

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS – CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

JÚLIA NERCOLINI GÖDE

**IMOBILIZAÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICO À BASE DE FOSFÔNIO EM CÁPSULAS
DE ALGINATO DE SÓDIO E SUA APLICAÇÃO NA EXTRAÇÃO DE 2,4-
DICLOROFENOL EM MEIO AQUOSO**

LAGES

2021

JÚLIA NERCOLINI GÖDE

**IMOBILIZAÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICO À BASE DE FOSFÔNIO EM CÁPSULAS
DE ALGINATO DE SÓDIO E SUA APLICAÇÃO NA EXTRAÇÃO DE 2,4-
DICLOROFENOL EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciências Ambientais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais do Centro de Ciências Agroveterinárias – CAV, da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

Orientador: Prof. Dr. Everton Skoronski

Coorientadora: Profa. Dra. Viviane Trevisan

**LAGES
2021**

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CAV/UEDESC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Göde, Júlia

Imobilização de Líquido Iônico à base de fosfônio em cápsulas de alginato de sódio e sua aplicação na extração de 2,4-diclorofenol em meio aquoso / Júlia Göde. -- 2021.

92 p.

Orientador: Everton Skoronski

Coorientadora: Viviane Trevisan

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Lages, 2021.

1. Fenol. 2. Adsorção. 3. Impregnação. 4. Tratamento de água. 5. Toxicidade. I. Skoronski, Everton. II. Trevisan, Viviane. III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. IV. Título.

JÚLIA NERCOLINI GÖDE

**IMOBILIZAÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICO À BASE DE FOSFÔNIO EM CÁPSULAS
DE ALGINATO DE SÓDIO E SUA APLICAÇÃO NA EXTRAÇÃO DE 2,4-
DICLOROFENOL EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciências Ambientais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais do Centro de Ciências Agroveterinárias – CAV, da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.
Orientador: Prof. Dr. Everton Skoronski
Coorientadora: Profa. Dra. Viviane Trevisan

BANCA EXAMINADORA

Orientador

Professor Dr. Everton Skoronski

Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC

Membros:

Professor Dr. Marcos Gomes Ghislandi

Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE

Professora Dra. Maria Pilar Serbent

Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC

Lages, 08 de outubro de 2021.

AGRADECIMENTOS

Sou grata primordialmente a Deus, pois é devido Sua força e bondade que dispus de saúde, disposição, orientação e bens suficientes para finalizar esta importante etapa de minha vida profissional.

Sou grata aos meus familiares, especialmente meus pais, Joachim e Luciane, e minha irmã, Joana, que garantiram amor incondicional, suporte e compreensão durante esta etapa, e sempre tiveram a sensibilidade de tratar o meu trabalho de mestrado com muito valor. É com orgulho que faço parte desta família.

Sou grata a Universidade do Estado de Santa Catarina por me proporcionar uma especialização de qualidade, e a todo o corpo docente, pelos ensinamentos transmitidos de forma tão valiosa, em especial ao meu orientador, professor Dr. Everton Skoronski, que é para mim um guia, exemplo de profissional eminente e ser humano altruísta e alguém que levo como inspiração e com admiração. Sou grata também a minha coorientadora, professora Dra. Viviane Trevisan, por todo o apoio e ensinamentos durante esta caminhada.

Sou grata pela infraestrutura do Centro Multiusuário do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina (CMU/CCT/UDESC), à FAPESC (termo de outorga 2019TR598) e ao Consórcio Intermunicipal Serra Catarinense, pelo auxílio e fundos disponibilizados. Agradeço também a professora Dra. Carla Ivone Ganz Vogel pelo apoio nos ensaios de citotoxicidade.

Sou grata aos colegas e amigos que fiz no Laboratório de Tratamento de Água e Resíduos, pois seus conselhos foram essenciais nos dias de insegurança e a felicidade compartilhada nos momentos em que nossos ensaios eram bem sucedidos foram gratificantes. Em especial agradeço às minhas colegas de mestrado, Mariana, Taciana e Thaís por todo o suporte. Vocês se tornaram grandes amigas e foi uma honra trabalhar ao lado de vocês. Sou grata também ao meu noivo e grande amigo, Kayke, por todo o amor, cuidado e apoio que sempre me proporcionou. Você foi e é essencial em cada parte da minha vida.

Por fim, agradeço à banca examinadora pela disponibilidade em avaliar meu trabalho e contribuir grandemente para seu aperfeiçoamento.

RESUMO

Líquidos Iônicos (ILs) são aplicados em processos de extração de diversos tipos de contaminantes presentes no meio aquoso devido suas vantagens perante os solventes tradicionais. Neste trabalho, um IL à base de fosfônio (decanoato de triexil(tetradecil)fosfônio) foi imobilizado por impregnação em cápsulas de alginato de sódio e aplicado na adsorção de 1000mg L^{-1} de 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) da água. As cápsulas foram caracterizadas e o efeito de fatores como pH, temperatura, tempo de contato, concentração inicial e concentração salina sobre a capacidade de extração foram avaliados. O comportamento das cápsulas com IL impregnado foi também estudado em um processo de adsorção em fluxo contínuo, bem como a capacidade acumulada de carregamento, por meio da exposição das cápsulas em vários ciclos de extração. Por fim, determinou-se a fito e citotoxicidade das soluções resultantes do processo de tratamento com o IL encapsulado. As cápsulas de alginato de sódio apresentaram 9,5% de IL por grama (em base seca) em sua composição, diâmetro úmido de 1,91mm e umidade de 92,89%. A capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente no perfil de isoterma foi de 217,81mg de 2,4-DCP por grama de cápsulas secas. O modelo de adsorção de *Redlich-Peterson* foi o que melhor se adequou aos dados experimentais e indicou que há um baixo grau de heterogeneidade na superfície de adsorção. A adsorção foi prejudicada em ambientes alcalinos e fortemente ácidos e favorecida em pHs entre 6 e 7, bem como em temperaturas próximas a 15°C . O modelo cinético que melhor se adequou aos dados foi o de pseudo-segunda ordem, e o equilíbrio cinético foi atingido com um tempo de contato próximo aos 50 minutos. A capacidade acumulada de carregamento resultou em $253,07\text{mg g}^{-1}$ com 9 ciclos. O modelo de *Thomas* para a operação em fluxo contínuo indicou uma capacidade de adsorção de equilíbrio de $211,57\text{mg g}^{-1}$. Concentrações de 2,4-DCP a partir de $4,0\text{mg L}^{-1}$ e $3,8\text{mg L}^{-1}$ se mostraram fitotóxicas e citotóxicas para sementes de alface e bulbos de cebola, respectivamente, e as cápsulas com o líquido iônico utilizado não mostraram ser tóxicas para as espécies testadas. O decanoato de triexil(tetradecil)fosfônio pôde ser impregnado em cápsulas de alginato de sódio e apresentou resultados satisfatórios na extração de 2,4-DCP da água.

Palavras-chave: Fenol; Adsorção; Impregnação; Tratamento de água; Toxicidade.

ABSTRACT

Ionic Liquids (ILs) are applied in the extraction processes of many contaminants from water due to their advantages over traditional solvents. In this work, a phosphonium-based IL (trihexyl(tetradecyl)phosphonium decanoate) was immobilized by impregnation in sodium alginate capsules and applied in the adsorption of 2,4-dichlorophenol 1000mg L^{-1} (2,4-DCP) from water. The capsules were characterized, and the effect of factors such as pH, temperature, contact time, initial concentration and saline concentration on the extraction performance were evaluated. The behavior of capsules with IL impregnated was also evaluated in a continuous flow adsorption process. Additionally, cumulative extraction capacity was studied by applying the capsules to new extraction cycles. Finally, the phyto and cytotoxicity of the solutions resulting from the treatment process with the encapsulated IL was determined. The sodium alginate capsules had 9.5% IL per gram (dry bases) in their composition, 1.91mm wet diameter and 92.89% moisture. The maximum adsorption capacity obtained experimentally in the isotherm profile was 217.81mg of 2,4-DCP per gram of capsules. The Redlich-Peterson adsorption model showed the best fitting to the experimental data and indicated a low degree of heterogeneity in the adsorption surface. Adsorption was evaluated in alkaline and strongly acidic environments and were favored at pHs between 6 and 7, as well as at temperatures close to 15°C . The kinetic model that best fit the data was pseudo-second order, and kinetic equilibrium was achieved with a contact time of 50 minutes. The cumulative extraction capacity resulted in 253.07mg g^{-1} with 9 cycles. Thomas' model for continuous flow indicated an equilibrium adsorption capacity of 211.57mg g^{-1} . 2,4-DCP concentrations from 4.0mg L^{-1} and 3.8mg L^{-1} proved to be phytotoxic and cytotoxic to lettuce seeds and onion bulbs, respectively, and the ionic liquid used was not toxic to the species tested. Trihexyl(tetradecyl)phosphonium decanoate could be impregnated into sodium alginate capsules and proved to be effective in extracting 2,4-DCP from water.

Keywords: Phenol; Adsorption; Impregnation; Water treatment; Toxicity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química do 2,4-DCP	22
Figura 2 - Aspecto do IL à base de fosfônio (CYPHOS-103)	25
Figura 3 - Estrutura química do IL à base de fosfônio (CYPHOS-103).....	25
Figura 4 - Componentes da etapa experimental do processo de fluxo contínuo.....	38
Figura 5 - Cápsulas com (a) e sem (b) IL impregnado em condição úmida.....	45
Figura 6 - MEV das cápsulas de alginato de sódio sem IL impregnado em escala 1:100µm..	46
Figura 7 - Ensaio do PI das cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado.....	47
Figura 8 - Ensaio FT-IR das cápsulas e do Líquido Iônico puro	50
Figura 9 - Ensaio TGA das cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado	51
Figura 10 - Ensaio TGA das cápsulas de alginato de sódio sem IL impregnado	52
Figura 11 - Gráfico da isoterma de adsorção com 2,4-DCP	53
Figura 12 - Modelos de isoterma de adsorção	55
Figura 13 - Gráfico da influência do pH do meio na extração de 2,4-DCP da água	56
Figura 14 - Gráfico da influência da temperatura na capacidade de extração de 2,4-DCP	58
Figura 15 - Gráfico da influência da concentração salina na extração de 2,4-DCP da água ...	60
Figura 16 - Gráfico do ensaio cinético da extração de 2,4-DCP da água	62
Figura 17 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	64
Figura 18 - Modelo cinético de Weber-Morris	65
Figura 19 - Gráfico do processo em leito fixo de tratamento de água com 2,4-DCP	68
Figura 20 - Modelo de <i>Thomas</i> para experimento de adsorção em leito fixo.....	70
Figura 21 - Número de sementes germinadas no ensaio com <i>L. sativa</i>	72
Figura 22 - Comprimento da raiz e do caule das sementes de <i>L. sativa</i> germinadas.....	72
Figura 23 - Fitotoxicidade com sementes de trigo	75
Figura 24 - Células em mitose do ensaio de citotoxicidade com <i>A. cepa</i>	76
Figura 25 - Citotoxicidade com <i>A. cepa</i>	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação qualitativa de fitotoxicidade adotada neste trabalho	41
Tabela 2 – Diâmetro e umidade das cápsulas de alginato de sódio com e sem IL impregnado	44
Tabela 3 - Determinação da massa de IL impregnado nas cápsulas	46
Tabela 4 - Análise de BET das cápsulas de alginato de sódio com e sem IL impregnado	48
Tabela 5 - Comparativo da capacidade máxima de adsorção com trabalhos similares	53
Tabela 6 - Comparativo do pH ideal encontrado neste trabalho com a literatura.....	57
Tabela 7 - Comparativo da temperatura ideal encontrada neste trabalho com a literatura.....	59
Tabela 8 - Influência da concentração inicial de 2,4-DCP na extração do mesmo da água	61
Tabela 9 - Comparativo do tempo de equilíbrio encontrado neste trabalho com a literatura..	63
Tabela 10 - Parâmetros das Etapas I e II do modelo Weber-Morris.....	65
Tabela 11 - Caracterização das amostras de água bruta e tratada do rio amostrado.....	66
Tabela 12 - Ciclos de adsorção de 2,4-DCP da água pelas cápsulas com IL.....	67
Tabela 13 - Parâmetros da adsorção em fluxo contínuo	69
Tabela 14 - Concentração de 2,4-DCP nos quartis do processo em fluxo contínuo.....	71
Tabela 15 - Índices fitotóxicos dos quartis provenientes do processo em fluxo contínuo.....	73
Tabela 16 - Número de sementes germinadas no ensaio com trigo.....	74
Tabela 17 - Índice Mitótico das células de <i>A. cepa</i>	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>A. cepa</i>	<i>Allium cepa</i>
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	<i>American Public Health Association</i> (Associação Americana de Saúde Pública)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CCT	Centro de Ciências Tecnológicas
CP	<i>Chlorophenol</i> (Clorofenol)
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
FT-IR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier)
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i> (Agência Internacional de Pesquisa em Câncer)
IL	<i>Ionic Liquid</i> (Líquido Iônico)
LABSATC	Laboratório da Sociedade de Assistência aos Trabalhadores do Carvão
<i>L. sativa</i>	<i>Lactuca sativa</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	Ministério da Saúde
OMS	Organização Mundial de Saúde
PI	Ponto Isoelétrico
PIL	<i>Phosphonium Ionic Liquid</i> (Líquido Iônico à base de Fosfônio)
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
USEPA	<i>United State Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

ZTM	Zona de Transferência de Massa
2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenóxiacético
2,4-DCP	<i>2,4-dichlorophenol</i> (2,4 diclorofenol)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	23
2.1	OBJETIVO GERAL	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3	MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1	MATERIAIS	25
3.2	PREPARO DAS CÁPSULAS	26
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS CÁPSULAS.....	26
3.3.1	Diâmetro e Umidade	26
3.3.2	Massa de líquido iônico impregnado	27
3.3.3	Ponto Isoelétrico	28
3.3.4	Análise estrutural	28
3.4	ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	29
3.4.1	Etapa experimental	29
3.4.2	Determinação da concentração de 2,4-DCP	29
3.4.3	Capacidade de adsorção e modelos de isoterma de adsorção	30
3.5	EFEITO DO pH DO MEIO	32
3.6	EFEITO DA TEMPERATURA DO MEIO.....	32
3.7	EFEITO DA PRESENÇA DE SAL NO MEIO.....	33
3.8	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CONTAMINANTE	33
3.9	ENSAIO CINÉTICO	33
3.9.1	Etapa experimental	33
3.9.2	Modelos cinéticos de adsorção	34
3.10	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE EXTRAÇÃO EM AMOSTRA REAL.....	36
3.11	CAPACIDADE DE CARREGAMENTO ACUMULADO	37
3.12	PROCESSO EM FLUXO CONTÍNUO	37
3.12.1	Etapa experimental	37
3.12.2	Caracterização e modelo de <i>Thomas</i> para adsorção em leito fixo	38
3.13	ENSAIOS TOXICOLÓGICOS	40
3.13.1	Fitotoxicidade	40
3.13.2	Citotoxicidade	42

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS CÁPSULAS	44
4.1.1	Análise Morfológica	44
4.1.2	Massa de líquido iônico impregnado	46
4.1.3	Ponto Isoelétrico	47
4.1.4	Análise de área superficial BET	48
4.1.5	FT-IR	48
4.1.6	Análise termogravimétrica (TGA)	50
4.2	ISOTERMA DE ADSORÇÃO	52
4.2.1	Etapa experimental	52
4.2.2	Modelos de isoterma de adsorção	54
4.3	EFEITO DO PH DO MEIO	55
4.4	EFEITO DA TEMPERATURA DO MEIO	58
4.5	EFEITO DA PRESENÇA DE SAL NO MEIO	59
4.6	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CONTAMINANTE	60
4.7	ENSAIO CINÉTICO	62
4.7.1	Etapa experimental	62
4.7.2	Modelos cinéticos de adsorção	63
4.8	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE EXTRAÇÃO EM AMOSTRA REAL	65
4.9	CAPACIDADE DE CARREGAMENTO ACUMULADO	66
4.10	PROCESSO EM FLUXO CONTÍNUO	68
4.10.1	Etapa experimental	68
4.10.2	Caracterização e modelo de <i>Thomas</i> para adsorção em leito fixo	68
4.11	ENSAIOS TOXICOLÓGICOS	71
4.11.1	Fitotoxicidade com sementes de <i>L. sativa</i>	71
4.11.2	Fitotoxicidade com sementes de trigo	74
4.11.3	Citotoxicidade	75
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
	REFERÊNCIAS	78
	APÊNDICE A - INFLUÊNCIA DO PH	90
	APÊNDICE B - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	90
	APÊNDICE C - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO SALINA	90

1 INTRODUÇÃO

Líquidos Iônicos (ILs) são sais orgânicos constituídos normalmente por cátions orgânicos, como íons imidazólio, amônio, piridínio, sulfônio e fosfônio, e ânions orgânicos ou inorgânicos, como halogenetos, cloretos, brometos, nitratos, tetrafluoroborato, trifluorometilsulfonato, alquilsulfatos e acetatos (SIDEK; MANAN; MOHAMAD, 2017; LAWAL et al., 2019). Geralmente líquidos em temperatura ambiente, os ILs apresentam alta estabilidade térmica (GAETANO et al., 2016), pressão de vapor desprezível (BAUMANN; DAUGULIS; JESSOP, 2005), baixa inflamabilidade, miscibilidade ajustável e capacidade de solubilizar uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos (SAS et al., 2018). Devido suas propriedades únicas de solvente, os ILs receberam grande atenção como substituintes dos solventes orgânicos tradicionais nos últimos anos, sendo considerados “solventes ecológicos” (SIDEK; MANAN; MOHAMAD, 2017), uma vez que reduzem a exposição a vapores perigosos e minimizam o desperdício de solventes (GOGOI; HAZARIKA, 2017). Devido à liberdade ilimitada de adaptar suas propriedades físico-químicas por meio de diferentes combinações entre ânions e cátions, os ILs podem ser facilmente ajustados para requisitos específicos, como para sua biodegradabilidade (LAWAL et al., 2019). Pesquisadores acreditam que seja possível preparar um trilhão de ILs distintos (LAWAL et al., 2019), e há registros de que são utilizados para a recuperação seletiva de poluentes desde sua primeira síntese, em 1914 (ISOSAARI; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2019).

A extração e separação de contaminantes de soluções aquosas por meio da aplicação de ILs (DENG et al., 2011) atualmente está voltada para poluentes como fármacos e hormônios (ÁLVAREZ et al., 2016; ALMEIDA et al., 2020), pesticidas (FAN et al., 2015; DIMITRIJEVI et al., 2017; HUANG et al., 2020), corantes (DIMITRIJEVI et al., 2019; MAKRYGIANNI et al., 2019), clorofenóis (LAKSHMI; BALASUBRAMANIAN; VENKATESAN, 2013; SULAIMAN et al., 2019), metais pesados (MAHMOUD et al., 2018), entre outros. Recentemente, pesquisas com ILs testaram também uma ampla variedade de materiais sólidos fabricados com o intuito de imobilizar e adsorver os poluentes, como é o caso de nanocompósitos (MAHMOUD et al., 2018; QIU et al., 2019), polímeros funcionalizados (ZHU et al., 2019), materiais lignocelulósicos (HALDER et al., 2019), sílica (HE et al., 2017; SHOJAEIPOOR et al., 2017), membranas (NG; JAYAKUMAR; HASHIM, 2011; NOSRATI; JAYAKUMAR; HASHIM, 2011) e nanopartículas magnéticas (ZHENG et al., 2014). Alguns estudos demonstraram que a participação dos ILs na fabricação de adsorventes pode, inclusive, melhorar a capacidade inicial de adsorção da substância alvo (HUANG et al., 2020).

ILs à base de imidazólio são os mais amplamente utilizados, no entanto, os cátions piridínio, amônio e fosfônio também possuem vasta aplicabilidade (BAUMANN; DAUGULIS; JESSOP, 2005). Os ILs à base de fosfônio (PILs) apresentam algumas vantagens perante os demais, como maior estabilidade térmica, cinética de formação de sal mais rápida e baixa solubilidade em água (ATEFI et al., 2009). PILs também são mais estáveis em condições fortemente básicas pois não possuem próton ácido (FRASER; MACFARLANE, 2009). Além disso, são geralmente menos densos que a água, conferindo-lhes benefícios potenciais para algumas aplicações específicas, como na decantação de camadas aquosas que contêm subprodutos de sal inorgânico (KHAZALPOUR et al., 2020). Desde que foram disponibilizados comercialmente, os sais de fosfônio podem ser facilmente convertidos em vários líquidos, os quais são largamente empregados industrialmente, principalmente em processos que operam em temperatura superior a 100°C. Atualmente é considerado um material promissor na extração de contaminantes em meios aquosos (FRASER; MACFARLANE, 2009; KHAZALPOUR et al., 2020). Algumas aplicações de PILs incluem a remoção de corantes das águas residuais de indústria têxtil (FERREIRA et al., 2014), adsorção de fenóis e clorofenóis (LAWAL et al., 2019), remoção de cor (ULLAH et al., 2016), extrações magnéticas (ISOSAARI; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2019), aditivos em retardadores de fogo (MEKSI; MOUSSA, 2017), catalização de reações seletivas (KHAZALPOUR et al., 2020), recuperação de metais de solução aquosa ácida (ARIAS et al., 2011; RZELEWSKA et al., 2017; ALAHMADI; ELSHAARAWY, 2019), aditivos lubrificante para óleo (GONZÁLEZ et al., 2019), imobilização em sílica para cromatografia de interação hidrofílica (MORAVCOVÁ et al., 2018) e dessulfuração extrativa de combustível líquido (RAFIEI et al., 2017).

Existe, no entanto, uma preocupação quanto aos impactos adversos que o IL pode causar no meio em que é empregado, posto que alguns são resistentes à fotodegradação e biodegradação, permanecendo relativamente estáveis e persistentes nos ambientes (KUDŁAK; OWCZAREK; NAMIEŚNIK, 2015). Alguns fatores influenciam o potencial tóxico do IL, como o comprimento da cadeia alquil, a família de cátions e a fração aniônica, além da morfologia do organismo-teste. Um estudo matemático baseado em modelos sobre a toxicidade de ILs para o crustáceo *Daphnia magna* indicou que os cátions contribuem significativamente à toxicidade total (12-48%). Em relação à influência causada pelos ânions, os mais lipofílicos desempenham um papel importante no acréscimo da toxicidade (AMDE; LIU; PANG, 2015). De acordo com Pham, Cho e Yun (2010), a introdução de grupos funcionais polares à cadeia alquil demonstraram reduzir a toxicidade dos ILs e aumentar a eficiência da sua biodegradação. Ante o exposto, ILs imobilizados em veículos sólidos se tornaram um relevante foco de estudo,

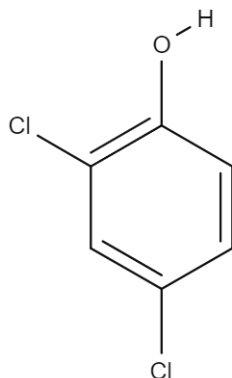
pois considera-se que são capazes de reduzir a poluição secundária que pode ocorrer em extrações líquido-líquido e manter o desempenho da adsorção do contaminante em meio aquoso (ZHU et al., 2019). Além disto, a imobilização de ILS em fases sólidas permite a preparação de materiais mais estáveis (HE et al., 2017; ALMEIDA et al., 2020) e economicamente viáveis (LAWAL et al., 2019), uma vez que o alto custo e a dificuldade de regeneração dos ILS dificultam sua aplicação livre em larga escala (CHENG et al., 2019).

Um IL à base de fosfônio imobilizado em matriz sólida será testado na extração de um contaminante da água, visto que os corpos hídricos têm recebido significativa atenção em todo o mundo devido as grandes quantidades de poluentes que atingem as águas superficiais por meio de diversas fontes. Dentre os contaminantes encontrados com frequência estão os clorofenóis (CPs), compostos orgânicos altamente perigosos pois resistem à mineralização por um longo período em condições naturais (DIAO et al., 2020a; YUAN et al., 2020). CPs são encontrados em águas superficiais, subterrâneas, sedimentos, solo, leite animal, organismos aquáticos, tecidos adiposos e urina, podendo se acumular em organismos por meio da cadeia alimentar (LIANG et al., 2011). A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomendam que a quantidade de CPs não exceda $0,5\mu\text{g L}^{-1}$ em água potável e $100\mu\text{g L}^{-1}$ em águas residuais industriais (WHO, 2017). Os principais contribuintes de CPs para o meio ambiente incluem efluentes de refinarias de carvão, petróleo e petroquímica, couro, plásticos, madeira, corantes e tintas, inseticidas e pesticidas, fármacos e indústrias têxteis e de papel (ZADA et al., 2021). Em água potável, os CPs estão presentes como resultado da cloração dos fenóis (WHO, 2017). Os CPs são altamente tóxicos, sua ingestão indireta pode resultar em náusea, vômito, paralisia, distúrbios gastro intestinais e parada cardíaca. Efeitos a longo prazo incluem problemas reprodutivos, baixa fertilidade e câncer (LAKSHMI; BALASUBRAMANIAN; VENKATESAN, 2013). Mesmo em baixas concentrações, os CPs representam uma ameaça aos ecossistemas e aos seres humanos (DIAO et al., 2020b).

O 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) é um dos compostos clorofenóis mais abundantes, sendo geralmente encontrado em locais agrícolas e em efluentes de papel e celulose (DIAO et al., 2020b). O 2,4-DCP foi listado como poluente prioritário pela USEPA devido suas características de persistência, onipresença e por ser considerado um potencial estrogênio ambiental (YUAN et al., 2020). Ademais, estudos demonstraram que a exposição ao 2,4-DCP pode causar feminização em peixes-zebra (YUAN et al., 2020), diminuição do nível de glutatona nos eritrócitos humanos e mudanças significativas nas atividades das enzimas antioxidantes (BUKOWSKA, 2003). Diante do exposto, a portaria brasileira nº 888/2021 do

Ministério da Saúde estabelece que o valor máximo permitido de 2,4-DCP em água potável é de $200\mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2021). A estrutura química do 2,4-DCP pode ser visualizada na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura química do 2,4-DCP



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Segundo a USEPA, o 2,4-DCP é um dos intermediários primordiais na fabricação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), bem como um dos seus principais metabólitos no meio ambiente (USEPA, 2005). O 2,4-D vem sendo empregado na regulação e desenvolvimento das plantas e no controle seletivo de inúmeras ervas daninhas foliares comuns na agricultura e silvicultura (WHO, 2017; SHATTAR; ZAKARIA; FOO, 2019; LABORDE; LARRAMENDY; SOLONESKI, 2020) por quase 70 anos (ARCAUTE; SOLONESKI; LARRAMENDY, 2016). Dados de 2009 a 2018 mostram que o 2,4-D foi o segundo agroquímico mais utilizados no Brasil (BROVINI et al., 2021), fato preocupante, uma vez que apresenta perfil ecotoxicológico negativo e é um potente agente clastogênico (LAJMANOVICH et al., 2015).

Algumas das técnicas aplicadas na remoção de contaminantes como o 2,4-DCP da água são a degradação oxidativa (CHU et al., 2004; KERMANI; MEHRALIPOUR; KAKAVANDI, 2019; YANG et al., 2019), adsorção com carvão ativado (AKSU; KABASAKAL, 2004), sistema de membrana de filtração (CHEN et al., 2020), adsorção eletroquimicamente assistida (COTILLAS et al., 2018), fotocatalise (HUANG et al., 2016), sistemas bioeletroquímicos (LEON-FERNANDEZ et al., 2019), enzimas livres e imobilizadas (RAHMANI et al., 2020), entre outros. No entanto, estas tecnologias apresentam desvantagens como alto custo, geração de grandes volumes de lodo, alta sensibilidade a fatores externos e necessidade de processamentos adicionais (GONZÁLEZ et al., 2018). Diante do exposto, a demanda por estudos que visam aplicar técnicas inovadoras, eficazes e tecnicamente viáveis para tratar águas

superficiais e residuárias contaminadas com 2,4-DCP vem crescendo (LIU et al., 2016; COTILLAS et al., 2018; GONZÁLEZ; ZÚNIGA-BENÍTEZ; PEÑUELA, 2019; YANG et al., 2019; SÖYLEMEZ; GÜVEN, 2020), como é o caso da aplicação dos líquidos iônicos, os quais se tornaram um interessante tópico de pesquisa nos últimos anos e já vêm sendo testados na extração de alguns compostos fenólicos (BHOSALE et al., 2019).

Até o momento não se tem conhecimento de trabalhos que avaliaram a aplicação de ILs em suportes de alginato de sódio para adsorção de compostos fenólicos do meio aquoso. Alguns autores imobilizaram líquidos iônicos em diferentes tipos de matrizes sólidas para remoção de fenol, como é o caso de Machado *et al.* (2021), Balasubramanian e Venkatesan (2012), Raoov, Mohamad e Radzi (2013) e Qiu *et al.* (2019). Zhan *et al.* (2010) fabricou um material biocompósito composto de alginato de sódio e IL de imidazólio e o empregou na imobilização de mioglobina., Jouannin *et al.* (2011) imobilizaram um IL à base de fosfônio em um suporte de alginato para se ligar ao Paládio (Pd) e ser utilizado como catalisador na hidrogenação de 4-nitroanilina. O alginato também tem sido ligado à líquidos iônicos para ser utilizado em capacitores elétricos (SOEDA; YAMAGATA; ISHIKAWA, 2015) ou ainda encapsulados com enzimas em alginato para biorrefino (XU et al., 2014) e para adsorção de dióxido de carbono (ARELLANO et al., 2016). Diante disto, o emprego de ILs à base de fosfônio imobilizados em cápsulas de alginato de sódio para aplicação na adsorção de contaminantes fenólicos pode ser considerado um tema promissor.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a capacidade de extração de 2,4-diclorofenol da água utilizando um IL à base de fosfônio (decanoato de trietil(tetradecil)fosfônio) impregnado em cápsulas de alginato de sódio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) produzir e caracterizar as cápsulas de alginato de sódio com e sem IL impregnado;
- b) estudar a influência dos fatores: massa de cápsulas, pH do meio, temperatura do meio, concentração salina do meio, concentração inicial do contaminante e tempo de contato na capacidade de adsorção;

- c) avaliar a capacidade de adsorção do contaminante diluído em efluente real;
- d) averiguar a capacidade acumulada de carregamento das cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado por meio de sua aplicação em novos ciclos de extração;
- e) avaliar o comportamento das cápsulas impregnadas com IL em um processo de fluxo contínuo em leito fixo;
- f) estudar a fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* e *Triticum* spp. e a citotoxicidade com bulbos de *Allium cepa* relacionadas ao uso das cápsulas contendo o IL e do 2,4-DCP.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

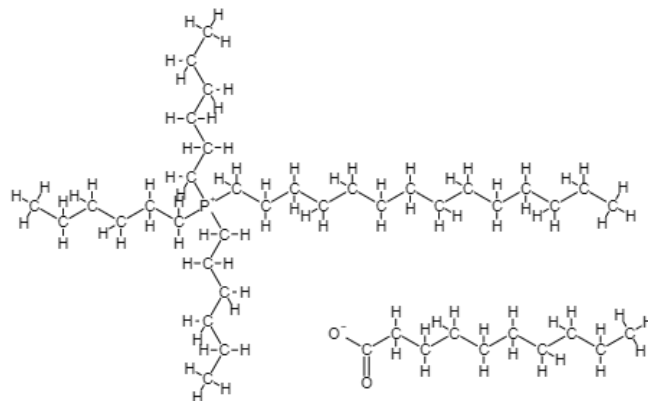
O decanoato de trietil(tetradecil)fosfônio [P66614][C9H19COO] 95% ($C_{42}H_{87}O_2P$), comercialmente conhecido como CYPHOS IL-103, foi adquirido da Sigma-Aldrich. Possui aspecto pastoso, cor castanho-claro (SIGMA ALDRICH, 2020) (Figura 2), peso molecular de $655,11\text{g mol}^{-1}$, temperatura de decomposição em 380°C^A (Atm: $N_2:Ar$), densidade (25°C) de $0,883\text{g.cm}^3$, viscosidade (25°C) de 319mPa s , características hidrofóbicas (21,1%) (FRASER; MACFARLANE, 2009) e ponto de fusão em 24°C (SIGMA ALDRICH, 2020). A estrutura química do CYPHOS IL-103 pode ser observada na Figura 3. O 2,4-diclorofenol e os demais reagentes citados na sequência foram de grau analítico.

Figura 2 - Aspecto do IL à base de fosfônio (CYPHOS-103)



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 3 - Estrutura química do IL à base de fosfônio (CYPHOS-103)



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

3.2 PREPARO DAS CÁPSULAS

Para o preparo das cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado, 30µL de hidróxido de sódio (NaOH 10M) e 0,4g de uma solução de gelatina comercial sem sabor com concentração de 20% foram adicionados a 0,2g do decanoato de tri-hexil(tetradecil)fosfônio. A solução de gelatina foi preparada com água destilada a 60°C. Na sequência, 7,78mL de uma solução de alginato de sódio (NaC₆H₇O₆ 2%) foram adicionados à mistura anterior. Na etapa seguinte, um *Becker* de vidro com 300mL de uma solução de cloreto de cálcio (CaCl₂ 0,4M) foi posicionado sob um agitador magnético, em banho de gelificação. Enquanto a solução de CaCl₂ era agitada por uma barra magnética inserida no *Becker*, a mistura preparada anteriormente foi gotejada sobre ela, com a utilização de uma seringa hipodérmica com agulha (0,7x25mm), possibilitando a formação de cápsulas similares em tamanho e forma. O mesmo procedimento foi realizado para a produção das cápsulas de alginato de sódio sem IL impregnado, no entanto, nenhuma massa de IL foi inserida na mistura entre a gelatina 20%, NaOH 10M e alginato de sódio 2%. As cápsulas foram armazenadas sob refrigeração e imersas em água destilada (JOUANNIN et al., 2012).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS CÁPSULAS

3.3.1 Diâmetro e Umidade

Para a determinação do diâmetro médio das cápsulas de alginato de sódio com e sem IL impregnado na condição úmida, foram separados três grupos contendo 5 cápsulas cada um, as quais foram selecionadas aleatoriamente, totalizando 15 cápsulas com IL impregnado e 15 cápsulas sem IL. O diâmetro de cada cápsula foi determinado com o uso do *Software ImageJ 5.3c* para processamento de imagens, e os dados foram submetidos ao cálculo de média aritmética.

Para a determinação da umidade média das cápsulas, em cadinhos de porcelana previamente secos em estufa a 100°C por 1 hora e subsequente pesagem, foram inseridas 1, 3, 6, 9 e 12 unidades das cápsulas, em triplicata. Em seguida, os cadinhos com as cápsulas foram pesados e levados à estufa a 100°C, onde permaneceram por 24 horas. Após este período, foram inseridos em dessecador por 15 minutos e novamente pesados, possibilitando a determinação da umidade das cápsulas. As 15 cápsulas secas de cada grupo (com e sem IL impregnado) foram aleatoriamente separadas em 3 grupos de 5, para a medição individual dos seus diâmetros em

condição seca, com o uso do *Software ImageJ* 5.3c. Os dados foram submetidos ao cálculo de média aritmética.

3.3.2 Massa de líquido iônico impregnado

A massa de líquido iônico efetivamente impregnado foi calculada com base na concentração de Fósforo (P) presente no material sólido após a impregnação. Para tanto, 0,2g de cápsulas com e sem IL impregnado foram introduzidos em um tubo micro digestor de vidro (24x250mm), juntamente com 650 μ L de ácido sulfúrico (H₂SO₄ P.A.) e uma espátula de uma mistura catalisadora à base de sulfato de sódio e sulfato do cobre (proporção 10:1). Em seguida, os tubos foram levados ao bloco digestor, onde permaneceram por 30 minutos a 400°C, completando a etapa de digestão das cápsulas. Após resfriado, o conteúdo líquido resultante da digestão foi transferido para um *Becker* contendo 50mL de água deionizada, onde foram também inseridos 2,4mL de uma solução de NaOH 40%, nesta sequência, objetivando a neutralização da mistura. O conteúdo foi avolumado em balões de 100mL com água deionizada (APHA, 2005). Como confirmação da efetividade do método aplicado, 0,01g de IL puro foi submetido ao mesmo procedimento, uma vez que a concentração de P nesse caso era conhecida (0,5mg L⁻¹). Também foi realizada uma amostra em branco com 1mL de água deionizada no lugar das cápsulas de alginato de sódio.

A determinação da concentração de P por colorimetria seguiu os procedimentos descritos pelo método 4500-P E do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2005). Em *vials* de vidro de 10mL foram adicionados 4,75mL de água deionizada; 0,25mL da amostra avolumada; 1 gota de fenoltaleína; 1 gota de H₂SO₄ 5N; e 800 μ L do reagente combinado. Após um tempo de reação de 10 minutos, o conteúdo foi lido no espectrofotômetro, em cubeta de quartzo de 50mm e comprimento de onda de 880nm. Foram preparadas triplicatas e o procedimento foi aplicado de forma idêntica para a análise das cápsulas sem IL, as quais serviram como confirmação da impregnação do CYPHOS IL-103 nesse tipo de material. Para o preparo do reagente combinado, foram misturados 15mL de H₂SO₄ 5N; 1,5mL de tartarato de antimônio e potássio 13,7g L⁻¹; 4,5mL de molibdato de amônio 40g L⁻¹; e 9,0mL de ácido ascórbico 17,6g L⁻¹. Os resultados obtidos foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey a 5% de significância (α), com a finalidade de averiguar a existência ou não de diferença estatisticamente significativa entre as médias dos grupos amostrados.

3.3.3 Ponto Isoelétrico

Para a determinação do Ponto Isoelétrico (PI) das cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado, em um *Erlenmeyer* de 125mL foram inseridos 3g das cápsulas úmidas. Imediatamente, 50mL de uma solução de 2,4-DCP 1000mg L⁻¹ e pH previamente ajustado para valores que se encontravam em 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 foram adicionados ao *Erlenmeyer*, separadamente. O ajuste do pH foi realizado com soluções de NaOH 2% e ácido clorídrico (HCl 0,01M). Os *Erlenmeyers* foram vedados com *parafilm* (termoplástico flexível) e agitados por 24 horas em incubadora *shaker*, a 120rpm (rotações por minuto). Após o término do período de contato, o pH de cada condição foi medido com o uso de um pHmetro de mesa por meio da imersão do eletrodo na amostra à temperatura controlada de 20°C. Considera-se que o PI das cápsulas é referente ao valor em que não houve alteração do pH após o período de contato (ponto em que a carga líquida sobre uma molécula é nula). O procedimento foi realizado em triplicata para cada valor de pH.

3.3.4 Análise estrutural

Amostras das cápsulas com e sem IL impregnado e do IL puro foram enviadas ao Centro Multiusuário do Centro de Ciências Tecnológicas (CCT) da UDESC para análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de *Fourier* (FT-IR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras foram secas em estufa à 105°C por 24h e acondicionadas em recipiente fechado, mantidas em temperatura ambiente (21°C) até o momento das análises. O equipamento utilizado para a aplicação da técnica de FT-IR foi o INVENIO-S da marca Bruker, e para a aquisição dos dados empregou-se o software OPUS Version 8.2. Em todas as amostras o número de aquisições por espectro foi de 32 scans, com resolução de 4cm⁻¹ e aquisição de dados entre 4000 e 400cm⁻¹. Os dados das amostras constituídas pelas cápsulas com IL impregnado e pelo IL puro foram coletados por Reflectância Total Atenuada (ATR), enquanto os dados das amostras de cápsulas sem IL impregnado foram coletados por transmissão em pastilha de KBr, devido sua fragilidade, de modo a evitar sua fragmentação. Foram realizadas duas coletas por amostra. As imagens de alta resolução no MEV/FEG foram obtidas com aproximações de 40, 100 e 1000 vezes, do material ileso e fraturado, com o objetivo de analisar a estrutura superficial das amostras. Para tanto, utilizou-se um microscópio eletrônico com canhão de emissão de campo da marca Joel, modelo JSM 6701F com revestimento feito no bal-tec SCD 050.

Para as análises de área superficial de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) e Análise Termogravimétrica (TGA), amostras das cápsulas com e sem IL imobilizado foram enviadas ao laboratório da Sociedade de Assistência aos Trabalhadores do Carvão (LABSATC). No TGA, determinou-se a perda de massa em função do aumento da temperatura. A análise foi realizada empregando o equipamento TGA701 Thermogravimetric Analyzer da marca LECO e a temperatura foi elevada de 25°C para 300°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de gás Nitrogênio 5.0 (N₂). Os dados foram tratados empregando o *software* Excel. Na análise de BET, determinou-se a porosidade das cápsulas por meio da técnica de adsorção de nitrogênio em baixas temperaturas. Para tanto, a amostra foi preparada com ativação a 45°C por 2 horas, e posteriormente resfriada até 25°C. Após a preparação, a análise foi realizada em um equipamento da marca Quantachrome, modelo Quadrasorb evo, com o *software* de processamento QuadraWin. Utilizou-se o gás N₂ 5.0 como gás adsorvente.

3.4 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

3.4.1 Etapa experimental

Em *Erlenmeyers* de 125mL foram inseridos, separadamente, 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; e 0,6g de cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado em condição seca. Em seguida, 50mL de uma solução de 2,4-DCP 1000mg.L⁻¹ foram inseridos em cada *Erlenmeyer*, que sequencialmente foram vedados com *parafilm* e permaneceram na incubadora *shaker* por um período de 24 horas. O equipamento foi programado para manter uma agitação de 120rpm e uma temperatura de 21°C. As cápsulas sem IL também foram analisadas nesse ensaio, aplicando-se a mesma metodologia. Cada condição foi realizada em triplicata. Ao final do período de contato de 24 horas, a concentração final de 2,4-DCP foi determinada, bem como a concentração inicial, a fim de se estabelecer a concentração exata de 2,4-DCP aplicada no ensaio.

3.4.2 Determinação da concentração de 2,4-DCP

Conforme os procedimentos descritos pela American Public Health Association (APHA, 2005), método 5530 D, em um *vial* de vidro de 10mL foram adicionados 3mL de água destilada; 120µL da amostra; 50µL de uma solução tampão de amônio de pH 10; 50µL de persulfato de sódio (Na₂S₂O₈ 50g L⁻¹); e 50µL de 4-aminoantipirina (C₁₁H₁₃N₃O 20g L⁻¹), nesta

sequência. Após 30 minutos de reação, a leitura da concentração de 2,4-DCP foi realizada por colorimetria no ultravioleta visível (UV-vis) em espectrofotômetro Prove 100 da marca *Merck*, a um comprimento de onda de 504nm (APHA, 2005).

3.4.3 Capacidade de adsorção e modelos de isoterma de adsorção

O cálculo da quantidade de adsorbato que o adsorvente pode adsorver, ou seja, a quantidade de adsorbato removido da fase líquida por unidade de massa de adsorvente (CARDOSO, 2010) e em equilíbrio com a concentração de adsorbato remanescente no meio, pode ser expresso pelo carregamento (q), dado em mg de 2,4-DCP por grama de cápsula de alginato de sódio em base seca (mg g^{-1}), o qual é descrito pela equação (1), podendo ser chamado também de capacidade de adsorção.

$$q = \frac{(C_o - C_f).V}{m} \quad (1)$$

Onde, C_o é a concentração inicial do contaminante, dado em mg L^{-1} ; C_f é a concentração final do contaminante, dado em mg L^{-1} ; V é o volume do contaminante, dado em L; e m é a massa de IL, dado em g.

A fim de se estabelecer a correlação mais apropriada entre os dados de equilíbrio e obter informações sobre o mecanismo de adsorção e propriedades superficiais, os dados foram ajustados para os modelos matemáticos de isoterma de *Langmuir*, *Freundlich* e *Redlich-Peterson*.

A teoria de *Langmuir* assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, responsável por reter apenas um tipo de adsorvente, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional. O modelo também propõe que o adsorvente possui capacidade de adsorção finita para o adsorbato e que as moléculas adsorvidas não interferem na adsorção de sítios vizinhos e nem há interação entre as espécies adsorvidas (CARDOSO, 2010; DOTTO et al., 2011; NASCIMENTO et al., 2019). O modelo de *Langmuir* é descrito pela equação (2).

$$q = \frac{Q_{max}.K_l.C_e}{1 + K_l.C_e} \quad (2)$$

Onde, C_e é a concentração do adsorbato na solução após o sistema atingir o equilíbrio, dado em mg L^{-1} ; K_l é a constante de equilíbrio de adsorção de *Langmuir*, dado em L mg^{-1} ; e Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do material, dado em mg g^{-1} .

O Fator de Separação (RL) é uma característica essencial da isoterma de *Langmuir*. Valores de RL maiores que 1 indicam que o processo é desfavorável; RL igual a 1 indica uma isoterma linear; RL entre 0 e 1 indicam que o processo é favorável; e RL igual a zero indica que o processo é irreversível (CARDOSO, 2010; DOTTO et al., 2011; NASCIMENTO et al., 2019). O cálculo de RL é dado pela equação (3).

$$RL = \frac{1}{1 + K_l \cdot C_o} \quad (3)$$

O modelo de *Freundlich* é utilizado para sistemas com superfície heterogênea. Assume-se que a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente aumenta infinitamente com a concentração do adsorbato, ou seja, não prevê saturação. A isoterma de *Freundlich* é dada pela equação (4).

$$q = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

Onde, K_f é a constante de *Freundlich* relacionada com a capacidade de adsorção, dado em $(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$; e $1/n$ é o fator de heterogeneidade, adimensional. O fator n expressa se o processo é ou não favorável. Valores de n entre 1 e 10 indicam que as condições são favoráveis ao processo de adsorção.

O modelo de *Redlich-Peterson* pode ser aplicado em sistemas homogêneos e heterogêneos, pois é usado para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações (CARDOSO, 2010; DOTTO et al., 2011; NASCIMENTO et al., 2019). Essa isoterma é descrita pela equação (5).

$$q = \frac{K_{rp} \cdot C_e}{1 + \alpha_{rp} \cdot C_e^\beta} \quad \text{sendo } 0 \leq \beta \leq 1 \quad (5)$$

Onde, K_{rp} e α_{rp} são constantes de *Redlich-Peterson*, dados em $L\ mg^{-1}$; e β é o expoente de *Redlich-Peterson*, adimensional. Quanto mais próximo β for de zero, maior é o grau de heterogeneidade na superfície de adsorção. Sendo igual a unidade, no entanto, o modelo é convertido ao de *Langmuir*.

3.5 EFEITO DO pH DO MEIO

Na determinação do pH ideal para a extração de 2,4-DCP $1000\ mg\ L^{-1}$ da água pelas cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado, foram inseridos 0,2g de cápsulas secas em *Erlenmeyers* de 125mL, separadamente. Na sequência, foram transferidos 50mL das soluções de 2,4-DCP com pH previamente ajustado em valores definidos em 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 ao *Erlenmeyer*, separadamente para cada valor de pH. Cada condição foi realizada em triplicata e o ajuste do pH foi efetuado com o uso de soluções diluídas de NaOH e HCl. Os *Erlenmeyers* foram vedados com *parafilm* e mantidos por 24 horas em agitação a 120rpm na incubadora *shaker*, a uma temperatura controlada ($21^{\circ}C$). Após esse período, a concentração inicial e final dos contaminantes foi analisada e o carregamento foi calculado conforme metodologias apresentadas nos itens 3.4.2 e 3.4.3. O pH considerado ideal foi referente à condição que apresentou maior carregamento (q).

3.6 EFEITO DA TEMPERATURA DO MEIO

Neste ensaio, 0,2g de cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado em condição seca foram inseridos em um *Erlenmeyer* de 125mL. Imediatamente, 50mL de uma solução de 2,4-DCP $1000\ mg\ L^{-1}$ foram transferidos ao *Erlenmeyer*, separadamente. O conteúdo foi vedado com *parafilm* e mantido em agitação a 120rpm na incubadora *shaker*, por 24 horas, sob temperaturas que variaram em 5, 15, 25, 35, 45 e $55^{\circ}C$, individualmente. No caso das temperaturas menores que a temperatura ambiente (5 e $15^{\circ}C$), 0,2g de cápsulas secas foram mantidos em contato com 50mL dos contaminantes à 120rpm em uma incubadora de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) em recipientes tipo *falcon*, tampados, pelo mesmo período. Após o término do tempo de contato de 24 horas, a concentração inicial e final de 2,4-DCP foi analisada e o carregamento de cada condição foi calculado, de acordo com os procedimentos descritos nos itens 3.4.2 e 3.4.3. Todas as condições testadas foram efetuadas em triplicata.

3.7 EFEITO DA PRESENÇA DE SAL NO MEIO

Para a avaliação da influência da solução salina na eficiência do tratamento de amostras aquosas contaminadas com 2,4-DCP por meio da aplicação de IL a base de fosfônio encapsulado, em um *Erlenmeyer* de 125mL foram inseridos 0,2g de cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado em condição seca. Na sequência, adicionou-se ao recipiente 50mL de uma solução de 2,4-DCP 1000mg L⁻¹ com concentrações de Cloreto de Sódio (NaCl) que variaram em 50, 100, 500, 1000 e 2000mg L⁻¹, as quais foram avaliadas separadamente. Os *Erlenmeyers* foram vedados com *parafilm* e mantidos na incubadora *shaker* por 24 horas, em agitação a 120rpm e a uma temperatura de 21°C. Ao final do período de contato, a concentração inicial e final de 2,4-DCP foi analisada conforme os procedimentos indicados no item 3.4.2 e o carregamento foi calculado de acordo com a equação (1). Cada condição foi realizada em triplicata. Também foi preparada uma solução de 2,4-DCP 1000mg L⁻¹ avolumada em água destilada (sem adição de NaCl), a qual serviu como o branco da amostra.

3.8 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CONTAMINANTE

Na determinação da influência da concentração inicial do contaminante na extração do mesmo pelas cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado, foram inseridos 0,2g de cápsulas secas em *Erlenmeyers* de 125mL. Na sequência, foram transferidos 50mL de uma solução de 2,4-DCP em concentrações que variaram em 1, 5, 10, 50, 100, 500 e 1000mg L⁻¹ aos recipientes, separadamente. Os *Erlenmeyers* foram vedados com *parafilm* e mantidos por 24 horas na incubadora *shaker*, a 120rpm e 21°C. Cada condição foi realizada em triplicata. Após o período de contato, a concentração inicial e final de cada tratamento foi analisada e o carregamento foi calculado conforme metodologias apresentadas nos itens 3.4.2 e 3.4.3.

3.9 ENSAIO CINÉTICO

3.9.1 Etapa experimental

Para o ensaio cinético, 0,4g de cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado em condição seca foram inseridos em *Erlenmeyers* de 125mL, onde, imediatamente, foram transferidos 100mL de 2,4-DCP 1000mg L⁻¹, separadamente. O conteúdo foi vedado com *parafilm* e mantido em agitação a 120rpm, na incubadora *shaker*, até atingir o equilíbrio cinético

(máxima remoção), a uma temperatura controlada de 21°C. Na primeira hora de reação, foram retiradas amostras de 0,40mL a cada 10 minutos. Dentre a primeira e a terceira hora, amostras passaram a ser coletadas a cada 30 minutos, e entre a terceira e a sexta hora foram coletadas amostras de hora em hora. As amostras foram transferidas para *Eppendorfs* tampados e foram então centrifugadas a 7000rpm por 10 minutos. Após a centrifugação, determinou-se a concentração de 2,4-DCP inicial e final das amostras, conforme os procedimentos descritos no item 3.4.2, e o carregamento foi calculado conforme a equação (1). Cada condição foi realizada em triplicata.

3.9.2 Modelos cinéticos de adsorção

Com a finalidade de obter informações sobre o mecanismo de adsorção envolvido neste estudo, os dados experimentais foram aplicados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de *Weber-Morris*. O modelo de pseudo-primeira ordem é considerado uma cinética de adsorção simples (CARDOSO, 2010; NASCIMENTO et al., 2019), conforme demonstra a equação (6).

$$\frac{dq}{dt} = K1. (qe - qt) \quad (6)$$

Onde, qt é a quantidade de adsorbato adsorvida em qualquer tempo t , dado em $mg\ g^{-1}$; qe é a quantidade adsorvida no equilíbrio, dado em $mg\ g^{-1}$; $K1$ é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem, dado em min^{-1} ; e t é o tempo de contato entre o adsorvente e adsorbato, dado em min .

Após a integração da equação (6) nas condições de contorno ($qt=0$ em $t=0$ e $qt=qt$ em $t=t$) e seu rearranjo em uma forma não linear, a equação cinética de pseudo-primeira ordem passa a estar de acordo com a equação (7) (CARDOSO, 2010; NASCIMENTO et al., 2019).

$$qt = qe. [1 - \exp(-K1. t)] \quad (7)$$

O modelo de adsorção de pseudo-segunda ordem se baseia na equação (8) (CARDOSO, 2010; NASCIMENTO et al., 2019).

$$\frac{dq}{dt} = K2. (qe - qt)^2 \quad (8)$$

Onde, $K2$ é a constante da taxa de pseudo-segunda ordem, dado em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$. A linearização da equação (8) se realiza por meio de sua integração, que, nas condições de contorno supracitadas, torna-se a equação (9) (CARDOSO, 2010; NASCIMENTO et al., 2019).

$$qt = \frac{K2. qe^2. t}{1 + qe. K2. t} \quad (9)$$

Para a determinação de qe e $K2$, plota-se um gráfico do tipo t/qt versus t . O tempo de meia-adsorção ($t_{1/2}$) pode ser calculado aplicando-se o equilíbrio entre a capacidade de adsorção de pseudo-segunda ordem e a capacidade de adsorção, como é demonstrado pela equação (10) (CARDOSO, 2010; NASCIMENTO et al., 2019).

$$t_{1/2} = \frac{1}{K2. qe} \quad (10)$$

A partir do tempo de meia-adsorção, pode-se calcular o coeficiente de difusão, conforme a equação (11) (CARDOSO, 2010; NASCIMENTO et al., 2019).

$$D = \frac{0,03. r^2}{t_{1/2}} \quad (11)$$

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

O modelo de *Weber-Morris* considera que a difusão intraporo é o fator que determina a velocidade da adsorção, fazendo-se necessário um estudo da quantidade de adsorbato removido em função da raiz quadrada do tempo (FERREIRA et al., 2019). A equação de *Weber-Morris* é representada pela equação (12).

$$qt = Kdi. t^{\frac{1}{2}} + C \quad (12)$$

Onde, Kdi é a constante de difusão intrapartícula, dado em $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$; e C é o coeficiente linear, dado em mg g^{-1} . Os valores de Kdi e C podem ser obtidos pela inclinação e intersecção da curva do gráfico qt versus $t^{1/2}$, respectivamente. Se qt versus $t^{1/2}$ for linear significa que a difusão intrapartícula está controlando a adsorção; se o gráfico passar pela origem, o processo de limitação é da difusão intrapartícula; se não ocorrer nenhum dos casos anteriores, existe algum outro mecanismo junto com a difusão intrapartícula (FERREIRA *et al.*, 2019). A difusividade intrapartícula está relacionada ao coeficiente de difusão no sólido, como mostra a equação (13).

$$Kdi = \frac{6 \cdot qe}{r} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (13)$$

3.10 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE EXTRAÇÃO EM AMOSTRA REAL

Coletou-se 1L de amostras da água bruta e tratada do rio Caveiras no ponto de captação para abastecimento do município de Lages/SC, as quais foram armazenadas em recipientes de vidro, sob refrigeração. Em seguida, as amostras foram caracterizadas conforme os procedimentos descritos pelo “Standard methods for the examination of water and wastewater” 21ª edição (APHA, 2005), quanto à concentração de Sólidos Totais Dissolvidos (STD), método 2540 C; cor, método 2120 C; turbidez, método 2130 B; e concentração de cloretos, método 4500-CL G. A concentração de 2,4-DCP foi determinada, conforme os procedimentos descritos no item 3.4.2.

A fim de avaliar a influência que as condições de uma amostra real exercem sobre a capacidade de extração dos contaminantes testados pelo IL encapsulado, foram separados 3 *Erlenmeyers* de 125mL, onde foram inseridos, separadamente, 0,2g de cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado em condição seca. Em seguida, 50mL das amostras de água foram contaminadas com 2,4-DCP, de modo que as soluções finais ficaram com concentração de 1000mg L^{-1} , transferidas para *Erlenmeyers* e tampadas com *parafilm*. As amostras contaminadas foram mantidas em contato com as cápsulas por um período de 24 horas na incubadora *shaker*, a 120rpm e temperatura de 21°C . O mesmo ensaio foi também realizado com soluções de 2,4-DCP 1000mg L^{-1} preparadas somente com água destilada. O pH natural das amostras (6-7) bem como sua salinidade natural foram mantidos nesse experimento. O procedimento foi realizado em triplicata. Ao final do período de contato, a concentração de 2,4-

DCP foi analisada conforme os procedimentos descritos no item 3.4.2, e o carregamento foi calculado de acordo com a equação (1).

3.11 CAPACIDADE DE CARREGAMENTO ACUMULADO

Para determinar o número de ciclos nos quais as cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado atingem a saturação no processo de adsorção de 2,4-DCP da água e, deste modo, calcular o carregamento acumulado, 0,2g de cápsulas secas foram inseridos em *Erlenmeyers* de 125mL, para onde posteriormente foram transferidos 50mL das soluções do contaminante nas concentrações de 100 e 1000mg L⁻¹, separadamente. Na sequência, os *Erlenmeyers* foram vedados com *parafilm* e mantidos em agitação a 120rpm, na incubadora *shaker* por um período de 24 horas, a temperatura de 21°C. Cada condição foi realizada em triplicata. Após o término do período de contato, a concentração inicial e final de 2,4-DCP foi analisada conforme os procedimentos descritos no item 3.4.2 e o carregamento foi calculado de acordo com a equação (1). As cápsulas utilizadas nas diferentes concentrações do contaminante foram reinsertadas em *Erlenmeyers* limpos, e 50mL de soluções novas de 100 e 1000mg L⁻¹ de 2,4-DCP foram transferidos aos recipientes, separadamente. O mesmo procedimento foi seguido até a saturação das cápsulas, momento em que a relação entre a concentração final e inicial é igual a 1. Os carregamentos obtidos em cada ciclo foram somados (carregamento acumulado) e comparado ao carregamento encontrado no primeiro ciclo.

3.12 PROCESSO EM FLUXO CONTÍNUO

3.12.1 Etapa experimental

Um processo em fluxo contínuo de tratamento da água contaminada com 2,4-DCP 1000mg L⁻¹ foi simulado por meio do contato direto com cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado em leito fixo. Para isto, 6g de cápsulas úmidas foram inseridas em uma coluna de vidro de 8mL ($\varnothing=1,1$ cm e $h=8,5$ cm) da marca Sigma Aldrich, a qual foi acoplada a uma bomba de infusão peristáltica linear, modelo Icatu da marca Samtronic, na posição vertical, utilizando-se de conexões *Luer-lock*. No interior da coluna de vidro, logo acima das cápsulas, foram inseridas algumas microesferas de sílica, para evitar que as cápsulas se movimentassem no sentido ascendente pela passagem da solução bombeada, conforme pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Componentes da etapa experimental do processo de fluxo contínuo



Nota: a) recipiente com a solução de 2,4-DCP 1000mg L^{-1} (de entrada); b) bomba peristáltica; c) coluna de vidro com cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado; d) recipiente que recebe a purga do aparelho; e) recipiente que recebe a solução de 2,4-DCP tratada (de saída); f) coluna de vidro com o IL imobilizado; g) esferas de sílica. Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A vazão de bombeamento de 2,4-DCP foi programada para 8mL h^{-1} . Antes do processo de bombeamento do contaminante para a coluna ser iniciado, realizou-se a purga do equipamento. Amostras da solução de saída foram retiradas a cada 24 horas. O ensaio durou 192 horas (8 dias) e as amostras foram divididas em 4 quartis de 48 horas cada, os quais foram utilizados para os testes de toxicidade. A concentração de 2,4-DCP de cada quartil foi analisada conforme os procedimentos descritos no item 3.4.2, e o carregamento foi calculado de acordo com a equação (1). Após o término do ensaio, o mesmo procedimento foi repetido, no entanto, foi bombeada água deionizada no lugar da solução de 2,4-DCP, para verificar a possibilidade de toxicidade secundária ser transferida para o meio aquoso, proveniente das cápsulas com IL impregnado.

3.12.2 Caracterização e modelo de *Thomas* para adsorção em leito fixo

A caracterização da adsorção em leito fixo envolveu cálculos para a determinação da taxa de alimentação do soluto, tempo ideal (quando $C/C_0=1$), e zona de transferência de massa

(com a porcentagem do leito efetivamente utilizado), os quais são apresentados nas equações (14), (15) e (17), respectivamente.

$$Fo = v_o \cdot Co \quad (14)$$

Onde, Fo é a taxa de alimentação do soluto, dado em $\text{mg}/(\text{cm}^2 \text{ h})$; v_o é a velocidade inicial do soluto, dado em cm h^{-1} ; e Co é a concentração inicial do soluto, dado em mg/cm^3 .

$$W_{sat} = \frac{Fo \cdot \text{Área}}{L \cdot \rho} \quad (15)$$

Onde, W_{sat} é o carregamento de saturação (considerando uso de 100% do material sólido), dado em mg g^{-1} ; L é o comprimento da coluna de vidro, dado em cm ; ρ é a densidade do leito (parte ocupada pelo material sólido), dado em g/cm^3 , e Área é a área abaixo da curva de C/C_o versus t , a qual é obtida por meio da aplicação da equação (16).

$$\text{Área} = \int_0^t (1 - C/C_o) dt \quad (16)$$

$$MTZ = \left(1 - \frac{Wb}{W_{sat}}\right) \cdot L \quad (17)$$

Onde, MTZ é a zona de transferência de massa, dado em cm ; e Wb é o carregamento para a massa de cápsulas efetivamente utilizada, dado em mg g^{-1} .

Os dados experimentais obtidos em fluxo contínuo foram submetidos ao modelo matemático de *Thomas*, o qual se baseia nas suposições de que a adsorção é limitada pela transferência de massa na interface e não pelas interações químicas entre adsorbato e adsorvente; e de que os dados experimentais devem seguir a adsorção em monocamada (isoterma de *Langmuir*) e a cinética de segunda ordem (NIASAR et al., 2019). A equação (18) exhibe o modelo de *Thomas*:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{K_{th} \cdot q_o \cdot x}{v} - (K_{th} \cdot C_o \cdot t) \right]} \quad (18)$$

Onde, K_{th} é a constante de *Thomas*, dado em mL min⁻¹ mg⁻¹; q_o é a capacidade de adsorção de equilíbrio, dado em mg g⁻¹; x é a quantidade de adsorbente na coluna, dado em g; C_o e C_t são as concentrações do adsorbato no afluente e efluente no tempo t , respectivamente, dado em g L⁻¹; e v é a taxa do fluxo, dado em mL min⁻¹). Por meio da linearização da equação do modelo de *Thomas* se obteve a equação (19) (NIASAR et al., 2019).

$$\ln \left(\frac{C_o}{C_t} - 1 \right) = \frac{K_{th} \cdot q_o \cdot x}{v} - K_{th} \cdot C_o \cdot t \quad (19)$$

3.13 ENSAIOS TOXICOLÓGICOS

Os ensaios de fito e citotoxicidade avaliaram os efeitos que soluções do CP e do IL estudados podem causar no crescimento das espécies *Lactuca sativa var. Buttercrunch* (alface manteiga) e *Triticum spp.* (trigo) e/ou promover alteração metabólica nas células de *Allium cepa* (cebola). As condições testadas incluíram um branco (grupo controle); soluções de 2,4-DCP com concentrações referentes aos quartis provenientes do processo em fluxo contínuo; e solução de água deionizada em contato com IL imobilizado proveniente do processo em fluxo contínuo. As soluções previamente preparadas foram armazenadas a 4°C. Os resultados obtidos foram submetidos à ANOVA e comparados por meio da aplicação do teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

3.13.1 Fitotoxicidade

No teste de fitotoxicidade com sementes de alface seguiu-se os procedimentos descritos pela USEPA (1996), método intitulado “*Seed Germination / Root Elongation Toxicity Test*”, onde foram utilizadas 5 placas de *Petri* com papel filtro, as quais foram previamente esterilizadas em autoclave à 1atm e 120°C, por 15 minutos, para cada condição testada. Em cada placa de *Petri* foram inseridas 10 sementes da alface tratada sobre o papel filtro, uniformemente espaçadas. O tratamento das sementes foi realizado por meio de sua imersão em água sanitária 10% por 20 minutos e posterior lavagem com água destilada. Após a inserção das sementes nas placas, foram adicionados 2mL das soluções finais de cada condição testada.

As placas foram então tampadas e mantidas em local escuro com temperatura controlada (23°C) por 5 dias. Após este período, o número médio de sementes germinadas (\overline{GS}) foi verificado e o comprimento médio da raiz (\overline{RL}) e do caule (\overline{SL}) foi determinado no *Software ImageJ 5.3c*. Estas variáveis possibilitaram o cálculo dos parâmetros percentuais de Efeito de Germinação (GE), Inibição do Crescimento da Raiz (RGI), Inibição do Crescimento do Caule (SGI) e Índice de Germinação (GI), conforme as equações (20), (21), (22) e (23), respectivamente.

$$GE(\%) = \frac{\overline{GS}}{N^{\circ} \text{ total de sementes}} \cdot 100 \quad (20)$$

$$RGI(\%) = \frac{\overline{RL}_{\text{controle}} - \overline{RL}_{\text{tratamento}}}{\overline{RL}_{\text{controle}}} \cdot 100 \quad (21)$$

$$SGI(\%) = \frac{\overline{SL}_{\text{controle}} - \overline{SL}_{\text{tratamento}}}{\overline{SL}_{\text{controle}}} \cdot 100 \quad (22)$$

$$GI(\%) = \frac{\overline{RL}_{\text{tratamento}} \cdot \overline{GS}_{\text{tratamento}}}{\overline{RL}_{\text{controle}} \cdot \overline{GS}_{\text{controle}}} \cdot 100 \quad (23)$$

O teste de fitotoxicidade com sementes de trigo seguiu o procedimento descrito por LAMHAMDI et al. (2011), o qual é bastante similar ao ensaio com sementes de *L. sativa*, com as únicas diferenças de que as sementes tratadas permaneceram em local escuro a 25°C por 6 dias. Ao final deste período, averiguou-se apenas o número médio de sementes germinadas (\overline{GS}). Considerou-se que germinaram quando a planta e a radícula ultrapassaram 2mm de comprimento. O tratamento das sementes foi realizado de forma idêntica ao descrito no teste com sementes de *L. sativa*. Os dados coletados foram aplicados na equação (20) para a determinação do Efeito de Germinação. A classificação qualitativa da fitotoxicidade das amostras de *L. sativa* analisadas seguiu a metodologia descrita por Belo (2011), a qual é exposta na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação qualitativa de fitotoxicidade adotada neste trabalho

(continua)

GI	Classificação do material em análise	Grau
> 100	O material potencializa a germinação e o crescimento da raiz das plantas	0

(conclusão)

GI	Classificação do material em análise	Grau
80-100	Não fitotóxico; composto maturado	1
60-80	Moderadamente fitotóxico	2
30-60	Fitotóxico	3
< 30	Muito fitotóxico	4

Fonte: Adaptado de Belo (2011).

3.13.2 Citotoxicidade

O teste de citotoxicidade seguiu os procedimentos experimentais descritos por Haq *et al.* (2017). Primeiramente, bulbos de cebolas com aproximadamente 2,5cm de diâmetro foram adquiridos no comércio local de Lages (SC) e preparados. Para isso, cuidadosamente foram retiradas as cascas externas e as raízes secas do anel primordial, de modo a não o danificar. Os bulbos já preparados foram transferidos para recipientes com água, onde permaneceram mergulhados até a finalização do preparo de todos os bulbos, evitando o ressecamento da base (FISKESJO; LASSEN; RENBERG, 1981; FISKESJO, 1985). Foram utilizadas 3 cebolas por condição analisada. Após serem secos com papel toalha, os bulbos foram transferidos individualmente para tubos *falcon* preenchidos com água destilada, para o desenvolvimento inicial das raízes, por um período de 48 horas. Após o período de desenvolvimento, a água destilada foi substituída pela solução referente a cada condição, e cada bulbo foi posicionado na borda do recipiente com as raízes imersas na solução, onde permaneceram por mais 24 horas à luz e temperatura ambiente.

Objetivando a avaliação da estrutura celular em microscópio, 1cm da ponta de uma das raízes de cada bulbo foram cortados e transferidos para um *vial* de 2mL com o uso de uma pinça. A raiz selecionada foi lavada com água destilada, e sua fixação e hidrólise ocorreu pela adição de 1,5mL de uma mistura de 9 partes de ácido acético 45% e 1 parte de HCl 1N. Em seguida, o *vial* foi tampado e aquecido em banho à 50°C por 5 minutos. As raízes foram novamente lavadas com água destilada e o *vial* foi agitado no *vortex* por 3 segundos. As raízes foram transferidas a um *Eppendorf*, onde 300µL do corante de orceína acética 2% foi adicionado, permanecendo em contato com as raízes por 30 minutos. Com uma pinça, as raízes foram transferidas para uma lâmina para microscopia. A ponta da raiz (2mm) foi cuidadosamente cortada com uma navalha e o excedente foi afastado da lâmina. Imediatamente, a lamínula foi adicionada, pressionada e selada com pequenas tiras de fita crepe nas laterais.

Desta forma, as células da raiz de cada cebola foram avaliadas em microscópio ótico, a uma magnificação de 400X, de modo que a contagem das células em divisão celular pôde ser realizada, por meio da análise de imagens capturadas pelo *Software ZEN – ZEISS Efficient Navigation* (FISKESJO, 1985; HAQ et al., 2017). Para a determinação do Índice Mitótico (*IM*) foram marcadas entre 500 e 1000 células por lâmina, e o cálculo seguiu como descrito pela equação (24) (FISKESJO, 1985; HAQ et al., 2017).

$$IM(\%) = \frac{A}{B} \cdot 100 \quad (24)$$

Onde *A* é o número total de células em divisão (prófase, pró-metáfase, metáfase, anáfase e telófase), dado em unidade e *B* é o número total de células contadas por condição, dado em unidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CÁPSULAS

4.1.1 Análise Morfológica

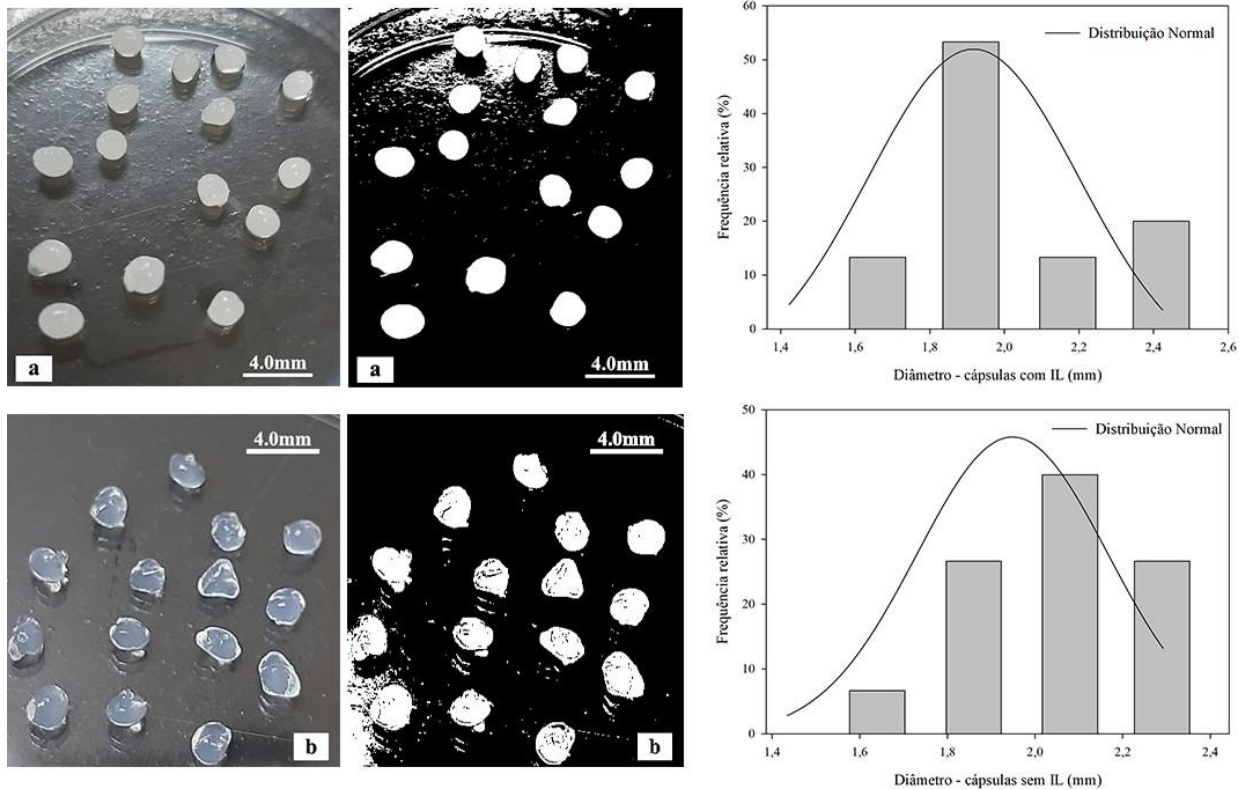
As cápsulas apresentaram alto teor de água em sua composição, sobretudo as cápsulas de alginato de sódio sem IL impregnado, as quais possuem umidade maior que 95%, e conseqüentemente, menor diâmetro seco. As cápsulas com CYPHOS IL-103 impregnado apresentaram diâmetro úmido de $1,91\pm 0,2$ mm e umidade de $92,89\pm 2,1\%$ (Tabela 2), valores similares aos obtidos no trabalho de Machado *et al.* (2021), onde o diâmetro e a umidade de cápsulas de polisulfona com o mesmo IL imobilizado foram de $2,74\pm 0,2$ mm e $97,62\%$, respectivamente, porém, maiores que o observado em outros trabalhos com cápsulas de alginato de sódio, em termos de diâmetro (GÅSERØD; SANNES; SKJÅK-BRÆK, 1999; VIKARTOVSKÁ *et al.*, 2007; ZHU *et al.*, 2019) . Na Figura 5 podem ser observadas as cápsulas preparadas, bem como o gráfico da frequência relativa dos diâmetros úmidos. As cápsulas sem IL impregnado possuem maior nível de transparência, já que o aspecto esbranquiçado é ocasionado pelo IL. Por isto, sua imagem em preto e branco apresenta maiores imperfeições.

Tabela 2 – Diâmetro e umidade das cápsulas de alginato de sódio com e sem IL impregnado

Cápsulas de alginato de sódio	Diâmetro úmido (mm)	Diâmetro seco (mm)	Umidade (%)
Com IL impregnado	$1,91\pm 0,2$	$1,02\pm 0,1$	$92,89\pm 2,1$
Sem IL impregnado	$1,95\pm 0,2$	$0,86\pm 0,1$	$95,85\pm 0,6$

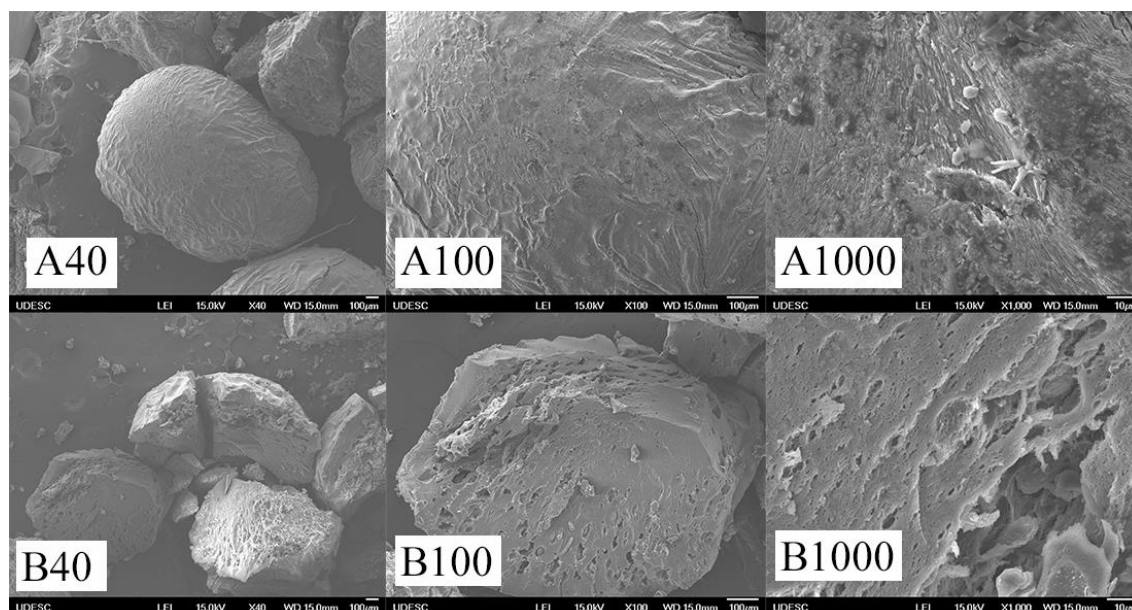
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 5 - Cápsulas com (a) e sem (b) IL impregnado em condição úmida



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Observa-se que mais de 50% das cápsulas com IL impregnado apresentaram diâmetros úmidos entre 1,8 e 1,9mm, variando desde 1,6 até 2,4mm. Já nas cápsulas de alginato de sódio puras, a frequência relativa mais significativa (40%) foi observada entre os diâmetros de 2,0 e 2,2mm, ocorrendo cápsulas com 1,6 até 2,3mm de diâmetro. Por meio da análise no MEV, observou-se que as cápsulas de alginato de sódio sem IL impregnado apresentaram estrutura porosa, podendo ser melhor observada nas imagens do material fraturado (Figura 6 - B). As imagens da Figura 6 - A exibem o material ileso e a ampliação de cada imagem está identificada ao lado. A distância de trabalho (WD) foi de 15mm e a escala das imagens é de 1:100 μ m.

Figura 6 - MEV das cápsulas de alginato de sódio sem IL impregnado em escala 1:100 μ m

Fonte: Adaptado do Centro Multiusuário do Centro de Ciências Tecnológicas (2021).

Observa-se na Figura 6 que a superfície externa do material apresenta certo nível de rugosidade (A100). Morfologias similares foram obtidas em pesquisas com cápsulas de alginato de sódio (NÉMETH et al., 2015; BASTOS et al., 2020). As cápsulas com IL não puderam ser analisadas devido sua característica oleosa, que representa risco de causar dano ao equipamento utilizado na análise, o que impossibilitou sua caracterização morfológica e sua comparação com maior nível de detalhamento.

4.1.2 Massa de líquido iônico impregnado

Para a determinação da concentração de CYPHOS IL-103 efetivamente impregnado nas cápsulas de alginato de sódio, a concentração de P foi determinada por método colorimétrico, resultando nos dados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Determinação da massa de IL impregnado nas cápsulas

Cápsulas de alginato de sódio:	Concentração de P média (mg L⁻¹)	Massa de IL impregnado (mg)	Porcentagem de IL / g de cápsula seca (%)
Com IL impregnado - a	0,11±1.10 ⁻²	4,79±0,4	9,50±0,9
Sem IL impregnado - b	0,00	0,00	0,00
IL livre - c	0,45±3.10 ⁻³	19,10±0,1	-

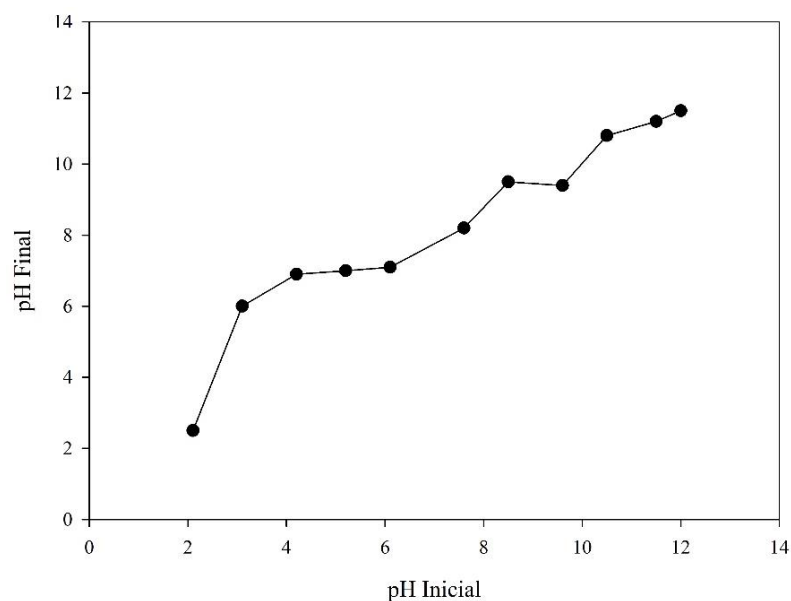
Nota: Médias seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo teste de Tukey (5%). Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Aplicando-se os resultados obtidos a ANOVA e subsequente teste de Tukey a 5% de significância, constatou-se que existe diferença estatisticamente significativa quanto à concentração de P entre os grupos de cápsulas com e sem a inserção de líquido iônico ($p < 0,05$), o que comprova a efetiva imobilização do IL nas cápsulas de alginato de sódio, uma vez que a concentração de P nas cápsulas sem a inserção do CYPHOS IL-103 foi nula. A partir da concentração de P observada no IL livre, determinou-se o percentual de IL impregnado por grama de cápsula seca, o qual resultou em aproximadamente 9,5%, nível menor do que os descritos em outros tipos de matrizes sólidas (BASTOS et al., 2020; MACHADO et al., 2021; XI et al., 2021), uma vez que a condição do experimento sugeriu uma menor quantidade de líquido iônico inserida.

4.1.3 Ponto Isoelétrico

O pH igual a 9,6 mostrou ser o ponto mais próximo da equivalência entre a densidade de cargas positivas e de cargas negativas sobre as moléculas das cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado, conhecido como ponto isoelétrico ou ponto de carga zero (PCZ), uma vez que apresentou a menor amplitude entre os pHs inicial e final medidos durante o ensaio de PI ($\Delta\text{pH} = 0,2$). Na pesquisa de Machado (2021), o PCZ encontrado em cápsulas de polisulfona com CYPHOS IL-103 impregnado foi de 8,3. O gráfico da Figura 7 expressa que o pH 9,6 coincide quase que totalmente nos eixos da abscissa e ordenada, indicando ser o PI das cápsulas.

Figura 7 - Ensaio do PI das cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

No ponto isoelétrico existe um equilíbrio entre o número de cargas positivas e negativas, fazendo com que as forças de repulsão entre a molécula e o solvente sejam mínimas e, conseqüentemente, reduzindo a solubilidade do material. Deste modo, entende-se que em $\text{pH} < \text{PCZ}$ a superfície do adsorvente apresenta uma carga líquida positiva, onde uma grande quantidade de ânions é adsorvida a fim de balancear as cargas positivas, e em $\text{pH} > \text{PCZ}$ a superfície apresenta uma carga líquida negativa, sendo mais eficientes na remoção de materiais catiônicos (SANTOS et al., 2005).

4.1.4 Análise de área superficial BET

Por meio da análise da área superficial específica e dos poros das cápsulas com e sem líquido iônico imobilizado pelo método Brunauer, Emmet, Teller constatou-se que as cápsulas com IL se destacam quanto ao tamanho da área superficial (em 110%) e o volume de poros é praticamente o mesmo. No entanto, a ausência do IL nas cápsulas de alginato de sódio resultou em poros com maiores diâmetros, em ambos os casos classificados como mesoporos (2-50nm) (IŞIK; UĞRAŞKAN, 2021). Os dados provenientes da análise BET estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise de BET das cápsulas de alginato de sódio com e sem IL impregnado

	Cápsulas com IL	Cápsulas sem IL
Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	0,567	0,270
Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)*	0,0022	0,0018
Raio médio de poros (Å)	78,4278	135,343

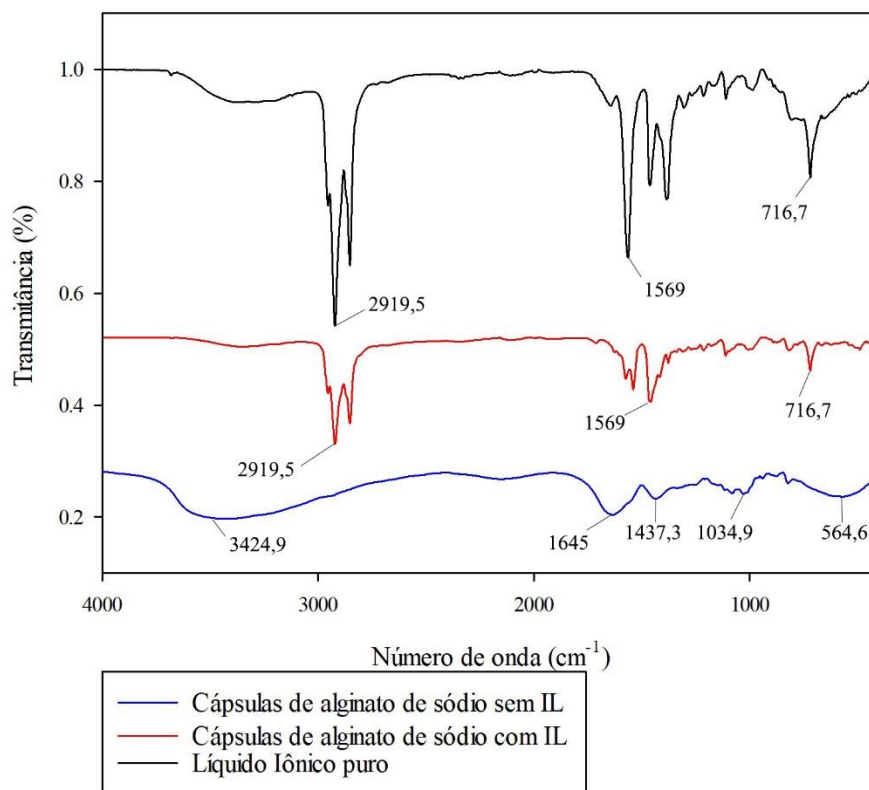
Nota: *Para poros menores que 1182,3Å de raio a $P/P_0=0,99183$. 1 Å equivale a 0,1nm ou 10^{-10}m . Fonte: Adaptado do laboratório da SATC (2021).

Comparadas a alguns estudos realizados com cápsulas de alginato de sódio, as cápsulas em estudo apresentaram maior raio médio dos poros. Apesar disto, contam com menores volumes de poros, bem como menor área superficial BET (IŞIK; UĞRAŞKAN, 2021; XI et al., 2021; ZHANG; XU; YANG, 2021; ZHAO; OUYANG; YANG, 2021), indicando que a eficiência de adsorção pode ser melhorada se a superfície e o volume de poros das cápsulas forem aumentados por meio de testes futuros com adição de agentes porogênicos.

4.1.5 FT-IR

Esta análise foi realizada para investigar a natureza química dos componentes antes e após o encapsulamento. O espectro referente ao IL puro à base de fosfônio apresentou bandas características a $716,7\text{cm}^{-1}$ (associada a vibração de alongamento P–C (MCIVOR et al., 1958)), 1569cm^{-1} (atribuído a alongamentos C=O, o qual está presente no íon decanoato (IŞIK; UĞRAŞKAN, 2021)) e $2919,5\text{cm}^{-1}$ (atribuído ao alongamento P^+-O^- (MCIVOR et al., 1958)). Destaca-se a semelhança entre os espectros referentes à cápsula de alginato de sódio com IL impregnado e ao IL puro, este último com maior incremento na banda 1569cm^{-1} , o que comprova a impregnação do IL nas cápsulas de alginato de sódio. Já a cápsula de alginato de sódio pura apresenta espectro um pouco mais distinto das demais amostras, com bandas características a 1035cm^{-1} (indica o alongamento C–O (ZHANG; XU; YANG, 2021)), 1645cm^{-1} , $1437,3\text{cm}^{-1}$ (representam o alongamento assimétrico COO e o alongamento simétrico COO, respectivamente (ZHANG; XU; YANG, 2021)) e $3424,9$ (atribuída aos alongamentos de grupos hidroxila (-OH) (ZHANG; XU; YANG, 2021)). Resultados similares da análise FTIR do IL puro e das cápsulas de alginato de sódio puras foram encontrados em trabalhos com os mesmos materiais (MACHADO, 2021; ZHANG; XU; YANG, 2021). O primeiro pico ($564,6\text{cm}^{-1}$) do espectro das cápsulas sem IL não é comumente observado no FT-IR do alginato de sódio, mas pode estar relacionado à presença do NaOH utilizado no preparo do material (RASYIDAH; NORASHIKIN; MOHAMED, 2012). O gráfico resultante do FTIR do material em estudo pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 - Ensaio FT-IR das cápsulas e do Líquido Iônico puro

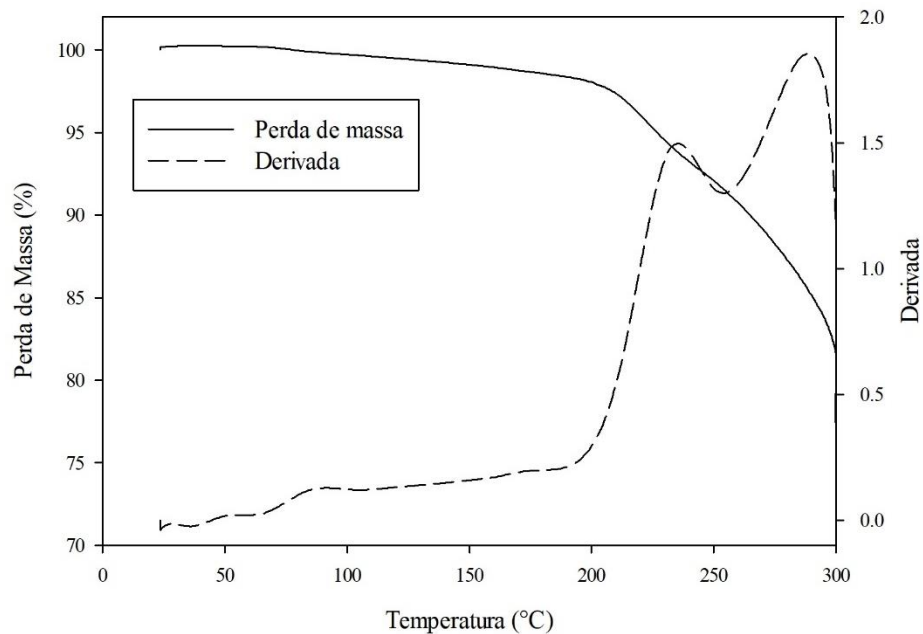


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.1.6 Análise termogravimétrica (TGA)

A perda de massa total obtida para as cápsulas de alginato de sódio com IL imobilizado foi de 23,19%. Na temperatura de 196,51°C ocorre o primeiro evento de perda de massa (6,07%), se estendendo até a temperatura de 249,76°C. Entre as temperaturas 249,76°C e 300°C, final do ensaio, têm-se a ocorrência do evento da perda de massa mais expressiva da amostra (15,31%). Comparativamente ao mesmo IL imobilizado em outra matriz sólida, um percentual similar de perda de massa ocorreu no primeiro momento, no entanto, o alginato de sódio apresentou maior estabilidade térmica (MACHADO, 2021). O gráfico da análise térmica da amostra é apresentado na Figura 9.

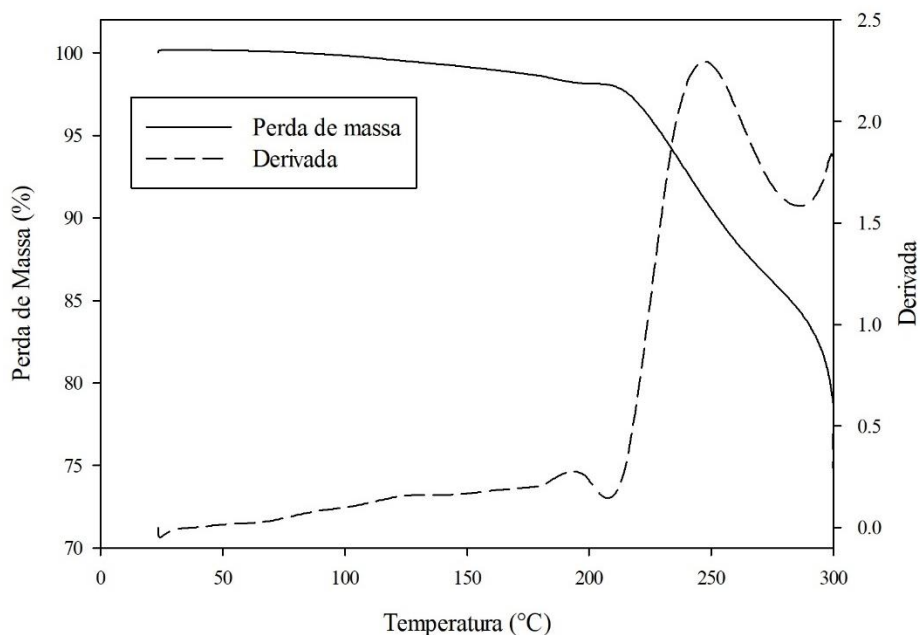
Figura 9 - Ensaio TGA das cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Segundo o relatado por Machado (2021), a análise termogravimétrica do decanoato de trihexil(tetradecil)fosfônio revelou que este IL sofre uma perda de 2,38% da massa até a temperatura de 150°C (referente à umidade), 90,66% entre 250-430°C, 2,51% entre 440-525°C e 0,79% restante. Já para as cápsulas de alginato de sódio sem IL impregnado, a perda de massa total obtida foi um pouco maior (26,08%), indicando que o IL aumentou a estabilidade térmica das cápsulas. Na temperatura de 215,16°C ocorre o primeiro evento de perda de massa (13,26%), se estendendo até a temperatura de 286,02°C, sendo mais alto que o observado nas cápsulas com IL imobilizado, o que corrobora com a informação de que há maior teor de água nas cápsulas de alginato puras, uma vez que o primeiro evento de perda de massa está geralmente relacionado à evaporação de água livre (DAI et al., 2018). Entre as temperaturas 286,01°C e 300°C, final do ensaio, têm-se a ocorrência de um novo evento da perda de massa (13,54%). No trabalho de Németh *et al.* (2015) foram obtidos níveis de perda de massa similares. No entanto, em muitas das pesquisas realizados com matrizes de alginato de sódio destinadas a adsorção de substâncias, o primeiro evento de perda ocorre geralmente em temperaturas mais baixas que o observado neste estudo (60 a 180°C), devido provavelmente a um maior teor de água contido nas amostras. O segundo momento que ocorre acima de 200°C é referente às perdas ocasionadas pela decomposição de compostos orgânicos, como o alginato (DAI et al., 2018; KARTHIKEYAN; MEENAKSHI, 2021). A análise TGA das cápsulas puras pode ser observado no gráfico na Figura 10.

Figura 10 - Ensaio TGA das cápsulas de alginato de sódio sem IL impregnado



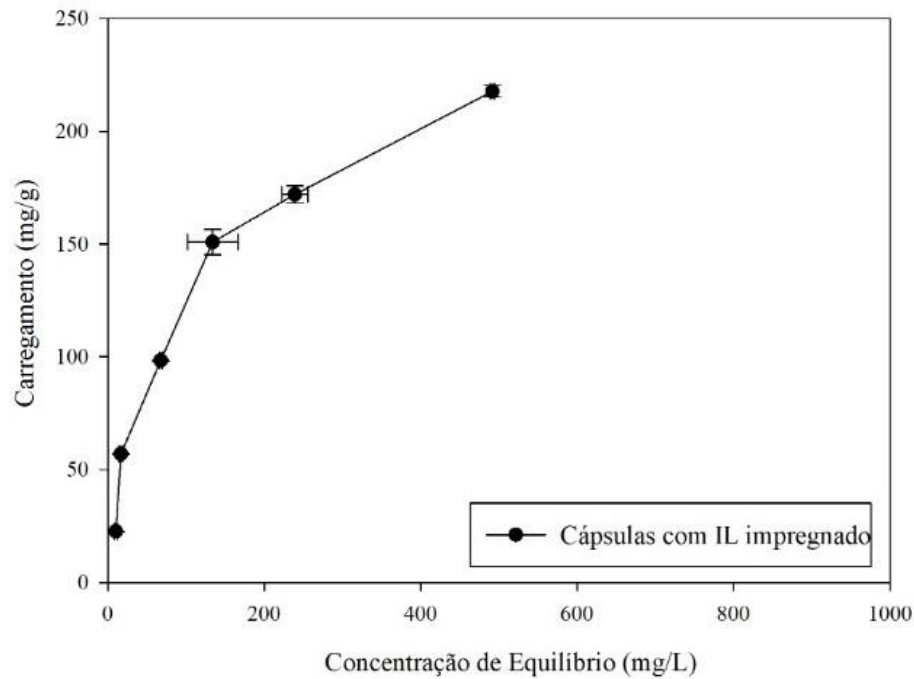
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.2 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

4.2.1 Etapa experimental

A capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente no perfil de isoterma foi de $217,81 \pm 2,6 \text{ mg g}^{-1}$. Os resultados obtidos no ensaio de isoterma de adsorção podem ser visualizados no gráfico da Figura 11 e comparados na Tabela 5 com trabalhos que utilizaram líquidos iônicos livres e imobilizados em matrizes sólidas para extração de 2,4-DCP e 2,4-D, herbicida constituído de 2,4-DCP. A concentração inicial média de 2,4-DCP estava em $976,94 \pm 23,6 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 11 - Gráfico da isoterma de adsorção com 2,4-DCP



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Os dados experimentais apontaram que não existe diferença estatisticamente significativa entre a concentração inicial e final de 2,4-DCP nas amostras em que o contaminante foi mantido em contato com as cápsulas de alginato de sódio puras ($p > 0,05$), segundo teste de Tukey (5%). Deste modo, o carregamento promovido pelas cápsulas de alginato de sódio sem IL impregnado não foi calculado.

Tabela 5 - Comparativo da capacidade máxima de adsorção com trabalhos similares

(continua)

Líquido Iônico	Matriz de Adsorção	Qmax (mg g ⁻¹)	Autor
ILs à base de 1-benzilimidazol e 1-metilimidazol	Polímeros de ciclodextrina	29,58	(RAOOV; MOHAMAD; RADZI, 2013)
IL à base de metilimidazol	Estrutura metal orgânica (MOF)	448,00	(SARKER; AHMED; JHUNG, 2017)
Brometo de 1-butil-3-vinilimidazólio	Superfície de sílica	239,7	(ZHU et al., 2019 ^a)

(conclusão)

Líquido Iônico	Matriz de Adsorção	Q _{max} (mg g ⁻¹)	Autor
Cátions trihexiltetradecilfosfônio com ânions decanoato	Não se aplica	600,00	(SKORONSKI et al., 2020)
Ils à base de N-metilimidazol e 1-bromobutano	Compósito de quitosana / MOF	265,25	(HUANG et al., 2020)
Trihexiltetradecilfosfônio decanoato	Cápsulas de polisulfona	454,54	(MACHADO et al., 2021)
Trihexiltetradecilfosfônio decanoato	Cápsulas de alginato de sódio	217,81	Este estudo

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.2.2 Modelos de isoterma de adsorção

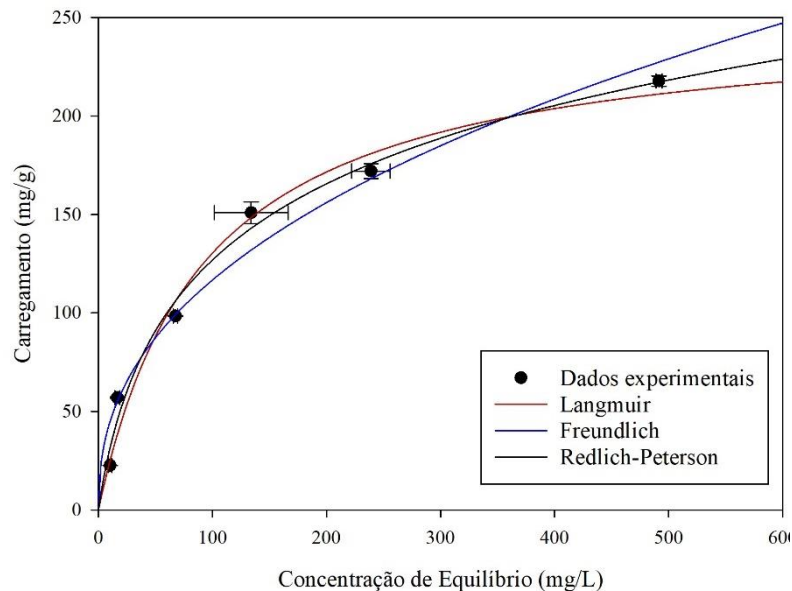
Aplicando-se os dados experimentais aos modelos matemáticos de *Langmuir*, *Freundlich* e *Redlich-Peterson*, conforme equações descritas no item 3.4.3, foi possível determinar importantes parâmetros da isoterma de adsorção. O modelo de *Langmuir* obteve Q_{max} igual a 250,79mg g⁻¹ e K_l de 0,011L mg⁻¹. O Fator de Separação (RL) se encontrou entre 0 e 1 (0,086), indicando que o processo de adsorção é favorável (CARDOSO, 2010; DOTTO et al., 2011; NASCIMENTO et al., 2019). O modelo possui uma correção R² de 0,980. Comparando com os parâmetros obtidos em estudos que utilizaram materiais adsorventes diferentes, o R² deste estudo é mais elevado (YUAN et al., 2016; SIMSEK et al., 2017; MACHADO et al., 2021), bem como a capacidade máxima de adsorção do 2,4-DCP (AKHTAR et al., 2006; KUŚMIEREK; SZALA; ŚWIATKOWSKI, 2016; YAN et al., 2016; KALDERIS et al., 2017; SIMSEK et al., 2017) .

A linearização do modelo de *Freundlich* resultou no parâmetro K_f igual a 16,998 (mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}, com R² de 0,964. O fator *n* obtido foi de 2,389, sendo 1 < *n* < 10, o que significa que as condições são favoráveis à adsorção e que o processo ocorre por fisissorção. Neste tipo de processo a adsorção ocorre por meio de interações fracas, como a de van der Waals, não havendo ligações químicas (SILVA NETO et al., 2018). No trabalho de Machado et al. (2021) foram encontrados valores similares de *n* (2,495) e R² (0,944) na adsorção de 2,4-DCP com CYPHOS IL-103 imobilizado em cápsulas de polisulfona. Já na pesquisa de Raoov, Mohamad

e Radzi (2013), que utilizaram IL à base de imidazólio para remoção de 2,4-DCP da água, os parâmetros K_f e n encontrados foram mais baixos, e foi o modelo que melhor se adequou aos dados experimentais.

Por fim, por meio do modelo de *Redlich-Peterson* foram determinados os parâmetros K_{rp} , α_{rp} e β , sendo eles $4,199L\ mg^{-1}$, $0,053L\ mg^{-1}$ e $0,819$, respectivamente. O expoente de *Redlich-Peterson* (β) indica que há um baixo grau de heterogeneidade na superfície de adsorção, pois o valor se aproxima mais de 1 do que de zero (CARDOSO, 2010; DOTTO et al., 2011; NASCIMENTO et al., 2019), o que indica que a morfologia ao longo da superfície do material é mais homogênea, com tamanhos de poros similares. Deste modo, existe baixa heterogeneidade na energia dos sítios de adsorção (CARDOSO, 2010; DOTTO et al., 2011; NASCIMENTO et al., 2019). Esse modelo foi o que melhor se adequou aos dados experimentais, uma vez que apresentou R^2 de 0,987, estando mais próximo de 1. O mesmo ocorreu na pesquisa de Machado *et al.* (2021), onde o modelo de *Redlich-Peterson* apresentou R^2 mais otimizado (0,967) e valor de β de 0,86. Os três modelos podem ser observados na Figura 12.

Figura 12 - Modelos de isoterma de adsorção



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

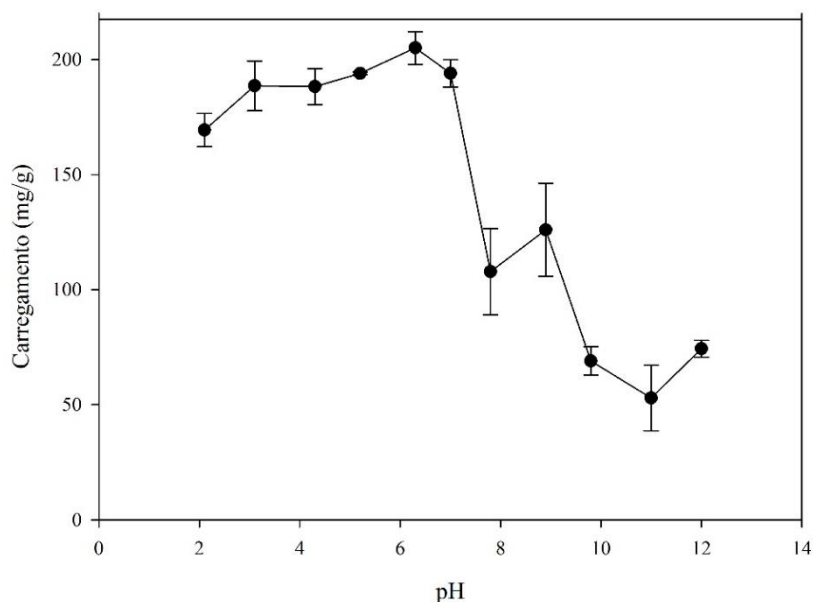
4.3 EFEITO DO PH DO MEIO

Nos resultados alcançados nos testes que determinaram a influência que o pH do meio pode exercer no potencial de extração de 2,4-DCP da água por meio do seu contato direto com

as cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado, destacou-se o pH 6,3, no qual o carregamento observado foi o maior dentre os demais ($205,05\text{mg g}^{-1}$), conforme indicam os dados do APÊNDICE A. Neste caso, a concentração inicial média de 2,4-DCP estava em $972,96\pm 66,3\text{ mg L}^{-1}$. O pH do meio exerce de fato influência sobre a capacidade de extração do contaminante pelas cápsulas em estudo, posto que o carregamento é consideravelmente reduzido em ambientes mais alcalinos. O processo de adsorção do 2,4-DCP foi favorecido em pHs próximos à neutralidade (entre 6,0 e 7,0). No entanto, submetidos ao teste de Tukey (5%) as médias dos carregamentos atingidos em pH 6,0 não demonstraram diferença estatisticamente significativa em relação às médias dos carregamentos obtidos nos pHs 3,0, 4,0, 5,0 e 7,0 ($p>0,05$), o que releva que o processo é somente prejudicado em meios alcalinos ($\text{pH}>7,0$) ou muito ácidos ($\text{pH}<3,0$).

Considerando que o pKa do 2,4-DCP é 7,9 (HMDB, 2021), a influência exercida pelo pH do meio pode ser explicada devido ao fato de que a substância se encontra em seu estado não-ionizado ($\text{pH}<\text{pKa}$), reduzindo sua solubilidade em água, e conseqüentemente, facilitando sua extração em $\text{pH}<7,9$, neste caso. No gráfico da Figura 13 é possível observar a redução do potencial de extração do 2,4-DCP da água a partir do pH 8,0, mantendo-se abaixo de 130mg g^{-1} a partir deste ponto.

Figura 13 - Gráfico da influência do pH do meio na extração de 2,4-DCP da água



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Condições similares de pH ideal foram obtidas em trabalhos cujo objetivo foi remover 2,4-DCP do meio aquoso por meio da aplicação de diferentes ILs livres ou imobilizados em

matrizes sólidas. As condições mais favoráveis de pH do meio encontradas nestes trabalhos estão especificadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Comparativo do pH ideal encontrado neste trabalho com a literatura

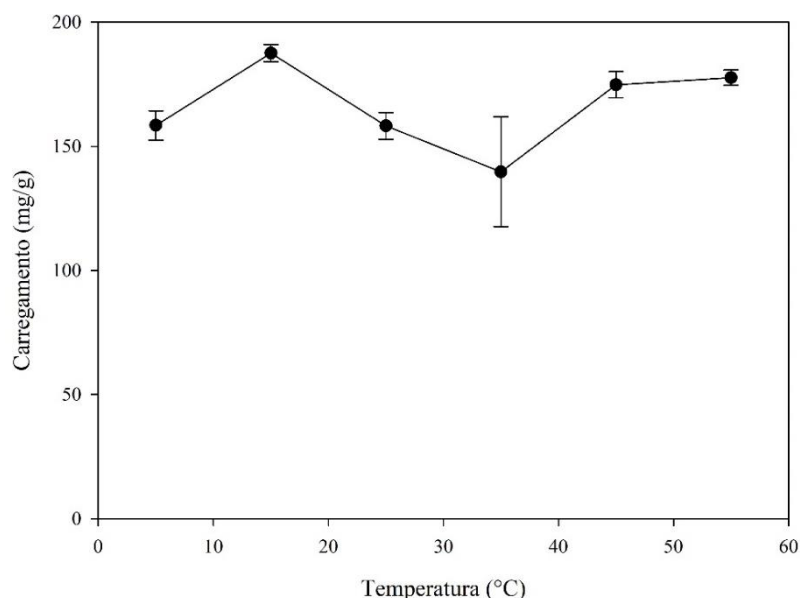
Líquido Iônico	Matriz de Adsorção	pH ideal	Autor
Tetracloroferrato de trihexiltetradecilfosfônio (III)	NA	< 6,5	(DENG et al., 2011)
Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio	NA	4,0	(LIANG et al., 2011)
Hexafluorofosfato de 1-butil 3 metilimidazólio	Membrana líquida de emulsão (ELM)	6,5	(BALASUBRAMANIAN; VENKATESAN, 2012)
Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio	NA	< 7,0	(LAKSHMI; BALASUBRAMANIAN; VENKATESAN, 2013)
ILs à base de 1-benzilimidazol e 1-metilimidazol	Polímeros de ciclodextrina	6,0 < pH < 8,0	(RAOOV; MOHAMAD; RADZI, 2013)
Hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio	NA	7,5	(REN et al., 2014)
Ils à base de imidazólio	Organossílicas	2,0	(MOUSAVI et al., 2019)
Imidazol e 3-(cloropropil) trimetoxissilano	Nanocompósitos de sílica e quitosana	6,0	(QIU et al., 2019)
Brometo de 1-butil-3-vinilimidazólio	Superfície de sílica	3,0 < pH < 7,0	(ZHU et al., 2019 ^a)
Cátions trihexiltetradecilfosfônio com ânions decanoato ou bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinato	NA	< 6,0	(SKORONSKI et al., 2020)
Trihexiltetradecilfosfônio decanoato	Cápsulas de polisulfona	3,0 < pH < 9,0	(MACHADO et al., 2021)
Trihexiltetradecilfosfônio decanoato	Cápsulas de alginato de sódio	3,0 < pH < 7,0	Este estudo

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.4 EFEITO DA TEMPERATURA DO MEIO

Por meio da análise dos dados obtidos no ensaio para a determinação da influência que a temperatura do meio possui no potencial de extração do 2,4-DCP da água pelas cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado e aplicação do teste de Tukey a 5% de significância, o único tratamento que mostrou possuir diferença estatisticamente significativa de todos os demais foi referente à temperatura de 15°C ($p < 0,05$), demonstrando ser a condição mais favorável à extração de 2,4-DCP da água pelas cápsulas em estudo, uma vez que apresentou menor concentração de equilíbrio e maior carregamento (APÊNDICE B). Baixas temperaturas promovem adsorção física, indicando que a adsorção provavelmente está acontecendo por fisissorção, ou seja, o processo é exotérmico. Neste caso, altas temperaturas diminuem as taxas de adsorção (SPEIGHT, 2018). Adicionalmente, os únicos tratamentos que se diferenciaram estatisticamente entre si foram referentes às temperaturas de 35 e 55°C ($p < 0,05$). No gráfico da Figura 14 é possível perceber que a temperatura de 15°C se destaca no que tange ao carregamento calculado.

Figura 14 - Gráfico da influência da temperatura na capacidade de extração de 2,4-DCP



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

O trabalho de Machado *et al.* (2021) revelou que a temperatura não representou significativa influência na capacidade de adsorção dos compostos fenólicos pelo IL encapsulado em polisulfona. No entanto, outros trabalhos que utilizaram ILs para a remoção de

2,4-DCP da água mostraram que o processo foi favorecido em determinadas temperaturas, como é exibido na Tabela 7.

Tabela 7 - Comparativo da temperatura ideal encontrada neste trabalho com a literatura

Líquido Iônico	Matriz de Adsorção	Temperatura ideal (°C)	Autor
Hexafluorofosfato de 1-butil 3 metilimidazólio	Membrana líquida de emulsão (ELM)	29,8	(BALASUBRAMANIAN; VENKATESAN, 2012)
ILs à base de 1-benzilimidazol e 1-metilimidazol	Polímeros de ciclodextrina	24,8	(RAOOV; MOHAMAD; RADZI, 2013)
Hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio	NA	25	(REN et al., 2014)
Imidazol e 3-(cloropropil) trimetoxissilano	Nanocompósitos de sílica e quitosana	30	(QIU et al., 2019)
Brometo de 1-butil-3-vinilimidazólio	Superfície de sílica	45	(ZHU et al., 2019 ^a)
Cátions trihexiltetradecilfosfônio com ânions decanoato ou bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinato	NA	20	(SKORONSKI et al., 2020)
Trihexiltetradecilfosfônio decanoato	Cápsulas de polisulfona	25	(MACHADO et al., 2021)
Trihexiltetradecilfosfônio decanoato	Cápsulas de alginato de sódio	15	Este estudo

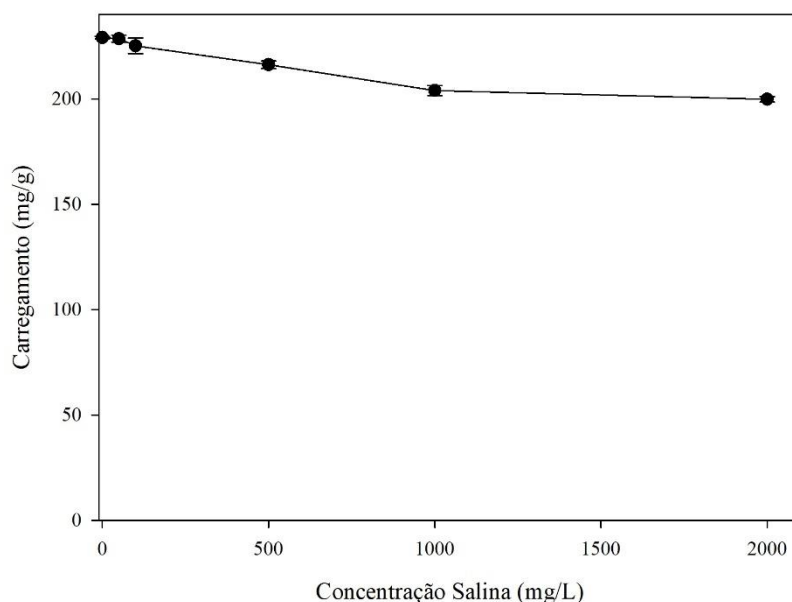
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.5 EFEITO DA PRESENÇA DE SAL NO MEIO

Constatou-se que a concentração salina influencia negativamente a capacidade de extração do 2,4-DCP da água pelo contato direto com as cápsulas em estudo, reduzindo o carregamento em cerca de 12% na concentração de NaCl mais elevada dentre as testadas (2000mg L⁻¹). Segundo a ANOVA e teste de Tukey (5%), as concentrações de 0, 50 e 100mg de NaCl L⁻¹ não apresentam diferença estatisticamente significativa entre si (p>0,05), constatando-se que concentrações do sal a partir de 500mg L⁻¹ são prejudiciais ao tratamento

com o IL encapsulado. No entanto, não se pode afirmar que concentrações entre 100 e 500mg de NaCl L⁻¹ não são danosas nesta situação. Ademais, não diferem significativamente entre si as concentrações de 1000 e 2000 mg de NaCl L⁻¹ ($p>0,05$). Em um trabalho desenvolvido com o mesmo IL em condição livre constatou-se que a presença de NaCl no meio não causou influência na extração de 2,4-DCP com concentrações do sal entre 0 e 2000mg L⁻¹ (SKORONSKI et al., 2020). O mesmo resultado foi constatado no trabalho de Machado (2021), onde o CYPHOS IL-103 estava imobilizado em polisulfona e os testes ocorreram com concentrações de sal entre 0 e 1000mg L⁻¹. Em contrapartida, Fan *et al.* (2014) observaram que a eficiência de extração de fenóis por outro tipo de IL pode ser elevada em 5% quando são adicionados cerca de 5% de NaCl no meio aquoso. Deste modo, a influência da concentração de NaCl pode estar relacionada com a natureza do líquido iônico e com a interação entre o sal e os constituintes da matriz sólida, quando utilizada. O gráfico da Figura 15 demonstra o comportamento das cápsulas em estudo no que se refere à extração de 2,4-DCP da água em ambientais com as concentrações de NaCl avaliadas. O APÊNDICE C traz os valores de carregamento e concentração de equilíbrio obtidos. Neste caso, a concentração inicial de 2,4-DCP estava em 1.052,89±40,8mg L⁻¹.

Figura 15 - Gráfico da influência da concentração salina na extração de 2,4-DCP da água



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.6 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CONTAMINANTE

Os resultados obtidos no ensaio que avaliou a influência que a concentração inicial de 2,4-DCP exerce na capacidade de extração do mesmo contaminante da água pelas cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado, bem como seu percentual de remoção, estão exibidos na Tabela 8.

Tabela 8 - Influência da concentração inicial de 2,4-DCP na extração do mesmo da água

Concentração Inicial de 2,4-DCP (mg L⁻¹)	Carregamento (mg g⁻¹)	Remoção de 2,4-DCP (%)
1	0,05±0,04	19,99±5,5
10	1,99±0,02	77,88±0,7
50	13,42±0,23	94,35±1,6
100	27,06±0,09	96,09±0,3
500	127,53±2,3	95,61±1,7
1000	169,56±0,3	70,55±0,1

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

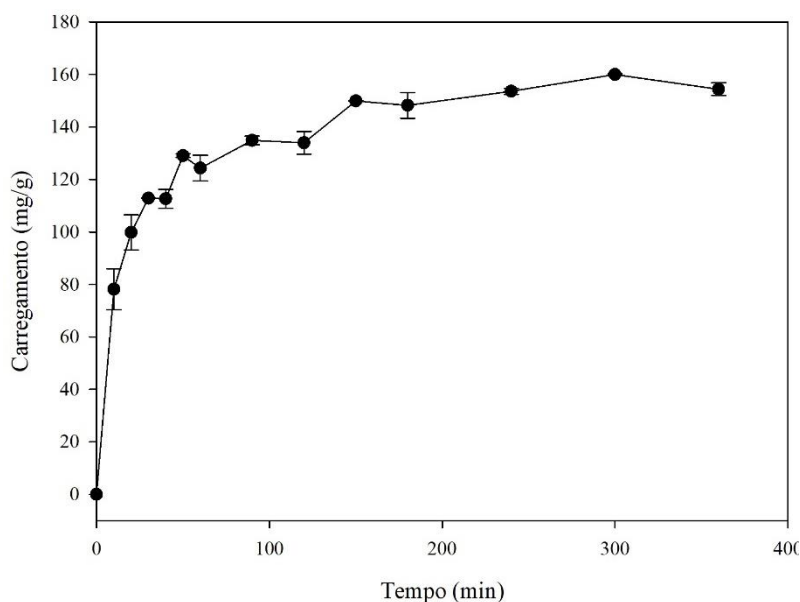
Percebe-se que o carregamento cresce conforme a concentração inicial de 2,4-DCP no meio também aumenta, pois a concentração inicial fornece uma importante força motriz entre a fase aquosa e a fase sólida, a fim de superar todas as resistências de transferência de massa de 2,4-DCP (RAOOV; MOHAMAD; RADZI, 2013). A porcentagem de remoção aumenta com o acréscimo da concentração inicial de 2,4-DCP, até 100mg L⁻¹, quando atinge cerca de 96% de remoção. Em seguida passa a decrescer conforme a concentração inicial do contaminante aumenta e um equilíbrio é alcançado. Isto ocorre pois em menores concentrações existe mais sítios ativos no adsorvente do que íons de 2,4-DCP na solução, enquanto que o inverso ocorre em maiores concentrações. Ou seja, em menores concentrações não há uma força motriz suficiente para superar as resistências de transferência de massa do 2,4-DCP para a matriz sólida, o que ocasiona uma menor porcentagem de remoção (RAOOV; MOHAMAD; RADZI, 2013). Os dados também revelam que em baixas concentrações (1mg L⁻¹) o 2,4-DCP pode ser removido em até 20% do meio aquoso, já em concentrações acima de 10mg L⁻¹ o mesmo contaminante pode atingir uma remoção de aproximadamente 78%. Em concentrações elevadas (1000mg L⁻¹) o percentual de remoção do 2,4-DCP passa a decrescer, como o esperado, apontando que o processo parece não ser indicado para efluentes mais diluídos. Assim como Huang *et al.* (2020), Raoov, Mohamad e Radzi (2013) também perceberam o mesmo comportamento em sua pesquisa, no entanto, seus dados revelaram que o equilíbrio foi atingido com 80mg L⁻¹ de 2,4-DCP e 80% da remoção ocorreu com 20mg L⁻¹.

4.7 ENSAIO CINÉTICO

4.7.1 Etapa experimental

O equilíbrio cinético foi atingido com um tempo de contato de aproximadamente 50 minutos, que correspondeu ao carregamento de $129,07 \pm 0,7 \text{ mg g}^{-1}$ e concentração de equilíbrio de $449,97 \pm 2,6 \text{ mg L}^{-1}$. Entre o tempo de contato de 10 e 50 minutos a concentração de equilíbrio reduziu gradativamente e, conseqüentemente, o carregamento aumentou proporcionalmente. Segundo o teste de Tukey (5%), nenhuma das médias de C_e e q obtidas entre o tempo de contato de 60 minutos e a última amostragem, que correspondeu a 3960 minutos (66h), apresentaram diferença estatisticamente significativa entre si ($p > 0,05$). O comportamento cinético pode ser observado na Figura 16. Neste caso, a concentração inicial de 2,4-DCP na amostra aquosa estava em $966,42 \pm 15,9 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 16 - Gráfico do ensaio cinético da extração de 2,4-DCP da água



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

O tempo de equilíbrio encontrado neste trabalho pode ser comparado com os trabalhos citados na Tabela 9.

Tabela 9 - Comparativo do tempo de equilíbrio encontrado neste trabalho com a literatura

Líquido Iônico	Matriz de Adsorção	Tempo de equilíbrio	Autor
Tetracloroferrato de trihexiltetradecilfosfônio (III)	NA	20min	(DENG et al., 2011)
Tetrafluoroborato de 1-butyl-3-metilimidazólio	NA	4min	(LIANG et al., 2011)
Hexafluorofosfato de 1-butyl 3 metilimidazólio	Membrana líquida de emulsão (ELM)	5min	(BALASUBRAMANIAN; VENKATESAN, 2012)
Tetrafluoroborato de 1-butyl-3-metilimidazólio	NA	10min	(LAKSHMI; BALASUBRAMANIAN; VENKATESAN, 2013)
ILs à base de 1-benzilimidazol e 1-metilimidazol	Polímeros de ciclodextrina	120min	(RAOOV; MOHAMAD; RADZI, 2013)
Hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio	NA	15min	(REN et al., 2014)
Imidazol e 3-(cloropropil) trimetoxissilano	Nanocompósitos de sílica e quitosana	35h	(QIU et al., 2019)
Brometo de 1-butyl-3-vinilimidazólio	Superfície de sílica	60min	(ZHU et al., 2019 ^a)
Cátions trihexiltetradecilfosfônio com ânions decanoato ou bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinato	NA	10min	(SKORONSKI et al., 2020)
Trihexiltetradecilfosfônio decanoato	Cápsulas de alginato de sódio	50min	Este estudo

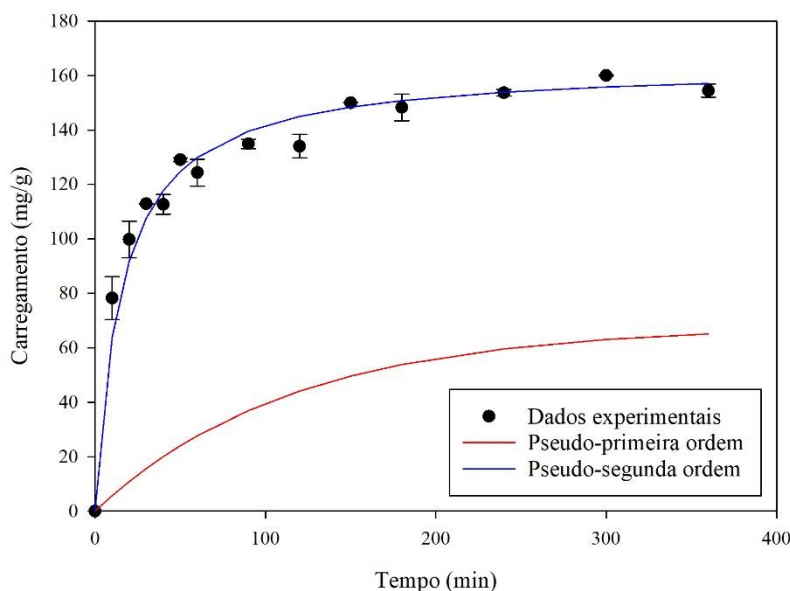
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.7.2 Modelos cinéticos de adsorção

Por meio da aplicação do modelo de pseudo-primeira ordem se obteve K_1 e q_e igual a $8,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $68,02 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente, e o modelo gerou um R^2 de 0,842, indicando que não se ajusta de forma satisfatória aos dados obtidos experimentalmente. Portanto, aplicou-se

o modelo de pseudo-segunda ordem, onde se obteve K_2 igual a $3,8 \cdot 10^{-4} \text{min}^{-1}$ e q_e de $163,93 \text{mg g}^{-1}$. Este modelo apresentou R^2 de 0,998, mostrando que se adequa melhor aos dados experimentais e indicando que a adsorção de 2,4-DCP em IL à base de fosfônio imobilizado em cápsulas de alginato de sódio caracteriza cinética de segunda ordem. Sabendo-se o valor do raio da partícula adsorvente ($0,106 \text{cm}$) foi possível determinar o tempo de meia adsorção ($t_{1/2}$) e o coeficiente de difusão (D), os quais resultaram nos valores de $15,705 \text{min}$ e $2,14 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{min}^{-1}$, respectivamente. Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem estão apresentados na Figura 17.

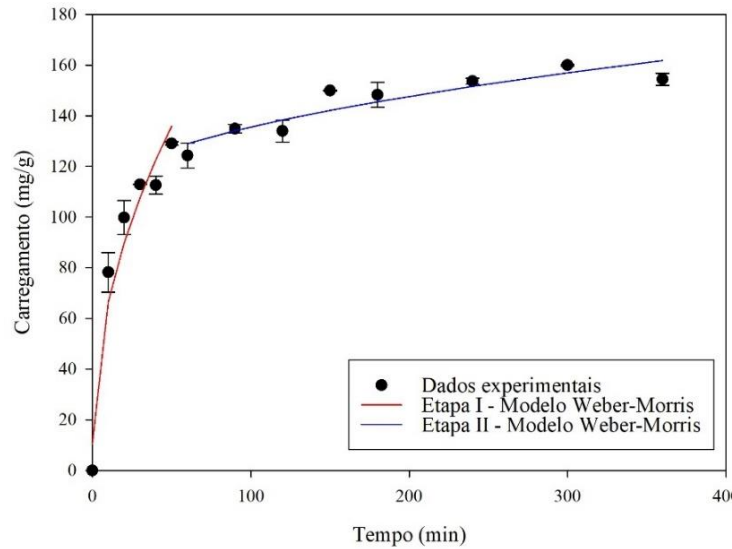
Figura 17 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Autores que trabalharam com adsorção de 2,4-DCP e compostos fenólicos por meio da aplicação de líquidos iônicos também obtiveram melhores ajustes em modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem (RAOOV; MOHAMAD; RADZI, 2013; ZHU et al., 2019; HUANG et al., 2020; MACHADO et al., 2021). Aplicando-se os dados ao modelo *Weber-Morris*, o gráfico foi dividido em duas etapas. Segundo Ferreira *et al.* (2019), a primeira etapa é um modelo linear que pode ser atribuído ao estado de difusão intrapartícula, enquanto a segunda etapa se refere a fase de equilíbrio. O gráfico pode ser observado na Figura 18.

Figura 18 - Modelo cinético de Weber-Morris



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A curva do gráfico da Figura 18 passa pela origem, indicando que a difusão intrapartícula está controlando a adsorção. A etapa I ocorreu nos tempos de 0 a 50 minutos, passando então para a etapa de equilíbrio, conforme também observado no trabalho de Machado (2021). Os dados obtidos na primeira e segunda etapas estão descritos na Tabela 10, onde pode-se perceber que a constante de difusão intrapartícula é consideravelmente maior na primeira etapa, enquanto o coeficiente linear é menor, confirmando o comportamento das fases descrito por Ferreira *et al.* (2019). A etapa I apresentou maior nível de ajuste ao modelo e maior coeficiente de difusão, este que se apresentou na mesma ordem de grandeza do coeficiente de difusão encontrado no modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Quanto maior o D , maior a difusividade intrapartícula.

Tabela 10 - Parâmetros das Etapas I e II do modelo Weber-Morris

	Etapa I	Etapa II
K _{di}	17,75	2,91
C	10,32	106,38
R ²	0,95	0,83
D	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$3,11 \cdot 10^{-7}$

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.8 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE EXTRAÇÃO EM AMOSTRA REAL

Os resultados dos parâmetros utilizados para a caracterização das amostras de água bruta e tratada do Rio Caveiras, o qual é utilizado para o abastecimento público do município de Lages-SC, estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11 - Caracterização das amostras de água bruta e tratada do rio amostrado

Parâmetro	Bruto	Tratado
Cor (uC)	26,05±0,1	4,80±0,0
Turbidez (uT)	5,00±0,0	2,00±0,0
Concentração Inicial de 2,4-DCP (mg L ⁻¹)	< 0,10	< 0,10
Sólidos Totais Dissolvidos (mg.STD L ⁻¹)	84,19±6,3	135,34±29,5
Cloretos (mg.Cl ⁻ L ⁻¹)	5,39±0,5	9,75±0,9
Concentração de equilíbrio (mg L ⁻¹)	351,25±23,9	365,30±18,4
Carregamento (mg g ⁻¹)	158,05±5,9 a	154,55±4,5 b

Nota: Médias seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo teste de Tukey (5%). Fonte: Elaborado pela autora (2021).

No ensaio onde se avaliou a capacidade de extração de 2,4-DCP da água bruta e tratada contaminadas propositalmente com 982,51±2,6 e 999,27±10,3mg L⁻¹, respectivamente, testou-se conjuntamente uma amostra de água destilada contaminada com 1024,05±14,6mg de 2,4-DCP L⁻¹, a qual foi utilizada como o branco da amostra. Os resultados de carregamento observados na solução considerada como o branco foram mais satisfatórios do que nas amostras do rio Caveiras de água tratada e bruta (170,29±5,3mg g⁻¹; 154,55±4,5mg g⁻¹; e 158,05±5,9mg g⁻¹, respectivamente), o que demonstra que as substâncias dissolvidas em amostra real influenciam a capacidade de extração do 2,4-DCP pelas cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado, causando uma redução no carregamento de em média 8,06mg g⁻¹. De acordo com o teste de Tukey (5%), as médias dos tratamentos do branco e da água tratada mostraram diferença estatisticamente significativa (p<0,05), mas entre o branco e a água bruta não há diferença significativa (p>0,05). Tal dado pode indicar que substâncias utilizadas no tratamento da água para consumo humano, como o Cl₂ empregado na desinfecção ou possíveis resíduos do coagulante aplicado, tenham interagido com os sítios ativos do material adsorvente ou com os íons do 2,4-DCP presentes no meio, influenciando o processo de adsorção, uma vez que os parâmetros cloretos e STD se destacaram na caracterização da amostra da água tratada.

4.9 CAPACIDADE DE CARREGAMENTO ACUMULADO

Os resultados de carregamento e concentração de equilíbrio obtidos durante os ciclos de adsorção de 118,95±12,8 e 1050,14±71,5mg de 2,4-DCP L⁻¹ pelas cápsulas de alginato de sódio

com IL impregnado da água demonstraram que há capacidade de acumular carregamento, até certo ponto. Percebeu-se que em concentrações mais baixas de contaminante as cápsulas cessam o processo de extração após aproximadamente nove ciclos. Em concentrações mais elevadas o carregamento é acumulado até o terceiro ciclo, conforme os dados da Tabela 12.

Tabela 12 - Ciclos de adsorção de 2,4-DCP da água pelas cápsulas com IL

Ciclo	Carregamento (mg g ⁻¹)		Concentração de Equilíbrio (mg L ⁻¹)	
	2,4-DCP 100 mg L ⁻¹	2,4-DCP 1000 mg L ⁻¹	2,4-DCP 100 mg L ⁻¹	2,4-DCP 1000 mg L ⁻¹
1°	28,82±0,1	169,56±0,3	4,41±0,38	282,99±1,6
2°	28,16±0,1	39,74±4,8	6,90±0,4	859,71±19,3
3°	28,13±0,2	8,25±0,7	7,21±0,6	985,78±2,7
4°	26,69±0,4		12,93±1,5	
5°	23,15±0,4		27,13±1,5	
6°	13,86±1,1		64,18±4,5	
7°	9,53±0,9		81,55±3,7	
8°	8,25±2,1		86,69±8,4	
9°	5,42±0,6		97,98±2,3	
Acumulado	172,01	217,55	-	-

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

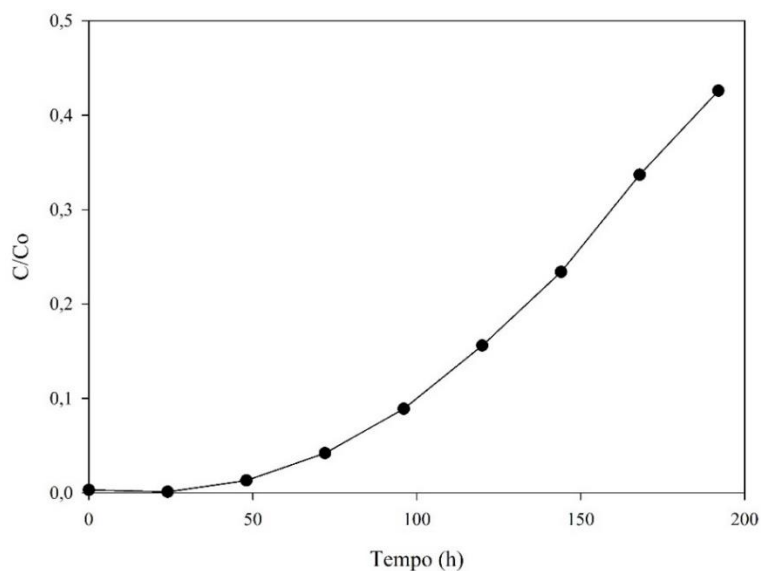
O fato de os somatórios dos carregamentos atingidos em cada ciclo serem maior que os atingidos após o primeiro uso evidencia que a utilização das cápsulas em vários ciclos é vantajosa perante a sua aplicação em etapa única. Nota-se também que quanto maior é a concentração inicial de 2,4-DCP, maior é também o carregamento acumulado. Isto ocorre pois, em menores concentrações, há maior número de sítios ativos no adsorvente do que íons de 2,4-DCP na solução (RAOOV; MOHAMAD; RADZI, 2013). Na pesquisa de Zhu *et al.* (2019) um polímero de sílica funcionalizado com IL à base de imidazólio aplicado na adsorção de 2,4-DCP pôde ser reciclado 5 vezes, resultado similar ao encontrado por Huang *et al.* (2020), que atingiu a máxima adsorção do composto modificado com IL em 4 ciclos de adsorção. Outros autores observaram comportamento parecido de suas matrizes de adsorção com ILs (KARIMI et al., 2010; SIDEK; MANAN; MOHAMAD, 2017). A estabilidade das cápsulas produzidas neste estudo foi atingida após um número de ciclos de adsorção que corroboram com o que já foi observado na literatura, apesar de que no presente trabalho não foi avaliada a reutilização da cápsula, mas sim o sua capacidade de carregamento acumulado.

4.10 PROCESSO EM FLUXO CONTÍNUO

4.10.1 Etapa experimental

Durante o processo em leito fixo de tratamento da água contaminada com 2,4-DCP por meio do contato com o IL encapsulado, a relação entre a concentração final e inicial ao longo do tempo apresentou o comportamento exposto no gráfico da Figura 19. A concentração inicial de 2,4-DCP foi $866,99 \pm 44,3 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 19 - Gráfico do processo em leito fixo de tratamento de água com 2,4-DCP



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Observa-se que a relação de C/C_0 aumentou gradativamente ao longo do tempo, conforme as cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado se aproximavam da saturação. O processo iniciou ($t=0$) com C/C_0 igual a 0,003 (primeira amostra coletada após a solução bruta passar por toda a coluna) e finalizou ($t=192\text{h}$) com C/C_0 igual a 0,426, que corresponderam às concentrações de $2,66 \pm 0,5$ e $369,76 \pm 5,9 \text{ mg de 2,4-DCP L}^{-1}$, respectivamente.

4.10.2 Caracterização e modelo de *Thomas* para adsorção em leito fixo

Dados experimentais referentes ao experimento de adsorção em fluxo contínuo foram reunidos na Tabela 13, os quais foram utilizados para determinar parâmetros relevantes (F_0 , W_{sat} e MTZ), em destaque.

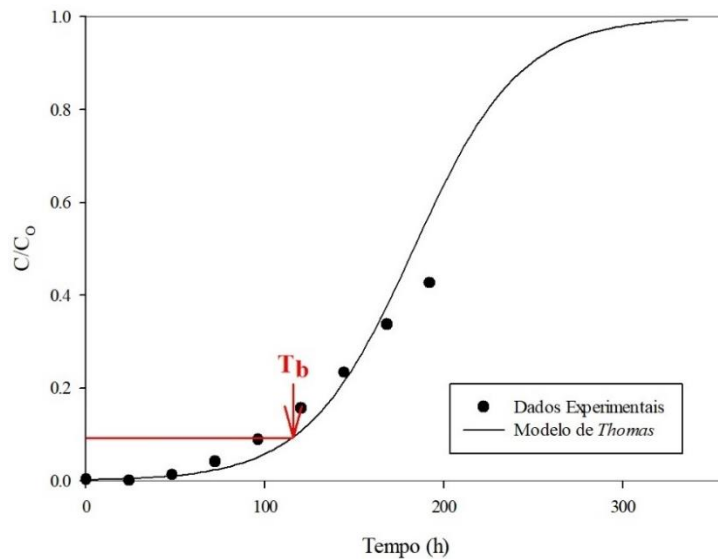
Tabela 13 - Parâmetros da adsorção em fluxo contínuo

Parâmetro	
Diâmetro da coluna - Ø (cm)	1,1
Altura da coluna - L (cm)	8,5
Densidade do leito - ρ (g/cm ³)	0,75
Concentração inicial de 2,4-DCP - Co (mg L ⁻¹)	866,99
Vazão - Q (mL h ⁻¹)	8,0
Velocidade inicial do soluto - v ₀ (cm h ⁻¹)	0,25
Taxa de alimentação do soluto - Fo (mg/h cm²)	0,22
Área abaixo da curva C/Co vs t - Área (cm ²)	110,12
Carregamento de saturação - W_{sat} (mg g⁻¹)	4,42
Carregamento para a massa de cápsulas utilizada - W _b (mg g ⁻¹)	124,31
Zona de Transferência de Massa - MTZ (cm)	8,19

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A MTZ é a porção da coluna na qual ocorre a adsorção do soluto. Quando o início da MTZ atinge o final da coluna, ocorre sua completa saturação, não ocorrendo mais remoção de soluto. A MTZ relatada por Naidu e Mathews (2021) em seu trabalho foi de 22,4cm, maior do que a MTZ observada neste estudo, indicando que as cápsulas de alginado de sódio com IL impregnado, nas condições do ensaio, atingiram a saturação em menor tempo.

A capacidade de adsorção de equilíbrio (q₀) do processo foi determinada por meio da aplicação dos dados experimentais ao modelo de *Thomas*, o qual resultou em um R² de 0,976, indicando grande adequação do modelo. A constante de *Thomas* obtida foi de 3,35.10⁻⁵mL min⁻¹ mg⁻¹, na mesma ordem de grandeza que ocorreu no trabalho de Machado (2021). O parâmetro q₀ resultou em 211,57mg g⁻¹, corroborando com as capacidades máximas de adsorção relatadas em trabalhos similares (CORREA *et al.*, 2019). A Figura 20 apresenta o modelo de *Thomas* aplicado aos dados experimentais.

Figura 20 - Modelo de *Thomas* para experimento de adsorção em leito fixo

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

O tempo de ruptura ocorre quando a eficiência do tratamento passa a ser menor que 90%, ou seja, no momento em que C/C_0 se iguala a 0,1 (WU; YU, 2008). Neste caso, o modelo de *Thomas* mostrou que o tempo de ruptura (T_b) ocorreu com 116 horas. No trabalho de Naidu e Mathews (2021), onde foram utilizados adsorventes cilíndricos estratificados para adsorver 2,4-DCP da água em um fluxo contínuo com vazão de 330mL min^{-1} e concentração inicial de 30mg L^{-1} , obtiveram um tempo de ruptura de 6618min (110h) com C/C_0 igual a 0,05 na ruptura. A altura da coluna utilizada por eles era de 26,8cm. Estes resultados indicam que a natureza do material e fatores como concentração de entrada, vazão e profundidade da coluna influenciam o tempo de trabalho levado para adsorver o contaminante. Outra pesquisa que aplicou 0,35g de fibras de carbono ativado para adsorver 160mg L^{-1} de 2,4-DCP de solução aquosa utilizou uma coluna com diâmetro de 0,7cm e comprimento de 2,6cm em fluxos de entrada do contaminante de $4,0\text{ml min}^{-1}$. Neste estudo, foram necessários apenas 0,66min para atingir a capacidade máxima de adsorção, o sugere a alta capacidade de adsorção e grande taxa de adsorção do material (WANG et al., 2007a). Conforme o relatado por Wu e Yu (2008) em estudo similar, o tempo de ruptura diminuiu com o aumento da taxa de fluxo, com o aumento da concentração de entrada e com a diminuição da profundidade do leito. Os dados também indicaram que a extração de equilíbrio de 2,4-DCP aumentou com a redução da taxa de fluxo e aumento da concentração de entrada de 2,4-DCP e o modelo de *Thomas* foi capaz de prever a curva de ruptura na faixa de concentração (C/C_0) superior a 0,3. Em outra pesquisa, que utilizou resíduo de casca de romã para adsorção de 2,4-DCP da água, a capacidade de ruptura foi menor

do que a capacidade do processo em batelada, o que pode ter ocorrido devido ao menor tempo de contato e ao maior tamanho das partículas, que requerem mais tempo para o equilíbrio e assim, inibindo a capacidade da coluna (BHATNAGAR; MINOCHA, 2009).

4.11 ENSAIOS TOXICOLÓGICOS

4.11.1 Fitotoxicidade com sementes de *L. sativa*

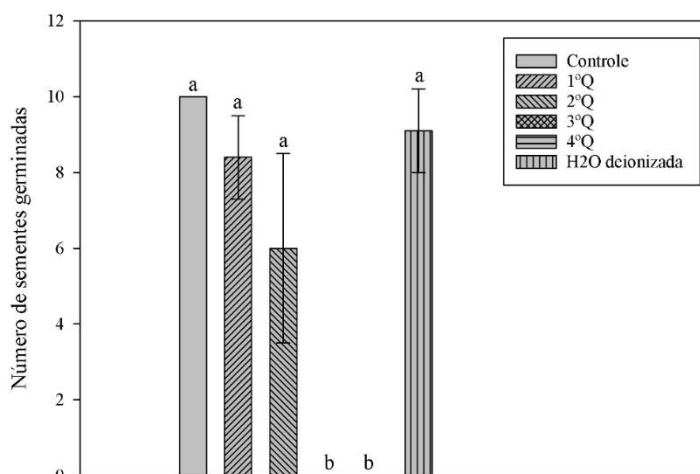
As concentrações de 2,4-DCP nos quartis resultante dos 8 dias do processo em fluxo contínuo de tratamento da água contaminada, por meio de sua passagem em fluxo ascendente pela coluna de cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado, cresceram com o passar do tempo, conforme atingiam maior nível de saturação (Tabela 14).

Tabela 14 - Concentração de 2,4-DCP nos quartis do processo em fluxo contínuo

	Concentração de 2,4-DCP (mg L ⁻¹)
1° Quartil	3,81±0,5
2° Quartil	43,13±7,2
3° Quartil	174,14±12,1
4° Quartil	325,69±16,6
Água deionizada	-

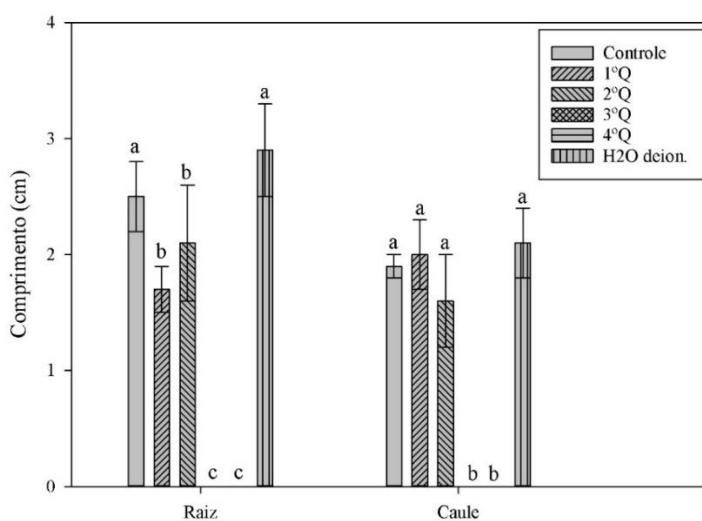
Nota: 1° Quartil é referente ao 1° e 2° dia do processo, 2° Quartil é referente ao 3° e 4° dia do processo, e assim por diante. Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Em relação ao número de sementes germinadas resultante no ensaio, as médias dos grupos controle, água deionizada, 1° e 2° quartis não demonstraram diferença estatisticamente significativa entre si ($p > 0,05$), de acordo com o teste de Tukey (5%). Os quartis 3° e 4° diferenciaram significativamente dos demais grupos ($pp < 0,05$), mas entre si não apresentaram diferença ($p > 0,05$), uma vez que o número de sementes germinadas foi nulo em ambos (Figura 21).

Figura 21 - Número de sementes germinadas no ensaio com *L. sativa*

Nota: Médias seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo teste de Tukey (5%). Fonte: Elaborado pela autora (2021).

No que se refere ao comprimento do caule das sementes de alface germinadas, o resultado obtido foi o mesmo. Os grupos controle, água deionizada, 1º e 2º quartis não apresentaram diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$), enquanto o 3º e 4º quartis se diferenciaram dos demais ($p < 0,05$) e demonstraram ser iguais entre si, pelo teste de Tukey (5%). Já no que tange o comprimento da raiz, o grupo controle se diferenciou significativamente de todos os demais ($p < 0,05$), exceto da água deionizada. Os quartis 1º e 2º não apresentaram diferença significativa entre si, bem como o 3º e 4º ($p > 0,05$) (Figura 22).

Figura 22 - Comprimento da raiz e do caule das sementes de *L. sativa* germinadas

Nota: Médias seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo teste de Tukey (5%). Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Os dados revelam que concentrações de 2,4-DCP a partir de $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ são prejudiciais para o crescimento das raízes da *L. sativa*. No caso do crescimento do caule e germinação das

sementes, concentrações iguais ou menores que 43mg L^{-1} de 2,4-DCP mostram não causar danos de forma significativa à alfaca. De acordo com o Índice de Germinação, a partir do 3º quartil ($[2,4\text{-DCP}] \approx 170\text{mg L}^{-1}$) o contaminante é classificado como muito fitotóxico para alfaca. Já o 1º e o 2º quartil foram classificados como moderadamente fitotóxico e fitotóxico, respectivamente. Um trabalho similar onde os efeitos do 2,4-DCP foram avaliados em sementes de *L. sativa*, conclui-se que o poluente afeta negativamente o crescimento da raiz e do caule, mas que, com base na germinação das sementes, efeitos inibitórios foram observados com uma concentração de 178mg L^{-1} de 2,4-DCP, corroborando com os resultados obtidos neste estudo ($174,14\text{mg L}^{-1}$) (WANG et al., 2015). Os efeitos ecotoxicológicos do 2,4-DCP são descritos por diversos autores (BORZELLECA et al., 1985; LI et al., 2015; DIAO et al., 2020a; YUAN et al., 2020), no entanto existe uma carência de estudos voltados à fitotoxicidade, sobretudo com sementes de alfaca e trigo, para este contaminante. O IL encapsulado provou não acrescentar fitotoxicidade ao meio, para a espécie testada, visto que o ensaio realizado com a água deionizada foi classificado com grau zero (o material potencializa a germinação e o crescimento), diferente do que foi demonstrado em ensaios que determinaram a ecotoxicidade de alguns líquidos iônicos, sobretudo utilizando bactérias e algas como organismos-teste, onde foram comprovados alguns efeitos inibitórios causados pela presença de ILs no meio (BAUMANN; DAUGULIS; JESSOP, 2005; WELLS; COOMBE, 2006; WANG et al., 2007b; CASCON et al., 2011; VENTURA et al., 2012). No trabalho de Machado (2021) constatou-se que houve redução do tamanho das raízes da *L. sativa* que estavam em contato com o CYPHOS-IL-103 livre. O Efeito de Germinação é reduzido no 1º e 2º quartil, chegando ao percentual mínimo de 60%. Já no caso das concentrações mais elevadas de 2,4-DCP, o Efeito de Germinação é anulado. Todos os índices fitotóxicos estão expressos na Tabela 15.

Tabela 15 - Índices fitotóxicos dos quartis provenientes do processo em fluxo contínuo

	Controle	1ºQ	2ºQ	3ºQ	4ºQ	Água deionizada
Efeito de Germinação (%)	100,0	84,0	60,0	0,0	0,0	92,0
Inibição do Crescimento da Raiz (%)	0,0	31,6	15,1	100,0	100,0	-19,1
Inibição do Crescimento do Caule (%)	0,0	-2,5	19,3	100,0	100,0	-7,4
Índice de Germinação (%)	100,0	62,2	50,9	0,0	0,0	109,5
Classificação fitotóxica (grau)	1	2	3	4	4	0

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.11.2 Fitotoxicidade com sementes de trigo

As sementes de trigo demonstraram menor sensibilidade ao 2,4-DCP em comparação às sementes de alface, tratando-se do parâmetro “número de sementes germinadas”, pois as médias obtidas no ensaio indicaram que há diferença estatisticamente significativa apenas no tratamento referente à concentração mais alta do contaminante ([2,4-DCP] $\approx 325\text{mg L}^{-1}$), o qual resultou em um Efeito de Germinação de 38%. Os demais tratamentos não diferenciaram significativamente entre si, revelando que concentrações de 2,4-DCP iguais ou abaixo de 170mg L^{-1} não prejudicam a germinação das sementes de trigo (Tabela 16).

Tabela 16 - Número de sementes germinadas no ensaio com trigo

Tratamento	Média	Efeito de Germinação (%)
Controle	9,0 \pm 1,2 a	90,0
1°Q	8,4 \pm 1,5 a	84,0
2°Q	8,6 \pm 1,3 a	86,0
3°Q	8,4 \pm 1,3 a	84,0
4°Q	3,8 \pm 3,1 b	38,0
Água deionizada	6,8 \pm 2,6 a	68,0

Nota: Médias seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo teste de Tukey (5%). Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Uma análise visual das sementes germinadas, no entanto, retrata que existiu influência negativa da presença de 2,4-DCP no desenvolvimento da raiz e do caule a partir do 1° quartil, pois, apesar do alto número de sementes germinadas (mínimo de 7 em todos os casos, exceto no 4° quartil), o crescimento foi prejudicado (Figura 23), indicando que, assim como ocorreu com as sementes de *L. sativa*, o 2,4-DCP afeta de forma mais significativa o crescimento do hipocótilo, do epicótilo, da radícula e das raízes do que a própria germinação.

Figura 23 - Fitotoxicidade com sementes de trigo



Nota: B é o branco da amostra; 1ºQ é o primeiro quartil; 2ºQ é o segundo quartil; 3ºQ é o terceiro quartil; 4ºQ é o quarto quartil; e H₂O é proveniente do processo em fluxo contínuo realizado com água deionizada no lugar da solução de 2,4-DCP. Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.11.3 Citotoxicidade

O ensaio de citotoxicidade revelou que o 2,4-DCP reduz os índices mitóticos (IM) nas células de *A. cepa* a partir de concentrações maiores ou iguais a $3,8\text{mg L}^{-1}$, aumentando seus efeitos citotóxicos gradativamente conforme aumenta a concentração do contaminante (Tabela 17), chegando a uma redução do IM em 82%, comparativamente à amostra do branco. Foi incluído no ensaio um tratamento com 2,4-DCP 1000mg L^{-1} , a fim de avaliar a citotoxicidade da concentração inicial utilizada nos demais experimentos. O IM das células das cebolas que estavam em contato com a amostra da água destilada que permaneceu em contato com as cápsulas de alginato de sódio com IL impregnado no processo em fluxo contínuo durante oito

dias não demonstrou sofrer alteração significativa, conforme se verifica nos dados da Tabela 17.

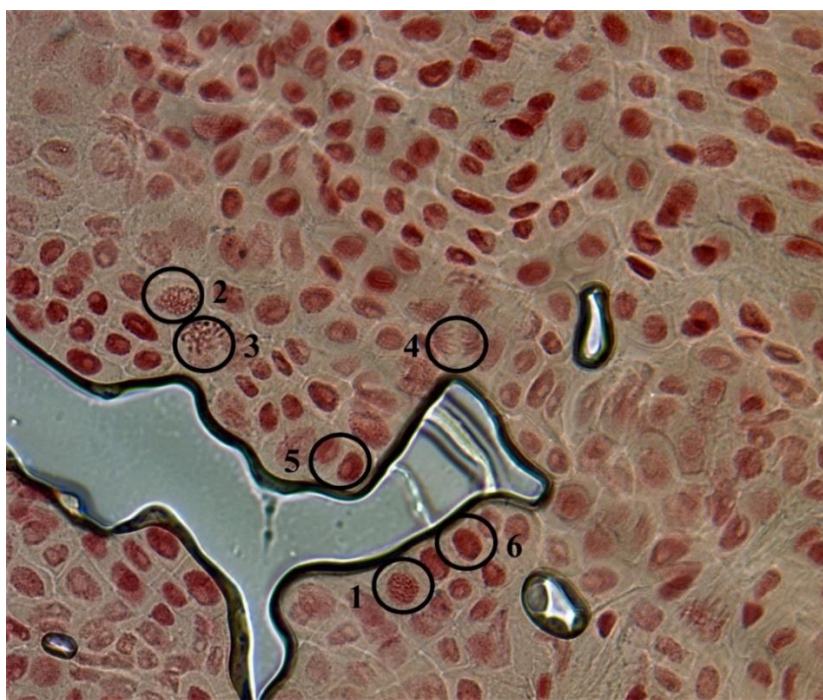
Tabela 17 - Índice Mitótico das células de *A. cepa*

	Branco	H ₂ O	1°Q	2°Q	3°Q	4°Q	1000mg L ⁻¹
Índice Mitótico (%)	63,7±3,7	60,3±1,9	24,5±2,6	19,9±1,6	18,7±7,7	14,4±4,4	10,9±1,2
	a	a	b	b	b	b	b

Nota: Médias seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo teste de Tukey (5%). Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Similarmente ao verificado neste trabalho, (SOUZA, 2020) também percebeu efeitos negativos ocasionados por 50mg L⁻¹ de 2,4-DCP no IM e no crescimento das raízes de *A. cepa*. As células de cebola observadas em microscópio eletrônico foram classificadas em duas categorias: aquelas que estavam em mitose e aquelas que não estavam em mitose. Dentre as que estavam em mitose, foram observadas células nas diferentes etapas do processo, sendo elas interfase, prófase, metáfase, anáfase e telófase. A Figura 24 é uma imagem da amostra em branco realizada no ensaio de citotoxicidade deste estudo e exemplifica a metodologia adotada para a classificação das células, a qual está de acordo com o trabalho realizado por Scherer *et al.* (2019).

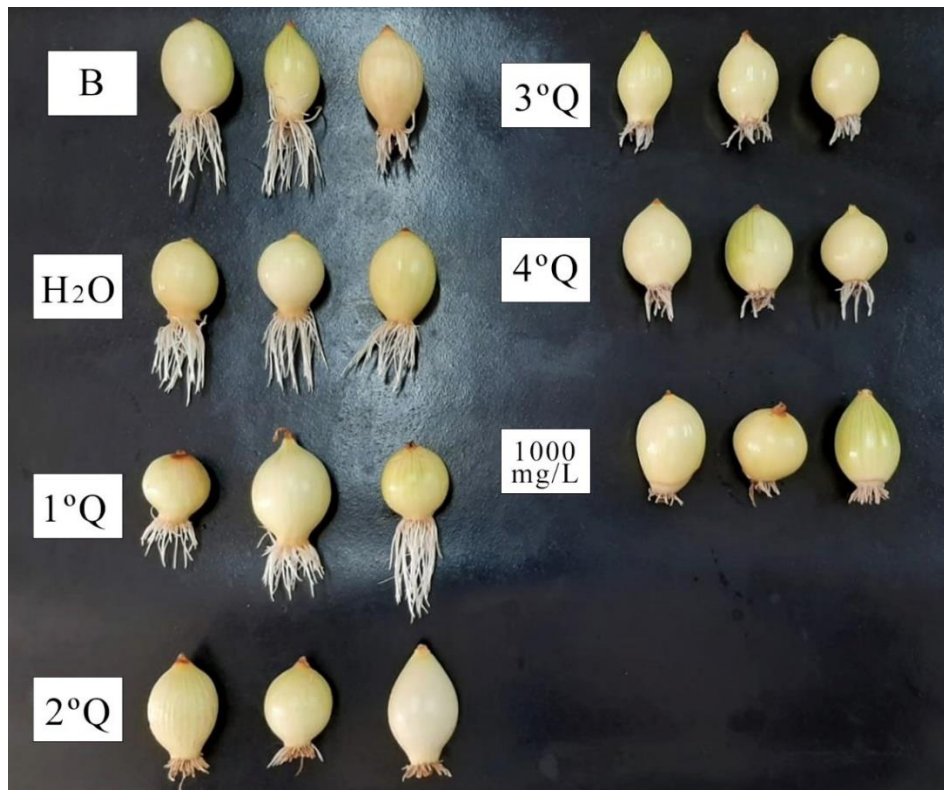
Figura 24 - Células em mitose do ensaio de citotoxicidade com *A. cepa*



Nota: 1 – Interfase; 2 – Prófase; 3 – Metáfase; 4 – Anáfase; 5 – Telófase; 6 – sem mitose. Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Após um período de sete dias em contato com a amostra, o crescimento da raiz das cebolas sofreu inibição conforme a concentração de 2,4-DCP da solução aumentava (Figura 25), demonstrando potencial fitotóxico do clorofenol em estudo para *A. cepa*. No trabalho desenvolvido por Fiskesjo, Lassen e Renberg (1981) foi relatado que concentrações de 1mg L^{-1} de 2,4-DCP causaram certo nível de inibição do crescimento da raiz de *A. cepa*. Já em concentrações de 50mg L^{-1} a inibição passou a ser superior a 90%.

Figura 25 - Citotoxicidade com *A. cepa*



Nota: B é o branco da amostra; H₂O é proveniente do processo em fluxo contínuo realizado com água deionizada no lugar da solução de 2,4-DCP; 1°Q é o primeiro quartil; 2°Q é o segundo quartil; 3°Q é o terceiro quartil; e 4°Q é o quarto quartil. Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos revelaram que o decanoato de trihexil(tetradecil)fosfônio foi eficientemente imobilizado em cápsulas de alginato de sódio e que promove maiores níveis de extração de 2,4-DCP quando comparado a outros materiais descritos na literatura. Em vista disto, o estudo apontou aptidão técnica para este IL ser aplicado no tratamento de meios aquosos contaminados com clorofenóis, de modo a não ocasionar toxicidade secundária ao meio, segundo os testes aplicados. As condições ótimas de adsorção mostraram estar próximas ao normalmente encontrado no ambiente natural, evitando a necessidade de processos onerosos

para modificação de pH, temperatura e salinidade. Recomenda-se que em trabalhos futuros seja realizada uma análise da viabilidade econômica e da destinação adequada das cápsulas de alginato de sódio com líquido iônico impregnado, quando saturadas. Sugere-se também que o material seja estudado em processos de adsorção de outros contaminantes, como o 2,4-D, que sejam realizados testes para aumentar a porosidade das cápsulas, e que a genotoxicidade das soluções resultantes do tratamento seja avaliada.

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.
- AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 35, p. 223–240, 2004.
- ALAHMADI, N. S.; ELSHAARAWY, R. F. M. Novel aminothiazolyl-functionalized phosphonium ionic liquid as a scavenger for toxic metal ions from aqueous media; mining to useful antibiotic candidates. **Journal of Molecular Liquids**, v. 281, p. 451–460, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.154>>.
- ALMEIDA, H. F. D. et al. Supported ionic liquids as efficient materials to remove non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous media. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, n. August 2019, p. 122616, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122616>>.
- ÁLVAREZ, M. S. et al. Antibiotics in swine husbandry effluents : Laying the foundations for their efficient removal with a biocompatible ionic liquid. v. 298, p. 10–16, 2016.
- AMDE, M.; LIU, J.; PANG, L. Environmental Application , Fate , Effects , and Concerns of Ionic Liquids : A Review. 2015.
- APHA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater)**. 21. ed. [s.l: s.n.]
- ARCAUTE, C. R. De; SOLONESKI, S.; LARRAMENDY, M. L. Ecotoxicology and Environmental Safety Toxic and genotoxic effects of the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)-based herbicide on the Neotropical fish *Cnesterodon decemmaculatus*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 128, p. 222–229, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.02.027>>.
- ARELLANO, I. H. et al. Carbon dioxide adsorption by zinc-functionalized ionic liquid impregnated into bio-templated mesoporous silica beads. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 692–702, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.006>>.

ARIAS, A. et al. Cadmium (II) recovery from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with a tetraalkyl phosphonium ionic liquid. **Reactive and Functional Polymers**, v. 71, n. 11, p. 1059–1070, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.07.008>>.

ATEFI, F. et al. Phosphonium ionic liquids : design , synthesis and evaluation of biodegradability †. p. 1595–1604, 2009.

BALASUBRAMANIAN, A.; VENKATESAN, S. Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by emulsion liquid membrane containing Ionic Liquid [BMIM] + [PF 6] – in Tributyl phosphate. **DES**, v. 289, p. 27–34, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.12.027>>.

BASTOS, L. P. H. et al. Encapsulation of the black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil by lactoferrin-sodium alginate complex coacervates: Structural characterization and simulated gastrointestinal conditions. **Food Chemistry**, v. 316, n. February, p. 126345, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126345>>.

BAUMANN, M.; DAUGULIS, A.; JESSOP, P. Phosphonium ionic liquids for degradation of phenol in a two-phase partitioning bioreactor. **ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY**, v. 67, p. 131–137, 2005.

BELO, S. R. S. **Avaliação de fitotoxicidade através de *Lepidium sativum* no âmbito de processos de compostagem**. 2011. Universidade de Coimbra, 2011. Disponível em: <<https://core.ac.uk/download/pdf/19132881.pdf>>.

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

BHOSALE, V. K. et al. f nitroaromatics from wastewater by using supported ionic liquid membranes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, n. August, p. 100925, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100925>>.

BORZELLECA, J. et al. Acute and subchronic toxicity of 2,4-dichlorophenol in CD-1 mice. **Toxicological Sciences**, v. 5, n. 3, p. 478–486, 1985.

BRASIL. **PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021**. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>>.

BROVINI, E. M. et al. Three-best-seller pesticides in Brazil: Freshwater concentrations and potential environmental risks. **Science of the Total Environment**, v. 771, p. 144754, 2021.

BUKOWSKA, B. Effects of 2,4-D and its metabolite 2,4-dichlorophenol on antioxidant enzymes and level of glutathione in human erythrocytes. **Biochemistry**, v. 135, n. 03, p. 435–441, 2003.

CARDOSO, N. F. **Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in Natura e Carbonizada como Adsorvente**, 2010. .

CASCON, H. R. et al. Partitioning of butanol and other fermentation broth components in phosphonium and ammonium-based ionic liquids and their toxicity to solventogenic clostridia. **Separation and Purification Technology**, v. 78, n. 2, p. 164–174, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.041>>.

CHEN, M. et al. Preferential removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from contaminated waters using an electrocatalytic ceramic membrane filtration system: Mechanisms and implications. **Chemical Engineering Journal**, v. 387, n. November 2019, p. 124132, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124132>>.

CHENG, M. et al. Science of the Total Environment Highly efficient removal of ceftriaxone sodium using a superior hydroxyl group functionalized ionic liquid-modified polymer. **Science of the Total Environment**, v. 662, p. 324–331, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.223>>.

CHU, W. et al. The system design of UV-assisted catalytic oxidation process — degradation of 2,4-D. v. 57, p. 171–178, 2004.

CORREA, M. 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.

COTILLAS, S. et al. Removal of 2,4-D herbicide in soils using a combined process based on washing and adsorption electrochemically assisted. **Separation and Purification Technology**, v. 194, n. November 2017, p. 19–25, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.021>>.

DAI, X. Y. et al. Preparation, characterization and catalytic behavior of pectinase covalently immobilized onto sodium alginate/graphene oxide composite beads. **Food Chemistry**, v. 253, n. December 2017, p. 185–193, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.157>>.

DENG, N. et al. Highly efficient extraction of phenolic compounds by use of magnetic room temperature ionic liquids for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1350–1357, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.053>>.

DIAO, Z. et al. Degradation of 2,4-dichlorophenol by a novel iron based system and its synergism with Cd(II) immobilization in a contaminated soil. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, n. June 2019, p. 122313, 2020a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122313>>.

DIAO, Z. H. et al. Ultrasound-assisted heterogeneous activation of peroxydisulfate by natural pyrite for 2,4-dichlorophenol degradation in water: Synergistic effects, pathway and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, n. November 2019, p. 123771, 2020b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123771>>.

DIMITRIJEVI, A. et al. Simultaneous extraction of pesticides of different polarity applying aqueous biphasic systems based on ionic liquids. v. 243, p. 646–653, 2017.

DIMITRIJEVI, A. et al. Improved single-step extraction performance of aqueous biphasic systems using novel symmetric ionic liquids for the decolorisation of toxic dye effluents. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 76, p. 500–507, 2019.

DOTTO, G. L. et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193–1199, 2011.

FAN, T. et al. Novel surface-active ionic liquids used as solubilizers for water-insoluble pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 297, p. 340–346, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.05.034>>.

FAN, Y. et al. Extraction of Phenols from Water with Functionalized Ionic Liquids. **Ind. Eng. Chem**, v. 53, p. 20024–20031, 2014.

FERREIRA, A. M. et al. Complete removal of textile dyes from aqueous media using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems. **Separation and Purification Technology**, v. 128, p. 58–66, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.02.036>>.

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.

FISKESJO, G. The Allium test as a standard in environmental monitoring. **Hereditas**, v. 102, p. 99–112, 1985.

FISKESJO, G.; LASSEN, C.; RENBERG, L. CHLORINATED PHENOXYACETIC ACIDS AND CHLOROPHENOLS IN THE MODIFIED ALLIUM TEST. **Chemico-Biological Interactions**, v. 34, p. 333–344, 1981.

FRASER, K. J.; MACFARLANE, D. R. Phosphonium-Based Ionic Liquids : An Overview Phosphonium-Based Ionic Liquids : An Overview. **CSIRO**, n. May, p. 14, 2009.

GAETANO, Y. De et al. Removal of pesticides from wastewater by ion pair Centrifugal Partition Extraction using betaine-derived ionic liquids as extractants. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 285, p. 596–604, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.012>>.

GÅSERØD, O.; SANNES, A.; SKJÅK-BRÆK, G. Microcapsules of alginate-chitosan. II. A study of capsule stability and permeability. **Biomaterials**, v. 20, n. 8, p. 773–783, 1999.

GOGOI, G.; HAZARIKA, S. Coupling of ionic liquid treatment and membrane filtration for recovery of lignin from lignocellulosic biomass. **Separation and Purification Technology**, v. 173, p. 113–120, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.019>>.

GONZÁLEZ, A. F. E.; ZÚNIGA-BENÍTEZ, H.; PEÑUELA, G. A. Removal of herbicide 2, 4-D using constructed wetlands at pilot scale. **Emerging Contaminants**, v. 5, p. 303–307, 2019.

GONZÁLEZ, E. J. et al. On the behavior of imidazolium versus pyrrolidinium ionic liquids as extractants of phenolic compounds from water : Experimental and computational analysis. **Separation and Purification Technology**, v. 201, n. March, p. 214–222, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.006>>.

GONZÁLEZ, R. et al. Two phosphonium cation-based ionic liquids as lubricant additive to a polyalphaolefin base oil. v. 293, p. 26–30, 2019.

HALDER, P. et al. Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 105, n. February, p. 268–292, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.052>>.

HAQ, I. et al. Genotoxicity assessment of pulp and paper mill effluent before and after bacterial degradation using *Allium cepa* test. **Chemosphere**, v. 169, p. 642–650, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.101>>.

HE, L. et al. Polymeric ionic liquid based on magnetic materials fabricated through layer-by-layer assembly as adsorbents for extraction of pesticides. **Journal of Chromatography A**, v. 1522, p. 9–15, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2017.09.047>>.

HMDB. **Metabocard for 2,4-Dichlorophenol**. Disponível em: <<https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0004811>>. Acesso em: 5 maio. 2021.

HUANG et al. Removal of organic herbicides from aqueous solution by ionic liquid modified chitosan / metal-organic framework composite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 149, p. 882–892, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.165>>.

HUANG, D. et al. Preparation of Graphene / TiO₂ Composite Nanomaterials and Its Photocatalytic Performance for the Degradation of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid. v. 2016, n. Cvd, 2016.

IŞIK, B.; UĞRAŞKAN, V. Adsorption of methylene blue on sodium alginate–flax seed ash beads: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 167, p. 1156–1167, 2021.

ISOSAARI, P.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Ionic liquid-based water treatment technologies for organic pollutants : Current status and future prospects of ionic liquid mediated technologies. **Science of the Total Environment**, v. 690, p. 604–619, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.421>>.

JOUANNIN, C. et al. Applied Catalysis B : Environmental Palladium supported on alginate / ionic liquid highly porous monoliths : Application to 4-nitroaniline hydrogenation. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, v. 103, n. 3–4, p. 444–452, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.008>>.

JOUANNIN, C. et al. Study of Alginate-Supported Ionic Liquid and Pd Catalysts. **Nanomaterials**, v. 2, p. 31–53, 2012.

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, 2017.

KARIMI, B. et al. Ordered mesoporous organosilica with ionic-liquid framework: Au efficient and reusable support for the palladium-catalyzed suzuki-miyaura coupling reaction in water. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 27, p. 8047–8053, 2010.

KARTHIKEYAN, P.; MEENAKSHI, S. Development of sodium alginate@ZnFe-LDHs functionalized beads: Adsorption properties and mechanistic behaviour of phosphate and nitrate ions from the aqueous environment. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 3, p. 42–50, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enceco.2020.11.003>>.

KERMANI, M.; MEHRALIPOUR, J.; KAKAVANDI, B. Photo-assisted electroperoxone of 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid herbicide : Kinetic , synergistic and optimization by response surface methodology. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, n. October, p. 100971, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100971>>.

KHAZALPOUR, S. et al. **Applications of phosphonium-based ionic liquids in chemical processes**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2020. v. 6

KUDŁAK, B.; OWCZAREK, K.; NAMIEŚNIK, J. Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents — a review. p. 11975–11992, 2015.

KUŚMIEREK, K.; SZALA, M.; ŚWIATKOWSKI, 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, 2016.

LABORDE, M. R. R.; LARRAMENDY, M. L.; SOLONESKI, S. Cytotoxic and genotoxic assessments of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) in in vitro mammalian cells. **Toxicology in Vitro**, v. 65, n. November 2019, p. 104783, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tiv.2020.104783>>.

LAJMANOVICH, R. C. et al. Harmful Effects of the Dermal Intake of Commercial Formulations Containing Chlorpyrifos , 2 , 4-D , and Glyphosate on the Common Toad *Rhinella arenarum* (Anura : Bufonidae). 2015.

LAKSHMI, A. B.; BALASUBRAMANIAN, A.; VENKATESAN, S. Extraction of Phenol and Chlorophenols Using Ionic Liquid [Bmim]b[BF4]_ Dissolved in Tributyl Phosphate. **Clean soil air water**, v. 41, n. 4, p. 349–355, 2013.

LAMHAMDI, M. et al. Lead phytotoxicity on wheat (*Triticum aestivum* L.) seed germination and seedlings growth. **Comptes Rendus Biologies**, v. 334, p. 118–126, 2011.

LAWAL, I. A. et al. Brief bibliometric analysis of “ ionic liquid ” applications and its review as a substitute for common adsorbent modifier for the adsorption of organic pollutants. **Environmental Research**, v. 175, n. January, p. 34–51, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.05.005>>.

LEON-FERNANDEZ, L. et al. Dehalogenation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid by means of bioelectrochemical systems. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 854, n. October, 2019.

LI, R. et al. Heterogeneous Fenton oxidation of 2,4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and persulfate system. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 587–594, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.128>>.

LIANG, W. et al. Determination of Trace Chlorophenols Endocrine Disrupting Chemicals in Water Sample Using [Bmim] BF₄ -NaH₂PO₄ Aqueous Two-Phase Extraction System Coupled with High Performance Liquid Chromatography. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 709–712, 2011. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2040\(10\)60437-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2040(10)60437-9)>.

LIU, W. et al. Adsorption of 2,4-D on magnetic graphene and mechanism study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 509, p. 367–375, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.039>>.

MACHADO, D. B. et al. Immobilisation of phosphonium-based ionic liquid in polysulfone capsules for the removal of phenolic compounds, with an emphasis on 2,4-dichlorophenol, in aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 291, n. May, p. 112670, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112670>>.

MACHADO, D. B. **Imobilização de Líquido Iônico a Base de Fosfônio em Cápsulas de Polisulfona para Remoção de Compostos Fenólicos em Solução Aquosa**. 2021. Universidade do Estado de Santa Catarina, 2021.

MAHMOUD, M. E. et al. Water and soil decontamination of toxic heavy metals using aminosilica-functionalized-ionic liquid nanocomposite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 266, p. 834–845, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.055>>.

MAKRYGIANNI, M. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Removal of anionic dyes from aqueous solution by novel pyrrolidinium-based Polymeric Ionic Liquid (PIL) as adsorbent : Investigation of the adsorption kinetics , equilibrium isotherms and the adsorption mec. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103163, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103163>>.

MCIVOR, R. et al. THE INFRARED SPECTRA OF ORGANO-PHOSPHORUS COMPOUNDS. **Chemistry**, v. 36, n. 2, 1958.

MEKSI, N.; MOUSSA, A. A review of progress in the ecological application of ionic liquids in textile processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 105–126, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.066>>.

MORAVCOVÁ, D. et al. Immobilization of a phosphonium ionic liquid on a silica monolith for hydrophilic interaction chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1552, p. 53–59, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.012>>.

MOUSAVI, K. Z. et al. Imidazolium-based mesoporous organosilicas with bridging organic groups for microextraction by packed sorbent of phenoxy acid herbicides , polycyclic

aromatic hydrocarbons and chlorophenols. 2019.

NAIDU, H.; MATHEWS, A. P. Linear driving force analysis of adsorption dynamics in stratified fixed-bed adsorbents. **Separation and Purification Technology**, v. 257, n. November 2020, p. 117955, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117955>>.

NASCIMENTO, J. de L. et al. Aplicação de processo adsorptivo para dessulfurização de combustíveis utilizando fibra de coco como adsorvente. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 3, 2019.

NÉMETH, B. et al. Consolidated microcapsules with double alginate shell containing paraffin for latent heat storage. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 143, p. 397–405, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.07.029>>.

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

NIASAR, H. S. et al. Continuous column adsorption of naphthenic acids from synthetic and real oil sands process-affected water (OSPW) using carbon-based adsorbents. **Chemosphere**, v. 214, p. 511–518, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.078>>.

NOSRATI, S.; JAYAKUMAR, N. S.; HASHIM, M. A. Performance evaluation of supported ionic liquid membrane for removal of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1283–1290, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.037>>.

PHAM, T.; CHO, C.; YUN, Y. Environmental fate and toxicity of ionic liquids : A review. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 352–372, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.030>>.

QIU, X. et al. Biointerfaces Organic-inorganic nanocomposites fabricated via functional ionic liquid as the bridging agent for Laccase immobilization and its application in 2, 4-dichlorophenol removal. v. 179, n. January, p. 260–269, 2019.

RAFIEL, F. et al. Extractive desulfurization of liquid fuel by using a green , neutral and task specific phosphonium ionic liquid with glyceryl moiety : A joint experimental and computational study. **Fuel**, v. 208, p. 214–222, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.025>>.

RAHMANI, H. et al. Efficient removal of 2, 4-dinitrophenol from synthetic wastewater and contaminated soil samples using free and immobilized laccases. **Journal of Environmental Management**, v. 256, n. December 2019, p. 109740, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109740>>.

RAOOV, M.; MOHAMAD, S.; RADZI, M. Removal of 2, 4-dichlorophenol using cyclodextrin-ionic liquid polymer as a macroporous material : Characterization , adsorption isotherm , kinetic study , thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 501–516, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.003>>.

RASYIDAH, A.; NORASHIKIN, A. Z.; MOHAMED, S. O. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto NaOH-treated rambutan peel. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 267–271, 2012.

REN, H. et al. Enhanced catalytic activity and thermal stability of 2,4-dichlorophenol hydroxylase by using microwave irradiation and imidazolium ionic liquid for 2,4-dichlorophenol removal. **The Royal Society of Chemistry**, v. 4, p. 62631–62638, 2014.

RZELEWSKA, M. et al. Phosphonium ionic liquids as extractants for recovery of ruthenium (III) from acidic aqueous solutions. **Chem Pap**, p. 1065–1072, 2017.

SANTOS, C. D. dos et al. **Bioquímica experimental**. Lavras: Editora UFLA, 2005.

SARKER, M.; AHMED, I.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of herbicides from water over nitrogen-doped carbon obtained from ionic liquid @ ZIF-8. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 203–211, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.103>>.

SAS, O. G. et al. Liquid-liquid extraction of phenolic compounds from water using ionic liquids: Literature review and new experimental data using [C₂mim]FSI. **Journal of Environmental Management**, v. 228, n. September, p. 475–482, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.042>>.

SCHERER, M. D. et al. Cytotoxic and genotoxic effects of silver nanoparticles on meristematic cells of *Allium cepa* roots: A close analysis of particle size dependence. **Science of the Total Environment**, v. 660, p. 459–467, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.444>>.

SHATTAR, S. F. A.; ZAKARIA, N. A.; FOO, K. Y. Preparation of a montmorillonite-derived adsorbent for the practical treatment of ionic and nonionic pesticides. **Integrative Medicine Research**, v. 8, n. 5, p. 4713–4724, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.017>>.

SHOJAEIPOOR, F. et al. Chinese Journal of Chemical Engineering Aminopropyl-containing ionic liquid based organosilica as a novel and efficient adsorbent for removal of crystal violet from wastewaters ☆. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 9, p. 1294–1302, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2016.09.003>>.

SIDEK, N.; MANAN, N. S. A.; MOHAMAD, S. Efficient removal of phenolic compounds from model oil using benzyl Imidazolium-based ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 240, p. 794–802, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.111>>.

SIGMA ALDRICH. **Trihexyltetradecylphosphonium decanoate**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/50826?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 24 abr. 2020.

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, 2018.

SIMSEK, E. 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.

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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117069>>.

SOEDA, K.; YAMAGATA, M.; ISHIKAWA, M. Outstanding features of alginate-based gel electrolyte with ionic liquid for electric double layer capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 280, p. 565–572, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.144>>.

SOUZA, D. H. **Extração, purificação e caracterização bioquímica de peroxidase de *Smallanthus sonchifolius* e sua aplicação na bioconversão de fenol**. Disponível em: <<https://sistemabu.udesc.br/pergamumweb/vinculos/000083/0000835d.pdf>>. Acesso em: 2 set. 2021.

SÖYLEMEZ, M. A.; GÜVEN, O. Radiation induced in-situ synthesis of membranes for removal of 2, 4- dichlorophenoxy acetic acid from real water samples. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 171, n. January, p. 108708, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108708>>.

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

SULAIMAN, R. et al. Liquid-liquid extraction of chlorophenols from wastewater using hydrophobic ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 294, p. 111680, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111680>>.

ULLAH, Z. et al. Phosphonium-based ionic liquids and their application in separation of dye from aqueous solution. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 11, n. 3, p. 1653–1659, 2016.

USEPA. Ecological effects test guidelines earthworm subchronic toxicity Test. **United States Environmental Protection Agency** :, n. April, p. 1–11, 1996.

USEPA. **Reregistration Eligibility Decision for 2,4-D**. [s.l: s.n.]

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

VIKARTOVSKÁ, A. et al. Improvement of the stability of glucose oxidase via encapsulation in sodium alginate-cellulose sulfate-poly(methylene-co-guanidine) capsules. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 41, n. 6–7, p. 748–755, 2007.

WANG, J. et al. Removal of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solution by static-air-activated carbon fibers. v. 313, p. 80–85, 2007a.

WANG, L. S. et al. Screening and estimating of toxicity formation with photobacterium

bioassay during chlorine disinfection of wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 1, p. 289–294, 2007b.

WANG, Y. et al. Phytoremediation potentiality of garlic roots for 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 99, n. 8, p. 3629–3637, 2015.

WELLS, A. S.; COOMBE, V. T. On the Freshwater Ecotoxicity and Biodegradation Properties of Some Common Ionic Liquids. **Organic Process Research & Development**, n. 21, p. 6–10, 2006.

WHO. **Guidelines for Drinking-water quality**. 4. ed. [s.l: s.n.]

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, 2008.

XI, H. et al. Highly selective adsorption of phosphate from high-salinity water environment using MgO-loaded and sodium alginate-immobilized bentonite beads. **Journal of Cleaner Production**, v. 313, n. February, p. 127773, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127773>>.

XU, J. et al. Enzymatic in situ saccharification of rice straw in aqueous-ionic liquid media using encapsulated *Trichoderma aureoviride* cellulase. n. June, 2014.

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.

YANG, W. et al. Enhanced activation of hydrogen peroxide using nitrogen doped graphene for effective removal of herbicide 2,4-D from water by iron-free electrochemical advanced oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 297, p. 582–592, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.196>>.

YUAN, C. et al. 2,4-Dichlorophenol induced feminization of zebra fish by down-regulating male-related genes through DNA methylation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 189, n. 222, p. 110042, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110042>>.

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.

ZADA, A. et al. Review on the hazardous applications and photodegradation mechanisms of chlorophenols over different photocatalysts. **Environmental Research**, v. 195, n. August 2020, p. 110742, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110742>>.

ZHAN, T. et al. Direct electrochemistry and electrocatalysis of myoglobin immobilized on Fe₂O₃ nanoparticle-sodium alginate-ionic liquid composite-modified electrode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 346, n. 1, p. 188–193, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.02.007>>.

ZHANG, Z. H.; XU, J. Y.; YANG, X. L. MXene/sodium alginate gel beads for adsorption of methylene blue. **Materials Chemistry and Physics**, v. 260, n. December 2020, p. 124123, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124123>>.

ZHAO, H.; OUYANG, X. K.; YANG, L. Y. Adsorption of lead ions from aqueous solutions by porous cellulose nanofiber–sodium alginate hydrogel beads. **Journal of Molecular Liquids**, v. 324, p. 115122, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115122>>.

ZHENG, X. et al. Poly (ionic liquid) immobilized magnetic nanoparticles as new adsorbent for extraction and enrichment of organophosphorus pesticides from tea drinks. **Journal of Chromatography A**, v. 1358, p. 39–45, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2014.06.078>>.

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. January, p. 347–358, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.101>>.

APÊNDICE A - INFLUÊNCIA DO PH

pH	Carregamento (mg g ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio (mg L ⁻¹)
2,1	169,39±7,2	535,73±28,7
3,1	188,60±10,8	447,22±41,2
4,3	188,22±7,8	409,88±27,8
5,2	193,95±0,6	164,75±3,5
6,3	205,05±7,1	257,56±18,5
7,0	194,00±5,9	215,77±21,1
7,8	107,85±18,8	459,76±81,9
8,9	126,04±20,2	521,28±85,7
9,8	69,04±6,2	746,06±28,4
11,0	52,93±14,2	806,83±45,1
12,0	74,35±3,7	772,39±11,6

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

APÊNDICE B - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Temperatura (°C)	Carregamento (mg g ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio (mg L ⁻¹)
5	158,48±5,9	333,31±23,5
15	187,58±3,4	212,90±13,1
25	158,23±5,4	332,55±18,5
35	139,75±22,1	407,39±88,6
45	174,82±5,3	265,02±19,9
55	177,66±3,1	252,58±11,4

Nota: concentração inicial de 2,4-DCP = 966,57±23,7mg L⁻¹. Fonte: Elaborado pela autora (2021).

APÊNDICE C - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO SALINA

Concentração de NaCl (mg L ⁻¹)	Carregamento (mg g ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio (mg L ⁻¹)
0	229,05±0,6	102,53±1,9
50	228,53±1,6	113,58±8,3
100	225,14±3,7	120,69±14,8
500	216,16±1,8	208,50±8,3
1000	203,96±2,4	257,69±7,1
2000	199,81±1,3	273,80±5,9

Fonte: Elaborado pela autora (2021).