.

ZHOU, T. et al. An Overview of Mutual Solubility of Ionic Liquids and Water Predicted by COSMO-RS. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 17, p. 6256–6264, 2 maio 2012.

ZHU, G. et al. An ionic liquid functionalized polymer for simultaneous removal of four phenolic pollutants in real environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 373, n. March, p. 347–358, 2019.

