



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

BEATRIZ LIMA SANTOS KLIENCHEN DALARI

**APLICAÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICO À BASE DE FOSFÔNIO PARA REMOÇÃO DE
CORANTES REATIVOS**

FLORIANÓPOLIS
2022

BEATRIZ LIMA SANTOS KLIENCHEN DALARI

**APLICAÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICO À BASE DE FOSFÔNIO PARA REMOÇÃO DE
CORANTES REATIVOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em
Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Ambiental

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Maria Eliza Nagel Hassemer

Coorientador: Prof. Dr. Everton Skoronski

Florianópolis, 2022.

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

Dalari, Beatriz Lima Santos Klienchen
Aplicação de líquido iônico à base de fosfônio para remoção
de corantes reativos / Beatriz Lima Santos Klienchen
Dalari ; orientador, Maria Eliza Nagel-Hassemer,
coorientador, Everton Skoronski, 2022.
142 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Corantes reativos. 3.
Extração líquido-líquido. 4. Líquido iônico. 5. Imobilização. I.
Nagel-Hassemer, Maria Eliza . II. Skoronski, Everton. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Beatriz Lima Santos Klienchen Dalari

Aplicação de líquido iônico à base de fosfônio para remoção de corantes reativos

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

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

Prof. Nelson Libardi Junior, Dr.
Instituto Federal de Santa Catarina - IFSC

Prof^a. María Ángeles Lobo Recio, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Ambiental.

Prof. Leonardo Hoinaski, Dr.
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

Prof. Maria Eliza Nagel Hassemer, Dra.
Orientadora

Florianópolis, 2022.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida, saúde e pela capacidade de poder seguir meus sonhos.

À minha Orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Maria Eliza Nagel Hassemer, pela oportunidade de desenvolver esse trabalho, pelo incentivo, acessibilidade, ensinamentos, pela confiança depositada em mim e pela amizade adquirida ao longo desses anos.

Ao meu Coorientador Prof. Dr. Everton Skoronski por todas as lições ensinadas, por sua ética, disponibilidade em ajudar, pela sua luta diária pela ciência e por ser um grande exemplo para mim, de profissional e de ser humano, desde a graduação.

À minha família por todo amor, todo empenho que tiveram para eu realizar meus objetivos e o incentivo para que eu tivesse um estudo de qualidade.

Aos meus colegas, amigos e conhecidos do Laboratório (e da vida), pela ajuda técnica, pelo apoio, pelos momentos alegrias e tristezas, pelos cafés e pela amizade construída ao longo dessa trajetória. Juntos, vamos mais longe.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina e à Universidade do Estado de Santa Catarina, pela estrutura e ensino de qualidade.

Aos laboratórios da UFSC utilizados para o desenvolvimento deste trabalho: LARA, LIMA, LABTOX, LCME e Central de Análises do EQA e LABTRAT (UDESC).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela bolsa concedida.

Aos membros da banca avaliadora, pela disponibilidade e contribuição para o trabalho.
Meus sinceros e profundos agradecimentos.

Muito obrigada!

“O começo de todas as ciências é o espanto de as coisas serem o que são.”

(Aristóteles)

RESUMO

Os processos envolvendo as indústrias têxteis são conhecidos por causar impactos negativos ao meio ambiente devido a seu alto consumo de água e geração de efluentes contendo corantes. Constantemente, novos processos de tratamento vêm sendo reportados na literatura. Nos últimos anos, o interesse por solventes no tratamento de efluentes, com qualidades diferenciadas, recebeu grande destaque. Nesse cenário destacam-se os líquidos iônicos (LIs), que são semelhantes aos solventes orgânicos tradicionais, entretanto possuem vantagens de ter pressão de vapor baixa, excelentes propriedades de solubilidade e miscibilidade, além de serem facilmente sintetizados. Dentre as diversas aplicações, a utilização do LI em processos de Extração Líquido-Líquido (ELL) para remoção de poluentes vem sendo abordada por diversos autores. Neste trabalho, foi proposto o estudo do LI decanoato de trihexiltetradecilfosfônio, na aplicação da ELL para remoção de corantes reativos de efluentes têxteis. Inicialmente foram identificados os fatores de influência no processo de ELL na extração do corante, como pH (2 a 12), temperatura (20 a 50°C), efeitos da adição de sal, concentração de corante (0,5 a 50 mg/L) e razão de volume de fase (900 a 9000) aplicando o LI na sua forma livre. Os resultados mostraram percentuais de remoção de até 97% e uma capacidade de extração acumulada de 620 mg/g para o corante *navy* e 425 e 553 mg/g, para o corante *black* e *royal*, respectivamente, quando reaplicado a ELL seis vezes. Os testes de toxicidade realizados envolveram os organismos *Lactuca sativa*, *Triticum aestivum* L e *Daphnia magna* como bioindicadores. A diferença entre a toxicidade das soluções corantes antes e após a extração não foi estatisticamente significativa quando *L. sativa* e *T. aestivum* foram utilizados como bioindicadores. No entanto, a solução extraída apresentou maior toxicidade para *D. magna* devido a traços de LI presentes na solução. Além disso, foi estudada a imobilização do LI em uma matriz polimérica, visando a aplicação em sistemas contínuos. As cápsulas de polissulfona impregnadas foram produzidas, caracterizadas e aplicadas em sistema de adsorção em fluxo de batelada para remoção do corante reativo *black* (RB). O modelo cinético que melhor representou a adsorção de RB foi o de pseudoprimeira ordem. A análise da variação da concentração do corante (150 mg/L a 1000 mg/L) foi realizada e os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson foram apresentados na sua forma não linear. A capacidade máxima de adsorção identificada pelo modelo de Langmuir foi q_{max} of 276,94 mg/g e as cápsulas puderam ser reutilizadas por até 4 ciclos, atingindo percentuais de remoção acima de 50% e carregamento acumulado de 520,8 mg/g. A toxicidade do material imobilizado foi considerada moderadamente tóxica quando testada para *L. sativa*, entretanto para *D. magna*, foi considerada tóxica, pois mesmo imobilizado, ocorreu solubilização de LI para a solução. O processo de imobilização reduziu a toxicidade considerando o fator de diluição, entretanto, ainda apresentou efeitos tóxicos para *D. magna*. Além disso, as cápsulas foram aplicadas em um sistema de fluxo contínuo e o modelo que descreveu melhor os mecanismos adsorptivos foi o modelo de Thomas. Esse estudo apresentou resultados promissores, indicando que tanto o LI na sua forma livre como imobilizada, possui potencial para utilização no tratamento de efluentes têxteis industriais, visando aplicações em escalas industriais.

Palavras-chave: Corantes reativos, Extração líquido-líquido, Líquido iônico, Imobilização, Adsorção.

ABSTRACT

Processes involving textile industries are known to cause negative impacts on the environment, due to their high consumption of water and generation of colored effluents. Constantly, new treatment processes have been reported in the literature. The interest in solvents with differentiated qualities has been highlighted in recent years. In this scenario, ionic liquids (ILs) stand out, which are similar to traditional organic solvents, however, they have the advantages of having low vapor pressure, excellent solubility and, miscibility properties, in addition to being easily synthesized. Among the many applications, the use of LI in Liquid-Liquid Extraction (LLE) processes to remove pollutants has been addressed by several authors. In this work, the study of trihexyltetradecylphosphonium decanoate LI was proposed, in the application of ELL for the removal of reactive dyes. Initially, the factors that interfere in the LLE process in the dye extraction were identified, such as pH (2 to 12), temperature (20 to 50°C), effects of salt addition, dye concentration (0.5 to 50 mg/L), and phase volume ratio (900 to 9000) applying IL in its free form. The results showed removal percentages of up to 97% and a cumulative extraction capacity of 620 mg/g for *navy* dye and 425 and 553 mg/g for *black* and *royal* dye, respectively, when reapplied to ELL six times. The toxicity tests carried out involved the organisms *L. sativa*, *T. aestivum*, and *Daphnia magna* as bioindicators. The difference between the toxicity of the dye solutions before and after extraction was not statistically significant when *L. sativa* and *Triticum aestivum* L were used as bioindicators. However, the extracted solution showed greater toxicity to *D. magna* due to traces of IL present in the solution. Furthermore, the immobilization of IL in a polymeric matrix was studied, aiming at the application in continuous systems. The impregnated polysulfone capsules were produced, characterized, and applied in a batch flow adsorption system to remove the reactive dye *black* (RB). The kinetic model that best represented the adsorption of RB was the pseudo-first-order. The analysis of the variation of the dye concentration (150 mg/L to 1000 mg/L) was performed and the Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson models were presented in their non-linear form. The maximum adsorption capacity identified by the Langmuir model was q_{max} of 276.94 mg/g and the capsules could be reused for up to 4 cycles, reaching removal percentages above 50% and cumulative loading of 520.8 mg/g. The toxicity of the immobilized material was considered moderately toxic when tested for *L. sativa*, however for *D. magna* it was considered toxic because even immobilized, IL leaks occurred in the solution. The immobilization process reduced the toxicity considering the dilution factor, however, it still presented toxic effects for *D. magna*. In addition, the capsules were applied to a continuous flow system and the model that best described the adsorptive mechanisms was the Thomas model. This study presented promising results, indicating that both LI in its free and immobilized form has potential for use in the treatment of industrial textile effluents, aiming at applications on industrial scales.

Keywords: Reactive dyes, Liquid-liquid extraction, Ionic liquid, Immobilization, Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -Expansão industrial no ano de 2020 no Brasil e em Santa Catarina.	22
Figura 2 -Exemplo de grupos cromóforos: A) Grupo Azo; B) Antraquinona e C) Grupo Nitro.	25
Figura 3 -Estrutura química do corante reativo <i>black 5</i> : (A) Grupo reativo sulfatoetilsulfonila e (B) Grupo azo.	25
Figura 4 -Primeiros grupos reativos relatados, derivado do Cloreto Cianúrico.....	26
Figura 5 - Cátions e Ânions normalmente utilizado na formação dos LIs.	30
Figura 6 - Estrutura molecular da polissulfona.	34
Figura 7 -Esquema do processo de adsorção e seus mecanismos.	35
Figura 8 - Processos distintos da cinética de adsorção.	37
Figura 9 - Possíveis formas das isotermas de adsorção.	40
Figura 10 -Representação esquemática de um sistema de leito fixo.	43
Figura 11 -Perfil de curva do processo de adsorção em leito fixo.	44
Figura 12 - Fluxograma metodológico geral do estudo.	47
Figura 13 - Aplicações dos líquidos iônicos.	52
Figura 14 - FTIR dos corantes reativos, <i>black</i> , <i>navy</i> e <i>royal</i>	69
Figura 15 - Capacidade de extração do líquido iônico e eficiência de extração em termos de relação volume de fase (pH 6 para corantes <i>black</i> e <i>royal</i> , pH 8 para corante <i>navy</i> , temperatura de 25 °C e tempo de contato de 90 minutos).....	70
Figura 16 - Efeito das variações na concentração dos corantes <i>black</i> , <i>navy</i> e <i>royal</i> (relação volume de fase: 2160:1; pH 6 para <i>black</i> e <i>royal</i> , pH 8 para <i>navy</i> , temperatura de 25 °C e tempo de contato 90 minutos).	71
Figura 17 - Capacidade de extração acumulada (mg/g) e concentração de solução dos corantes até a sexta reutilização do LI (relação de volume de fase: 2160; pH 6 para <i>black</i> e <i>royal</i> , pH 8 para <i>navy</i> , temperatura 25°C e tempo de contato 90 minutos).	72
Figura 18 - Influência do pH para <i>black</i> , <i>navy</i> e <i>royal</i> no processo de extração (phase volume ratio: 2160:1; temperatura of 25 °C e tempo de contato 90 minutos).	73
Figura 19 - Influência da temperatura no processo de extração (phase volume ratio: 2160:1; pH 6 para <i>black</i> e <i>royal</i> , pH 8 para <i>navy</i> e tempo de contato de 90 minutos).	74
Figura 20 - Efeito da adição de NaCl no processo de extração (phase volume ratio: 2160; pH 6 para <i>black</i> e <i>royal</i> , pH 8 para <i>navy</i> , temperatura de 25 °C tempo de contato de 90 minutos).75	75

Figura 21- Efeito da adição de Na ₂ SO ₄ no processo de extração (phase volume ratio: 2160; pH 6 para <i>black</i> e <i>royal</i> , pH 8 para <i>navy</i> , temperatura de 25 °C tempo de contato de 90 minutos).	76
Figura 22- Efeito do tratamento no índice de germinação (%), onde: 1- Controle positivo (água pura); 2- água com LI solubilizado; 3- <i>black</i> antes da ELL; 4- <i>black</i> após ELL; 5- <i>navy</i> antes da ELL; 6- <i>navy</i> após ELL; 7- <i>royal</i> antes da ELL; 8- <i>royal</i> após ELL.....	77
Figura 23- Porcentagem de inibição do crescimento do hipocótilo (ICHR) e porcentagem de inibição do crescimento da radícula (ICRr), onde: 1- água com LI; 2- <i>black</i> antes da ELL; 3- <i>black</i> após ELL; 4- <i>navy</i> antes da ELL; 5- <i>navy</i> após ELL; 6- <i>royal</i> antes da ELL; 7- <i>royal</i> ..	78
Figura 24- Efeito do tratamento no índice de germinação (%), onde: 1- Controle positivo; 2- água com LI solubilizado; 3- <i>black</i> antes de ELL; 4- <i>black</i> após ELL; 5- <i>navy</i> antes da ELL; 6- <i>navy</i> após ELL; 7- <i>royal</i> antes da ELL e 8- <i>royal</i> após ELL.	79
Figura 25- Representação esquemática de preparação das cápsulas de polissulfona.	86
Figura 26- FTIR de (a) Cápsulas impregnadas, (b) Cápsulas puras e (c) Líquido iônico.....	92
Figura 27- MEV da estrutura da superfície das cápsulas (A, B cápsula pura e E, F cápsula impregnada), e da seção transversal das cápsulas (C, D cápsula pura e G, H cápsula impregnada).	93
Figura 28- EDS de Cápsulas pura e Cápsula impregnada: a) EDS no interior das cápsulas, b) EDS na superfície das cápsulas.	93
Figura 29- Análise de TGA para: A) Líquido iônico, cápsulas pura e cápsulas impregnadas. B) Líquido iônico C) Cápsula pura e D) Cápsula impregnada.....	95
Figura 30- pH _{PZC} da cápsula impregnada com líquido iônico.....	96
Figura 31- Efeito do pH na adsorção do corante RB (dosagem do adsorvente 0,01g, concentração inicial de corante 50 mg/L, tempo de contato 105 minutos e temperatura de 25 °C).	96
Figura 32- Efeito da dose adsorvente para cápsula pura e cápsula impregnada (pH 8; concentração inicial de RB 50 mg/L; tempo de contato de 105 min e temperatura de 25 °C). 97	
Figura 33- Comparação da cinética de adsorção da cápsula pura e cápsula impregnada.	98
Figura 34- Cinética de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich.	99
Figura 35- Modelo de intrapartícula de Weber-Morris.....	100
Figura 36- Isotermas de adsorção: A) Isoterma; B) Modelo de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson não linear; C) Modelo de linear de Langmuir e D) Modelo linear de Freundlich..	102
Figura 37- Efeito da temperatura (pH: 8.0; dose de adsorvente: 0,01 g, concentração 50 mg/L e tempo de contato de 60 minutos).	106

Figura 38- Reuso do adsorvente (pH:8,0; Dosagem de adsorvente: 0,01 g, concentração inicial do corante 50 mg/L, tempo de contato 60 minutos e temperatura 25 °C).	107
Figura 39- Índice de germinação de <i>L. sativa</i>	108
Figura 40- Modelo não linear de Thomas.	112
Figura 41- Modelos lineares de Thomas, Yoon-Nelson e Adams-Bohart.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação dos corantes de acordo com o método de fixação na fibra têxtil.	24
Tabela 2- Propriedades dos corantes reativos.....	27
Tabela 3- Características gerais do Decanoato de trihexiltetradecilfosfônio.	33
Tabela 4- Estudos utilizando cápsulas de polissulfona para remoção de contaminantes.....	34
Tabela 5- Estudos envolvendo extração com LI para remoção de corantes.....	55
Tabela 6- Classificação da toxicidade em termos de CE_{50} e Fator de Diluição (FD).....	80
Tabela 7- Análise de área de superfície BET das cápsulas puras e cápsulas impregnadas.....	95
Tabela 8- Parâmetros cinéticos dos modelos de Pseudoprimeira ordem (PO), Pseudossegunda ordem (PSO), Elovich e Weber-morris.	100
Tabela 9- Parâmetros dos modelos Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.	103
Tabela 10- Comparação da capacidade de adsorção (valores dos parâmetros de isoterma de Langmuir) para corantes reativos.	104
Tabela 11- Parâmetros termodinâmicos.	106
Tabela 12- Índice de crescimento relativo (RGI) e germinação relativa (RG).....	109
Tabela 13- Toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	110
Tabela 14- Parâmetros experimentais do processo de adsorção em leito fixo.	111

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

- BET- *Brunauer–Emmett–Teller* - Análise de área superficial e porosidade
- CE₅₀ - Concentração efetiva que causa letalidade em 50% dos organismos testados
- CI- Cápsula de polissulfona impregnada com líquido iônico
- CP - Cápsula de polissulfona pura
- D - Coeficiente de Distribuição
- EDX - Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X
- EQA - Engenharia Química
- ELL - Extração líquido-líquido
- FD - Fator de diluição
- FTIR - *Fourier transform infrared spectroscopy* - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- GR - Germinação Relativa
- ICRH - Inibição do Crescimento Relativo do Hipocótilo
- ICRr - Inibição do Crescimento Relativo da Radícula
- LABTRAT - Laboratório de Tratamento de Água e Resíduos
- LARA- Laboratório de Reuso de Águas
- LIs - Líquidos Iônicos
- MCHA - Média do Comprimento do Hipocótilo na amostra
- MCrC - Média do Comprimento da Radícula do Controle Positivo
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- pH_{pzc}- Ponto de carga zero
- TGA - *Thermogravimetric analysis* - Análise Termogravimétrica
- UDESC - Universidade Estadual de Santa Catarina
- UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 HIPÓTESES.....	18
1.2 OBJETIVOS	19
1.2.1 Objetivo geral	19
1.2.2 Objetivos específicos.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	20
2.2 CORANTES.....	22
2.2.1 Corantes reativos.....	25
2.3 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	28
2.4 LÍQUIDOS IÔNICOS	29
2.4.1 Principais propriedades físico-químicas dos Líquidos Iônicos	31
2.4.2 Líquido iônico à base de fosfônio	32
2.4.1 Cápsulas de polissulfona	33
2.5 ADSORÇÃO.....	34
2.5.1 Adsorção em batelada	36
2.5.2 Isotermas de adsorção	39
2.5.3 Adsorção em leito fixo	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 ARTIGO 1- PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA NA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM LÍQUIDOS IÔNICOS PARA REMOÇÃO DE CORANTES - MINI-REVISÃO ..	49
4.1.1 Introdução	50
4.1.2 Líquidos iônicos.....	51
4.1.3 Extração líquido-líquido com líquido iônico	53
4.1.4 Discussão.....	56
4.1.4.1 Efeito da adição de sal.....	56
4.1.4.2 Efeito da razão de volume de fase.....	56
4.1.4.3 Efeito do pH.....	57

2.3.4.4 Efeito da temperatura	58
4.1.5 Conclusão.....	59
4.2 ARTIGO 2- O ARTIGO “APLICAÇÃO DE UM LÍQUIDO IÔNICO À BASE DE FOSFÔNIO PARA REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL REATIVO: ESTUDO DA EXTRAÇÃO E AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA”, FOI PUBLICADO NA REVISTA JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT - HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.JENVMAN.2021.114322 . FATOR DE IMPACTO 2022: 6,789.....	59
4.2.1 Introdução	61
4.2.2 Materiais e métodos.....	63
4.2.2.1 Materiais	63
4.2.2.2 Caracterização morfológica e estrutural dos corantes	64
4.2.2.3 Procedimento geral de extração	64
4.2.2.4 Efeito do volume de fase	65
4.2.2.5 Efeito da concentração.....	65
4.2.2.6 Experimentos de extração.....	65
4.2.2.7 Efeito do pH e Temperatura.....	65
4.2.2.8 Efeito da concentração de sal.....	66
4.2.2.9 Toxicidade com <i>Lactuca sativa</i>	66
4.2.2.10 Toxicidade com <i>Triticum aestivum L</i>	67
4.2.2.11 Toxicidade com <i>Daphnia magna</i>	67
4.2.3 Resultados e discussão.....	67
4.2.3.1 Caracterização de corantes.....	67
4.2.3.2 Experimentos de extração.....	69
4.2.3.3 Efeito do volume de fase	69
4.2.3.4 Efeito da concentração dos corantes	70
4.2.3.5 Experimentos de extração sequenciais	71
4.2.3.6 Efeito do pH e temperatura.....	73
4.2.3.7 Efeito da adição de sal	74
4.2.3.8 Análises toxicológicas	76
4.2.4 Conclusão.....	81
4.3 ARTIGO 3- O ARTIGO “USO DE CÁPSULAS DE POLISSULFONA IMPREGNADAS COM LÍQUIDO IÔNICO À BASE DE FOSFÔNIO PARA ALTA REMOÇÃO DE CORANTE REATIVO <i>BLACK</i> ” ESTÁ EM FASE DE SUBMISSÃO A UM PERIÓDICO CIENTÍFICO.....	82
4.3.1 Introdução	84

4.3.2 Materiais e Métodos	86
4.3.2.1 Produtos Químicos e Materiais	86
4.3.2.2 Cápsula de polissulfona: preparação e imobilização	86
4.3.2.3 Caracterização das cápsulas	87
4.3.2.4 Ponto de carga zero (pH _{pzc}).....	87
4.3.2.5 Experimentos de adsorção em batelada	87
4.3.2.6 Cinética de adsorção	88
4.3.2.7 Análises Isotérmicas	88
4.3.2.8 Toxicidade com organismo teste <i>Lactuca sativa</i>	90
4.3.2.9 Toxicidade com organismo teste <i>Daphnia magna</i>	91
4.3.2.10 Adsorção em fluxo contínuo	91
4.3.3 Resultados e Discussão	91
4.4.3.1 Caracterização do adsorvente- FTIR	91
4.4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura	92
4.4.3.3 Análise termogravimétrica	94
4.4.3.4 Análise de superfície específica	95
4.4.3.5 Efeito do pH.....	95
4.4.3.6 Efeito da dosagem do adsorvente	97
4.4.3.7 Efeito do tempo de contato e cinética de adsorção	98
4.4.3.8 Efeito da concentração inicial do corante	101
4.4.3.9 Estudos termodinâmicos	105
4.4.3.10 Extrações sequenciais	106
4.4.3.11 Toxicidade com <i>Lactuca sativa</i>	107
4.4.3.12 Toxicidade com <i>Daphnia magna</i>	109
4.4.3.13 Adsorção em fluxo contínuo	111
4.4.4 Conclusão.....	114
5 CONCLUSÃO.....	115
6 RECOMENDAÇÕES.....	116
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
8 APÊNDICES	140

1 INTRODUÇÃO

O setor têxtil no Brasil representa grande parte da economia do país. No entanto, ainda é conhecido por ser um dos principais setores responsáveis pela poluição dos recursos hídricos devido à geração de efluentes coloridos, causada pelo uso de corantes (NÚÑEZ *et al.*, 2019).

Os corantes têxteis apresentam efeitos tóxicos e cancerígenos, além de proporcionar a limitação de oxigênio na superfície da água, afetando significativamente as plantas e fauna aquática (BULGARIU *et al.*, 2019). Na indústria têxtil, os corantes classificados como reativos são mais utilizados devido a sua estabilidade durante a lavagem e por apresentarem procedimentos simples de tingimento, sendo, principalmente, utilizados para tingir celulose e algodão (KURBUS; SLOKAR; LE MARECHAL, 2002). Entretanto, essas classes de corantes quando dispostos no efluente não podem ser reutilizados, pois se tornam não reativos devido à hidrólise. Além de possuir baixa adsorção e fixação nas fibras do tecido, o efluente contendo os corantes reativos é altamente concentrado e difícil de ser tratado por processos convencionais (HASSAN e CARR, 2018). Com isso, é de extrema importância utilizar métodos de tratamento que removam efetivamente esses poluentes, além de possuir simplicidade operacional e sem restrição para uso em larga escala.

Nesse cenário, a aplicação de líquidos iônicos (LIs) para extração líquido-líquido (ELL) de poluentes nos corpos hídricos é uma alternativa que tem atraído interesse crescente, devido às características peculiares dos LIs (DOMAŃSKA *et al.*, 2018). Os LIs são sais líquidos em temperatura inferior a 100 °C, sendo que muitos são líquidos a temperatura ambiente. Estes compostos apresentam como características a ausência de volatilidade, são não inflamáveis e ainda possuem condutividade elétrica elevada, além de serem consideradas alternativas ecologicamente corretas (RIZZO *et al.*, 2018). Esses solventes são facilmente sintetizados e devido ao desenvolvimento de novos LIs mais estáveis, quando em contato com o ar e a água, o interesse em aplicações industriais aumentou. Tendo em vista essa demanda, o método de separação mais simples e utilizado para a separação de compostos orgânicos é a extração líquido-líquido (FREIRE *et al.*, 2012; DOMAŃSKA *et al.*, 2018).

Os LIs são tipicamente compostos de cátions e ânions assimétricos, o cátion é responsável pelas propriedades físicas do LI como viscosidade, ponto de fusão, densidade e solubilidade, por exemplo, enquanto o ânion fornece as propriedades químicas do solvente (MALLAKPOUR; RAFIEE 2011). Por poderem ser personalizados individualmente de acordo com o objetivo aplicado, foram reconhecidos como solventes projetáveis (WANG, GUO e LEE, 2019).

Apesar de existirem estudos aplicando os LIs à ELL para remoção de corantes, ainda há lacunas a serem preenchidas, visto que a maioria dos estudos utilizam grandes quantidades de solvente, evidenciando a necessidade de explorar mais a relação de LI e contaminante, para que se garanta eficiências de remoção com menores razões de solvente:contaminante, a fim de viabilizar o processo.

Outra questão apontada, é que a maioria dos estudos publicados são referentes aos LIs à base de imidazólio, incluindo a toxicidade, que é difundida apenas a esse tipo de LI em comparação, por exemplo, aos LI à base de fosfônio, que possuem um maior interesse industrial, pois apresentam maior estabilidade térmica e janela eletroquímica mais ampla (VENTURA *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2021).

Há relatos que classificam os LIs como solventes verdes, livre de potencial tóxico e o apontam como alternativas mais ecológicas (EARLE, SEDDON 2002; MARSH, BOXALL, LICHTENTHALER 2004; MALLAKPOUR, RAFIEE 2011). Entretanto, há autores que questionam esses fatos, revelando que há efeitos tóxicos referentes aos LIs e que essas questões devem ser mais abordadas (PHAM, CHO e YUN, 2009; CHO *et al.*, 2021).

Os estudos relatados envolvendo a extração de corantes com LIs normalmente são realizados de modo batelada, em escala de bancada e com o LI na sua forma livre, como pode ser observado nos estudos de Vijayaraghavan *et al.* (2006), Talbi *et al.* (2013), Ferreira *et al.* (2014), Kermanioryani *et al.* (2016) e Mahajan *et al.* (2019). Contudo, faz-se necessário explorar a aplicabilidade do líquido iônico imobilizado em matrizes poliméricas visando a aplicação em sistemas de fluxo contínuo, que permitem descrever o comportamento do processo de extração em escala real.

Diante disso, esse estudo propõe avaliar o potencial de um líquido iônico à base de fosfônio no processo de extração líquido-líquido na sua forma livre e imobilizada, para remoção de corantes reativos, a fim de investigar fatores de influência na extração, toxicidade e aplicação em um sistema de fluxo contínuo, visando à aplicabilidade em escala real.

1.1 HIPÓTESES

Esta pesquisa está sendo conduzida com base em duas hipóteses. A primeira hipótese está relacionada com a eficácia do líquido iônico para extração em processo batelada e contínuo, enquanto a segunda, relaciona-se com a toxicidade do efluente gerado.

Hipótese 1:

O líquido iônico à base de fosfônio é eficiente na aplicação do processo de extração líquido-líquido para remoção de corantes reativos, quando utilizadas proporções menores de solvente:contaminante relatadas na literatura, tanto em sistema batelada quanto contínuo.

Hipótese 2:

Existe diferença entre a toxicidade da solução de corante antes e após o tratamento com líquido iônico, utilizado tanto na forma livre quanto na forma imobilizada.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho é avaliar a aplicação do líquido iônico Decanoato de tetradeciltri-hexilfosfônio para a remoção de corantes reativos têxteis.

1.2.2 Objetivos específicos

- Identificar e avaliar os parâmetros de influência no processo de extração líquido-líquido (ELL) com líquido iônico (LI) à base de fosfônio;
- Avaliar a eficiência da ELL com LI na sua forma livre para remoção de três corantes reativos (*black*, *navy* e *royal*);
- Avaliar a toxicidade do LI na sua forma livre e na sua forma imobilizada (cápsulas de polissulfona);
- Aplicar as cápsulas imobilizadas com o LI e avaliar seu desempenho no processo de adsorção em batelada e em leito fixo, identificando os modelos cinéticos e isotérmicos, bem como na remoção do corante reativo *black*;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta o referencial teórico contendo considerações relevantes para o contexto desse trabalho. Foi abordada a importância do setor têxtil no Brasil, bem como os corantes têxteis e sua problemática associada ao meio ambiente. As alternativas propostas para a problemática dos corantes em ambientes aquáticos, envolvendo os parâmetros interferentes no processo de extração líquido-líquido com líquido iônico, foram apresentadas no capítulo de resultados (item 4.1) na forma de artigo científico (mini revisão). Além disso, nesse capítulo, também foi descrito os processos de adsorção, em batelada e fluxo contínuo, com o líquido iônico imobilizado em uma matriz polimérica.

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil é um dos segmentos de maior tradição dentro do segmento industrial e possui grande destaque, tanto na economia de países em desenvolvimento quanto nos desenvolvidos.

Segundo Aragão (2002), com a modernização do setor têxtil, foi possível alcançar o êxito para transformação e beneficiamento do produto têxtil, que compreende uma rede de informação com segmentos produtivos independentes, como o beneficiamento de fibras naturais, artificiais e sintéticas; a fabricação de tecidos planos (tecelagem), os tecidos de malha (malharia) e o acabamento: tingimento e estamparia.

Esse segmento industrial apresenta como característica a descontinuidade operacional ao longo da cadeia e uma ampla possibilidade de utilização e combinação de matérias primas e processos produtivos (SEBRAE, 2010).

No Brasil, a indústria têxtil foi implantada em caráter industrial após a Proclamação da Independência, mais precisamente no período que vai de 1844 até o final da 1ª guerra mundial, sendo que o processo de industrialização ocorreu lentamente. Em 1864, o Brasil já tinha uma razoável cultura algodoeira, matéria-prima básica da indústria têxtil, mão de obra abundante e um mercado consumidor em crescimento (IEMI, 2002).

Com a globalização, o desenvolvimento da moda e tecnologia, a indústria têxtil tornou-se um seguimento de grande importância econômica para diversos países. Atualmente, o mercado mundial de produtos têxteis é um dos mais dinâmicos existentes (ABIT, 2017).

Nesse cenário, o Brasil possui a quinta maior indústria têxtil do mundo, com mais de 200 anos de história no país, sendo o único da América do Sul a ocupar lugar de destaque nesse

setor, apresentando 2,4% da produção mundial de têxteis e 2,6% da produção mundial de vestuário (ABIT, 2019).

De enorme importância econômica e social, a cadeia têxtil no Brasil gera muitas oportunidades, continuamente, com mais de 30 mil empresas em atividade. Segundo ABIT (2019), a indústria têxtil emprega, atualmente, 1,5 milhão de pessoas de forma direta, sendo 75% mulheres. Esse setor é o segundo maior empregador, oferecendo 16,7% de empregos, perdendo apenas para o setor alimentício e de bebidas (TEXBRASIL, 2020).

No ano de 2019, foram investidos R\$ 3,6 bilhões no setor têxtil e uma produção média de confecção de 9,4 bilhões de peças (ABIT 2019). Esses dados revelam o potencial que o setor têxtil apresenta para contribuir com o desenvolvimento econômico e competitividade do país.

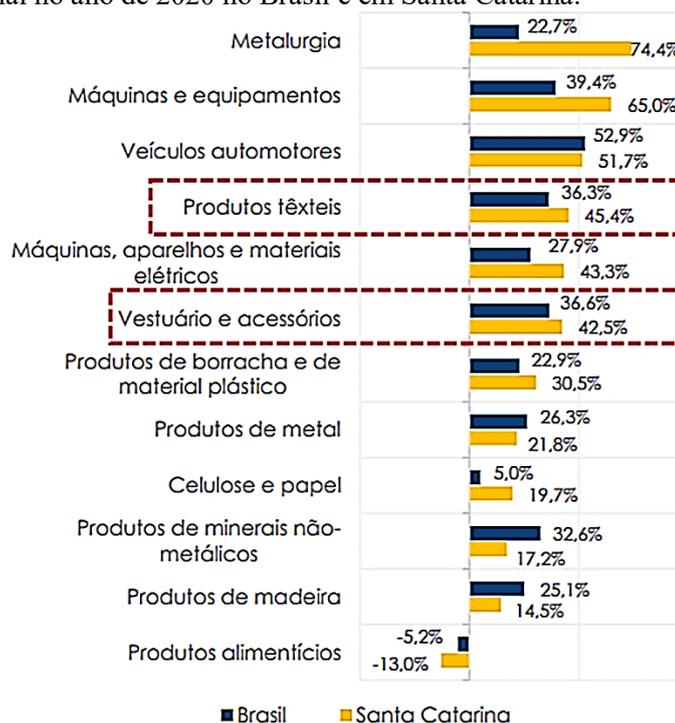
A indústria têxtil brasileira possui diversos polos de produção e está distribuída nas regiões na seguinte sequência: Sudeste, Sul, Nordeste, Centro-Oeste e Norte. No município de São Paulo, concentram-se as maiores confecções nacionais e atacadistas. A cidade de Friburgo, no Rio de Janeiro, é reconhecida pela produção de lingerie, já a cidade de Petrópolis, do mesmo estado, é especializada em roupas de inverno e malharias. Em Santa Catarina, a produção têxtil se concentra no Vale do Itajaí e do Itapocú, nos municípios de Blumenau e Brusque, e no norte e nordeste do estado, nos municípios de Joinville e Jaraguá do Sul.

No cenário nacional, o estado de Santa Catarina se destaca como um dos principais parques produtivos do setor têxtil (GOMES, MACHADO E ALEGRE, 2014). A indústria têxtil catarinense é um dos setores mais representativos do estado, sendo responsável por 18,5% dos estabelecimentos industriais e 21,8% dos empregos da indústria catarinense, relatados pela Associação da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2019). Foi iniciada em Blumenau, município da região do Vale do Itajaí, e segundo dados do Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas - SEBRAE (2010) é um grande gerador de empregos e tem como característica o predomínio de empresas de micro e pequeno porte, ao lado de grandes empresas líderes. Em Santa Catarina estão localizadas 15,4% dos produtores da cadeia têxtil brasileira, com 4.937 unidades de produção, sendo 798 produtoras ou beneficiadoras de manufaturas têxteis e 4.139 fabricantes de artigos confeccionados (SINTEX, 2021). No primeiro quadrimestre de 2020, a produção têxtil cresceu 30,9% e a de confecção, 27,6% (ABIT, 2020). Já no ano de 2021, segundo dados do IBGE (2021), a expansão no setor de produtos têxteis e vestuário e acessórios, foi de 45,4% e 42,5% respectivamente, como mostra a Figura 1.

Atualmente, a região do Vale do Itajaí, possui um dos polos têxteis mais avançados do país e é o polo brasileiro com maior inserção no mercado internacional (COSTA e ROCHA, 2009).

Em virtude de seu grande volume de produção, a indústria têxtil gera uma quantidade significativa de resíduos (sólidos, líquidos e gasosos). Esse cenário, adicionado ao alto consumo de água e energia, caracteriza essa indústria como potencial de grande impacto ambiental (SLAMA *et al.*, 2021). Com isso, o setor têxtil se classifica como a segunda indústria maior poluidora do mundo, sendo que a indústria do petróleo ocupa o primeiro lugar, devido a emissão de aproximadamente 1,2 bilhão de toneladas de gases de efeito estufa (CHANGE, 2018).

Figura 1-Expansão industrial no ano de 2020 no Brasil e em Santa Catarina.



Fonte: Adaptado de IBGE (2021).

Os processos e despejos gerados pela indústria têxtil variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, processos e novas técnicas e também, de acordo com a demanda do consumo por determinados tecidos e cores. Por isso, a cada ano cerca de 700.000 toneladas de corantes são produzidas e existem mais de 100.000 tipos de corantes no mercado (BANAEI *et al.*, 2017).

2.2 CORANTES

Os corantes são compostos orgânicos que contém complexa estrutura molecular aromática, e quando aplicados a um material, lhe conferem cor e podem ser empregados na coloração de diferentes substratos como cosméticos, alimentos, tecidos, entre outros (WANG; LI, 2007).

Possuem capacidade de absorver a radiação luminosa no espectro visível (de 380 a 750 nm), onde a transformação da luz branca em luz colorida ocorre pela reflexão em um corpo ou por transmissão ou difusão resultante da absorção de energia por alguns grupos de átomos denominados grupos cromóforos (BENKHAYA, M' RABET e EL HARFI, 2020). Os corantes são solúveis no meio em que são aplicados, diferentemente dos pigmentos, que são insolúveis e permanecem na sua forma particulada (VÁZQUEZ-ORTEGA, LAGUNES e TRIGOS, 2020).

Historicamente, a origem dos corantes é incerta, porém segundo Zanoni e Carneiro (2001), havia indícios de seu uso em amostras de tecidos de tumbas egípcias e antigos hieróglifos em 2500 a.C. O primeiro passo para a produção de corantes em larga escala foi dado pela descoberta do inglês William H. Perkin, o qual relatou o primeiro corante sintético denominado *Mauve* (ZANONI, CARNEIRO, 2001). No final do século XIX, os fabricantes de corantes encontravam-se principalmente na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, e atendiam a demanda das indústrias que fabricavam tecidos, couro e papel (ABIQUIM, 2018).

De acordo com Calvete (2011) existem mais de 100 mil corantes disponíveis comercialmente, a maioria de origem sintética. São utilizados nos mais diversos tipos de aplicações, entre indústrias têxteis, de tintas, alimentícias, plásticas, de cosméticos, gráfica, fotográfica, como aditivos em derivados de petróleo, dentre outras (GUARATINI; VALNICE; ZANONI 2000; KUNZ *et al.*, 2002).

Dentre as diversas aplicações dos corantes, a indústria têxtil se destaca pela quantidade utilizada e pela fonte de corantes em ambientes aquáticos. Estima-se que durante as diferentes fases dos processos de tingimento, ocorre um desperdício de pelo menos 5% e pode chegar a 50% de corantes, acarretando em quase 200 bilhões de litros de efluentes coloridos gerados por ano (TKACZYK, MITROWSKA e POSYNIK, 2020).

Os efluentes contendo corantes afetam severamente a função fotossintética nas plantas, diminuindo a transparência da água e da penetração da radiação solar e como agravante, apresenta alta toxicidade e possível acumulação no meio ambiente (VASQUES *et al.*, 2011). A literatura enfatiza as propriedades tóxicas atribuídas aos efluentes contendo corantes, incluindo efeitos cancerígenos, alérgicos, dermatológicos e teratogênicos (MANI, BHARAGAVA e CHOWDHARY, 2018).

Geralmente os corantes não são removidos com facilidade pelos processos tradicionais de tratamento de efluentes devido à baixa degradabilidade, sendo necessários então, estudos nesta área que demonstrem novas tecnologias que permitam a degradação ou remoção completa destes compostos (BAUMER *et al.*, 2018).

Os corantes também podem ser classificados como naturais ou sintéticos, sendo que os sintéticos são amplamente utilizados pelas indústrias (TANG, LO e KAN, 2018). Também podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo e etc.) ou de acordo com método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil (Tabela 1), podendo ser: corantes ácidos, básicos, diretos, dispersivos, pré-metalizados, sulfúricos, à cuba, azoicos e reativos.

Tabela 1- Classificação dos corantes de acordo com o método de fixação na fibra têxtil.

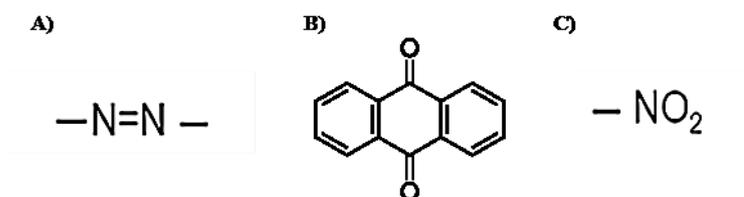
Classificação dos Corantes	Principal utilização
Ácidos	Couro, fibras sintéticas (nylon e elastoméricas) e fibras naturais de lã e papel.
Azóicos	Fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster.
Básicos	Papel e fibras sintéticas acrílicas.
Diretos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel.
Dispersos	Fibras sintéticas (poliéster, nylon) e fibras artificiais de acetato e viscose.
Reativos	Fibras naturais de algodão e lã e fibras artificiais de viscose, couro e papel.
Sulfurosos	Fibras naturais de algodão.
À cuba	Fibras naturais de algodão.
Pré- Metalizados	Tintas, plásticos, couro e papel.

Fonte: Guaratini, Valnice, Zanoni (2000).

Além disso, os corantes têxteis têm uma estrutura química única para cada cor, podendo ser nomeados de acordo com a estrutura química de seu grupo cromóforo (Figura 2) (BENKHAYA, M' RABET e EL HARFI, 2020). Sendo que as maiores classes de corantes compreendem os grupos cromóforos azo (cerca de 70%) e antraquinona (cerca de 15%) (MOUSSAVI e MAHMOUDI, 2009).

Na indústria têxtil, os corantes classificados como reativos são mais utilizados, devido a sua estabilidade durante a lavagem e por apresentarem procedimentos simples de tingimento, sendo principalmente utilizados para tingir celulose e algodão, além da preferência devido ao seu brilho, alta solidez e variedade de matrizes (KURBUS, SLOKAR e LE MARECHAL, 2002; ZHANG *et al.*, 2005).

Figura 2-Exemplo de grupos cromóforos: A) Grupo Azo; B) Antraquinona e C) Grupo Nitro.

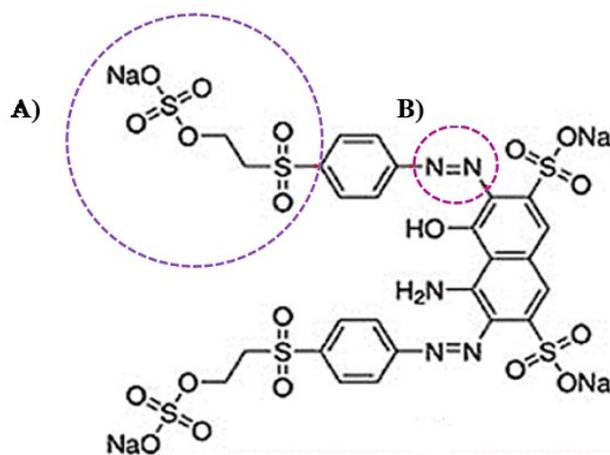


Fonte: a autora (2022).

2.2.1 Corantes reativos

Os corantes reativos contém um grupo eletrofilico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxilas das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas (GUARATINI, VALNICE e ZANONI, 2000). Os principais tipos abrangem a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos, como mostrado na Figura 3.

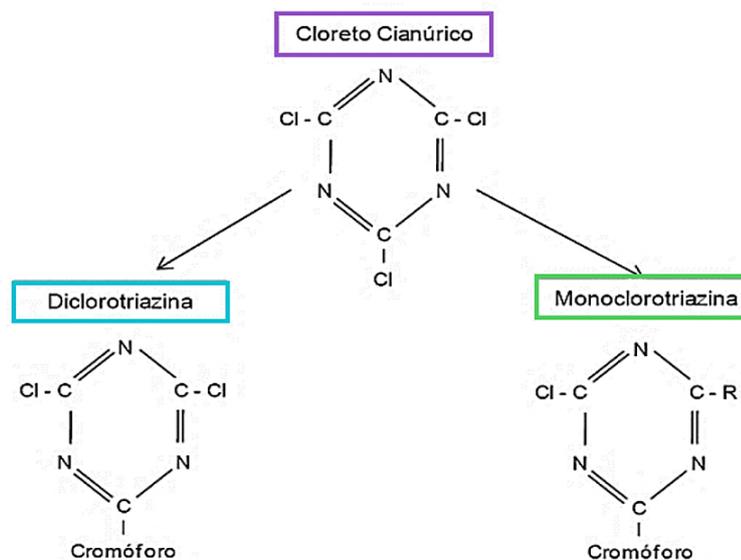
Figura 3-Estrutura química do corante reativo *black 5*: (A) Grupo reativo sulfatoetilsulfonila e (B) Grupo azo.



Fonte: Vasconcelos *et al.* (2016).

Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Os primeiros corantes reativos foram obtidos a partir do Cloreto Cianúrico (Figura 4), com os grupos reativos Diclorotriazina e Monoclorotriazina (SALEM, 2000).

Figura 4-Primeiros grupos reativos relatados, derivado do Cloreto Cianúrico.



Fonte: Salem (2000).

Segundo Moraes (2010), a partir deste feito, iniciou-se um desenvolvimento científico e tecnológico para a criação de novos grupos químicos reativos. Basicamente, a função da reatividade dessa classe de corantes é proporcionar um aumento na retenção do corante na fibra, objetivando a alta solidez (HOROBIN, STOCKERT E ZHANG, 2021).

A ligação azo (N=N) é a principal responsável pela cor do tingimento (GALINDO e KALT, 1999). A solubilidade em água dos corantes reativos deve-se à presença de grupos vinil sulfona eletrofílicos (DA FONSECA ARAUJO, YOKOYAMA e TEIXEIRA, 2006). De acordo com Mustafa *et al.* (2017) esses corantes não se desintegram sob condições aeróbicas, entretanto sob condições anaeróbicas, a ligação azo pode ser transformada em aminas aromáticas incolores, tóxicas e cancerígenas.

A reatividade do corante, determinada pela natureza do sistema reativo, irá influenciar o comportamento desses corantes no processo de tingimento, pois esse comportamento depende também da afinidade do corante em relação à fibra, caracterizada pela estrutura molecular do corante. Quanto maior a afinidade, mais elevada será a substantividade o que acarretará uma maior eficiência do processo. Entretanto, uma afinidade elevada também poderá causar desvantagens, como uma pior migração do corante na fibra que pode levar a uma dificuldade de extração do corante que não ficou ligado quimicamente à fibra na lavagem. Portanto, escolher corantes reativos com estruturas moleculares de baixa afinidade é mais comum, objetivando obter um corante hidrolisado com baixa afinidade para posteriormente ser

eliminado com mais facilidade (DURAES, 2020). A Tabela 2 mostra algumas propriedades dos corantes reativos.

Tabela 2- Propriedades dos corantes reativos.

Classificação e Reatividade	Monoclorotriazinílicos - baixa reatividade; Diclorotriazinílicos - alta reatividade; Tricloropiramidínicos - baixa reatividade; Fluorcloropiramidínicos - alta reatividade; Vinilsufônicos – baixa reatividade; 2,3- Dicloroquinoxilina – baixa reatividade
Aplicáveis as seguintes fibras	Principais: celulósicas Secundárias: protéicas (Lã e Seda)
Solubilidade	Altamente solúveis
Processo de aplicação	Tingimento por: Esgotamento; Semicontínuo; Contínuo. Estampagem direta com fixação por: Vaporização; Calor seco; Repouso.
Auxiliares de tingimento	Eletrólitos: Sulfato ou Cloreto de Sódio; Álcalis: Carbonato, Bicarbonato, Silicato, Trifosfato ou Hidróxido de sódio; Temperatura de tingimento: 20 a 90°C, variando conforme o processo e a reatividade dos corantes.

Fonte: Adaptado de MALUF; KOLBE (2003).

Alguns corantes possuem maior reatividade que outros, sendo que a reatividade de um corante é a função do seu grupo reativo. Os corantes de maior reatividade normalmente são denominados corantes a frio, cujas temperaturas de tingimento por esgotamento variam de 30 a 80 °C. Já os corantes de menor reatividade são chamados corantes a quente e são tintos por esgotamento em temperaturas acima de 80 °C (SALEM, 2010).

Os corantes reativos são fundamentais para o mercado mundial de fibras, pois são utilizados para tingimento de fibras de algodão, que representa cerca da metade do consumo mundial de fibras (KYZAS *et al.*, 2011). Entretanto, cerca de 30% desses corantes são desperdiçados, devido à hidrólise no banho de tingimento, gerando grande quantidade de efluentes (ROBINSON *et al.*, 2001).

Comumente as industriais têxteis tratam seus efluentes por métodos denominados convencionas, compostos por processos biológicos e físico-químicos. Entretanto a literatura reporta que os corantes reativos são resistentes a degradação biológica, devido a sua estrutura química complexa e dificultando, portanto, a remoção da cor dos efluentes (SWAMINATHAN *et al.*, 2003; DA FONSECA ARAUJO, YOKOYAMA e TEIXEIRA, 2006). Os métodos acima mencionados são apenas para remover a cor e não recuperar os corantes das águas residuais.

Sendo assim, há necessidade de desenvolver metodologias alternativas para remoção desses compostos nos efluentes têxteis visando sua possível recuperação.

2.3 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A extração líquido-líquido (ELL) pode ser encontrada na literatura como extração por solvente, e ocorre quando há separação de compostos, com base na solubilidade relativa, em dois líquidos imiscíveis diferentes, geralmente com uma fase orgânica e água (YAMJALA, NAINAR e RAMISETTI, 2016).

A separação em duas fases pela ELL ocorre quando dois líquidos homogêneos são colocados em contato direto, a uma determinada temperatura e pressão. Conforme qual for o estado final, ou seja, qual estado será o mais estável, pode-se formar uma ou duas fases ao buscar estabilidade, atingindo o equilíbrio termodinâmico. Quando ocorre a formação de duas fases, isso implica que uma delas possui uma menor energia livre de Gibbs, ao em vez de se todos os componentes formassem uma única fase homogênea (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2000).

O processo de ELL possui vantagens como alto rendimento, facilidade de operação, possibilidade de automatizar o processo e operar em larga escala (YANG, FANE e SOLDENHOFF, 2003); além de possuir uma versatilidade, sendo que o sistema pode ser formado por combinações de diferentes componentes (BORGES *et al.*, 2016). Entretanto, a principal desvantagem desse processo é o uso de solventes orgânicos, que normalmente possuem características tóxicas, inflamáveis e/ou cancerígenas.

A ELL pode ser realizada por procedimento manual ou pelo uso de qualquer tipo de sistema mecanizado ou automatizado, e independentemente do procedimento definido, possui como principais objetivos: (i) melhorar a seletividade de uma técnica de detecção, separando o elemento de interesse dos constituintes majoritários de uma matriz ou somente separar os interferentes mais significativos e (ii) elevar a sensibilidade, concentrando o analito ou isolando-o numa fase, onde é observado aumento de sinal analítico (FACCHIN e PASQUINI, 1998).

A ELL é comumente utilizada para a remoção de poluentes orgânicos principalmente quando as concentrações de poluentes são altas, como na fabricação de produtos químicos orgânicos, e/ou o poluente tem valor de reaproveitamento suficiente para compensar os custos de tratamento (HUNG *et al.*, 2006).

Nesse sentido, a literatura destaca o uso de líquidos iônicos como solventes alternativos para extração líquido-líquido, a fim de substituir os solventes convencionais na remoção de contaminantes da água, principalmente os corantes (FERREIRA *et al.*, 2014; TALBI *et al.*, 2014b; KERMANIORYANI *et al.*, 2016). Esses solventes são considerados adequados para ELL devido à sua imiscibilidade com água (o que permite a formação de sistemas bifásicos), bem como a alta solubilidade das espécies orgânicas nos mesmos. Além de promover processos de separação mais seguros e ambientalmente favorável, desempenha um papel cada vez mais importante no desenvolvimento de tecnologias de extração (HAN e ROW, 2010).

2.4 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos (LIs) são considerados solventes verdes e com grande potencial de substituição dos solventes orgânicos voláteis normalmente utilizados (SINGH e SAVOY, 2020). O primeiro líquido iônico à temperatura ambiente foi descrito por Walden em 1914, onde sintetizou o nitrato de etilamônio, com ponto de fusão a 12 °C (LEI *et al.*, 2017). Em 1951, Hurley e Wuer publicaram a preparação do primeiro LI contendo íons cloroaluminatos para fins eletroquímicos, a partir daí o número de estudos relatados na literatura foi crescente (WASSERSCHIED e KEIM, 2000).

Geralmente são conhecidos como sais ou sais fundidos, compostos por componentes iônicos com pontos de fusão próximos a 100 °C ou na temperatura ambiente e consistem apenas de espécies iônicas (SHAMSI e DANIELSON, 2007).

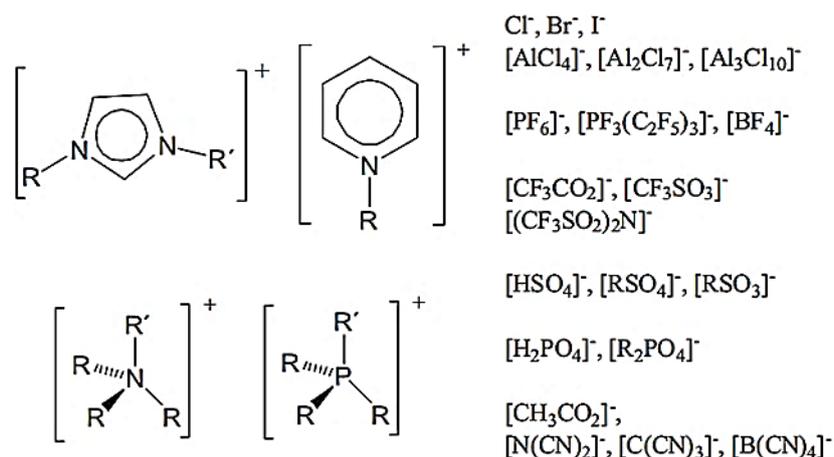
Comumente, os LIs são compostos de grandes cátions orgânicos assimétricos e ânions inorgânicos ou orgânicos (HAN e ROW, 2010). Os principais cátions utilizados são baseados nas estruturas dos íons amônio (SUN, FORSYTH e MACFARLANE, 1998), sulfônio (MIYATAKE *et al.*, 1998), imidazólio, triazólio, piridínio, pirrolidínio, fosfônio, dentre outros, com diferentes substituintes (BÖES, 2012). Já os ânions encontrados normalmente são haletos, nitratos, cloroaluminatos, hexafluorofosfatos, tetrafluoroboratos, dentre outros (MARSH, BOXALL e LICHTENTHALER, 2004).

Segundo Holbrey e Rogers (2002), a combinação de diferentes sais orgânicos e diferentes ânions infere a classe de LIs como materiais capazes de serem aplicados na extração, absorção ou degradação de produtos. A Figura 5 mostra alguns cátions e ânions comumente utilizados na formação dos líquidos iônicos.

As principais características dos LIs consistem sua baixa pressão de vapor, boa estabilidade térmica, grande viscosidade, moderada capacidade de dissolução, miscibilidade

com água e solventes orgânicos, bem como boa capacidade de extração de diversos componentes orgânicos e íons metálicos (GAO *et al.*, 2010; SUN *et al.*, 2011). Além disso, dependendo da aplicação desejada, os LIs podem ser isolados e reutilizados a fim de reduzir significativamente o custo do processo (RYKOWSKA, ZIEMBLIŃSKA e NOWAK, 2018).

Figura 5- Cátions e Ânions normalmente utilizado na formação dos LIs.



Fonte: Werner, Haumann e Wasserscheid (2010).

Outra característica desse solvente, é a facilidade de modificar sua estrutura, principalmente pela variação do comprimento e ramificação dos grupos alquila incorporados ao cátion. Como por exemplo, o cátion 1-alkil-3-alkilimidazolium quando substitui o ânion (PF₆⁻) por (BF₄⁻) aumenta consideravelmente a solubilidade do LI na água, enquanto que se ocorrer a substituição com o íon (Tf₂N⁻) a solubilidade na água irá diminuir (MARSH, BOXALL e LICHTENTHALER, 2004). Devido a sua facilidade de modificação estrutural, os LIs também são conhecidos como solventes projetáveis ou *designer solvents* (DURGA *et al.*, 2021). E, além disso, a denominação de solventes verdes, se deve ao fato de que os LIs atendem quatro, dos doze princípios da Química Verde: Síntese de produtos menos perigosos: Deve-se utilizar e gerar uma substância química com pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente; Desenvolvimento de produtos seguros: Deve-se desenvolver produtos químicos que exerçam a função desejada considerando sua não toxicidade; Desenho para a degradação: Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal maneira que, ao final de sua função, se degradem em produtos inofensivos e não persistam no meio ambiente; e Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes: Deve-se utilizar substâncias seguras, com nenhum ou mínimo potencial de acidentes (FUKAYA e HIROYUKI OHNO, 2013).

Os LIs possuem uma ampla variedade de aplicações. Podem-se citar as diversas aplicações exploradas nos últimos tempos, como sistemas de solventes para síntese química, biocatálise, reações de polimerização, nanomateriais, na adaptação de reações enzimáticas ao meio orgânico e fases estacionárias em cromatografia líquida, fases estacionárias em cromatografia gasosa e eletroforese capilar (MALLAKPOUR e RAFIEE, 2011; NASIRPOUR, MOHAMMADPOURFARD e ZEINALI HERIS, 2020; SINGH e SAVOY, 2020).

Outra questão fundamental envolvendo os LIs, são as diversas afirmações sobre seu desempenho ambiental. Enquanto que alguns autores afirmam que eles apresentam-se como alternativas “mais ecológicas” aos solventes orgânicos comuns eliminando os problemas ambientais associados a solventes orgânicos voláteis, além de serem isentos de toxicidade (EARLE, SEDDON, 2002; MALLAKPOUR, RAFIEE, 2011; MARSH, BOXALL, LICHTENTHALER, 2004), outros contestam essas asserções revelando que a toxicidade dos LIs existem e devem ser mais desbravadas (ATEFI *et al.*, 2009; PHAM, CHO, YUN, 2009).

2.4.1 Principais propriedades físico-químicas dos Líquidos Iônicos

As propriedades físico-químicas dos LIs variam de acordo com as estruturas do cátion e do ânion utilizadas em cada sistema, mas destacam-se:

Densidade

É uma das propriedades medidas com mais frequência e relatadas na literatura devido ao fato que a maioria das aplicações dos LIs necessitam do conhecimento da sua densidade. De acordo com Marsh, Boxall e Lichtenthaler (2004) a densidade diminui com o comprimento da cadeia alquila de um líquido iônico. Majoritariamente a água apresenta densidade menor que os Lis (WILKES, 2004).

Viscosidade

Geralmente, na literatura, a viscosidade é descrita como viscosidade dinâmica ou coeficiente de viscosidade (WILKES, 2004). De modo geral os solventes com maiores interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio, possuem maior viscosidade. Características estruturais específicas, bem como a estrutura do ânion, geram efeitos sobre a viscosidade de um LI (GHANDI, 2014).

Estabilidade Térmica

Grande parte dos LIs utilizados para substituição de solventes convencionais, são estáveis termicamente e que o limite superior da temperatura não é uma preocupação para a química da reação. A estabilidade térmica normalmente é descrita por meio da análise

termogravimétrica (TGA), o qual se define como uma análise capaz de examinar a perda de massa de uma amostra em função da temperatura, em uma atmosfera controlada (GHANDI, 2014).

Condutividade

A condutividade dos LIs está relacionada com o tamanho das espécies iônicas. SMIGLAK *et al.* (2006) observaram que sais com espécies iônicas pequenas, tendem a ser mais condutivos do que sais com espécies iônicas maiores.

2.4.2 Líquido iônico à base de fosfônio

O primeiro líquido iônico sintetizado foi relatado por Gabriel e Weiner (1888), à base de amônio (nitrato de etanolamônio, EOAN). De acordo com Guerfi *et al.* (2010) os LIs de amônio são amplamente utilizados em dispositivos eletroquímicos de alta energia, devido a suas propriedades de estabilidade catódica, baixo ponto de fusão e viscosidade. Entretanto, os de base de imidazólio possuem maiores registros na literatura, por serem catalisadores que melhoram o tempo de reação, pelo seu rendimento e pela quimiosseletividade em diversas reações.

Contudo, na literatura há poucos relatos dos LIs à base de fosfônio e para tratamento de águas residuárias são quase inexistentes. Com isso, os LIs à base de fosfônio necessitam de maiores investigações, considerando que esses solventes podem ser facilmente sintetizados, a partir de gordura vegetal, por exemplo, além de possuírem alta estabilidade em meio alcalino, e baixa solubilidade, características que os tornam desejados na aplicação do tratamento de águas (SKORONSKI *et al.*, 2020).

Os LIs à base de fosfônio possuem a fórmula genérica representada por $[PR_3R'_9C] X$, sendo que R e R₉ são grupos alquila e X é halogeneto, trifluorometanossulfonato, bis (trifluorometilsulfonil) imida, nitrato, dialquilfosfinato, dicianamida, decanoato entre outros. Na Tabela 3, encontra-se características principais do Decanoato de trihexiltetradecilfosfônio, utilizado nesse trabalho.

Em comparação com LIs de imidazólio, são termicamente mais estáveis e a cinética de formação do sal é mais rápida, não possuem próton ácido, o que os favorece sendo estáveis em condições nucleofílicas e básicas (ATEFI *et al.*, 2009).

Tabela 3- Características gerais do Decanoato de trihexiltetradecilfosfônio.

Nome químico	Densidade (25 °C)	Viscosidade (25 °C)	Estado físico	Hidrofóbico/ Hidrofilico (max. capacidade de absorção de água)
Decanoato de trihexiltetradecilfosfônio	0,888 g/cm ³	319 mPas	Líquido	Hidrofóbico (21,1%)

Fonte: Adaptado de Fraser e MacFarlane (2009).

Entre as vantagens de se considerar esse LI, estão inclusas a sua disponibilidade e custo, visto que os sais à base de fosfônio atendem essas duas exigências, já que quando produzidos podem chegar a toneladas (FRASER, MACFARLANE, 2009). Segundo os mesmos autores, alguns desses sais, geralmente, apresentam densidade menor que a água, sendo um atributo benéfico para etapas de preparação do produto, os quais envolvem decantação de fases aquosas que contêm subprodutos de sais inorgânicos (FRASER, MACFARLANE, 2009).

Contudo, apesar de existirem estudos aplicando os LIs à ELL para remoção de corantes, ainda há avanços a serem feitos, pois a maioria dos estudos avaliam o LI na sua forma livre. Entretanto, para visar as aplicação em fluxos contínuos e escalas reais, é interessante estudar o LI na sua forma imobilizada em alguma matriz sólida.

2.4.1 Cápsulas de polissulfona

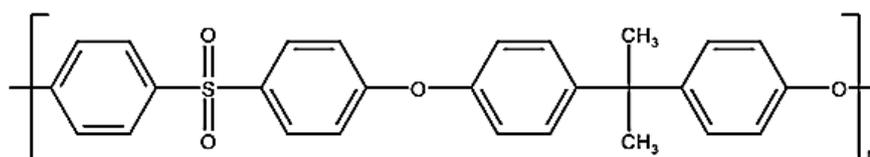
A polissulfona (PSU) é um polímero amorfo que apresenta excelentes propriedades mecânicas (tenacidade à fratura, flexão e torção), alta estabilidade térmica, inércia química em toda a faixa de pH, podendo ser utilizado por longos tempos a temperaturas entre 150 °C e 170 °C (MAHMOUDI *et al.*, 2018).

Os anéis de fenóxido e a união sulfônica são responsáveis pela rigidez característica desse polímero, e sua estrutura molecular (Figura 6) é composta pelo grupo diaril-sulfona. Esse grupo atrai elétrons para o anel aromático e o oxigênio para o grupo sulfona, resultando em ligações químicas fortes, fornecendo uma excelente estabilidade à oxidação, além de alta resistência e flexibilidade.

Tendo em vista suas propriedades favoráveis, os polímeros à base de polissulfona estão sendo utilizados com mais frequência em aplicações industriais (SERBANESCU, VOICU e THAKUR, 2020). Destacando-se a tecnologia de encapsulamento, que segundo Pena e Gumi,

(2013) é uma tecnologia científica bem estabelecida e atualmente apresenta inúmeras aplicações, como remoção de metais, poluentes orgânicos, separação de ácidos orgânicos, imobilização de células microbianas anaeróbicas dentre outros.

Figura 6- Estrutura molecular da polissulfona.



Fonte: Kheirich, Asghari e Afsari (2018)

Sendo assim, as cápsulas de PSU se tornam uma proposta altamente desejada em aplicações industriais, devido a suas características já mencionadas, incluindo a vantagem de fácil separação de fases, alta seletividade e maior estabilidade do material (KAZAK *et al.*, 2015). A Tabela 4 mostra alguns estudos envolvendo as cápsulas de polissulfona para remoção de diversos contaminantes.

Tabela 4- Estudos utilizando cápsulas de polissulfona para remoção de contaminantes.

Material	Poluente	Referências
Microcápsulas de polissulfona porosa (PSF) contendo fosfato de tributila	Fenóis	YIN <i>et al.</i> , 2010
Microcápsulas de polissulfona contendo Cyanex 923	Cr(VI)	OZCAN, TOR e AYDIN, 2010
Cápsulas de polissulfona contendo fosfato de zircônio	Pb ²⁺	MA <i>et al.</i> , 2011
Microcápsulas de polissulfona contendo Cyanex 923	Fenol	OZCAN <i>et al.</i> , 2012
Cápsulas de polissulfona contendo Cyanex 272	Co (II)	KAZAK <i>et al.</i> , 2015
Microcápsulas de polissulfona	Lantanídeos	MOMEN e DIETZ, 2019
Cápsulas de polissulfona	Fenol	MACHADO <i>et al.</i> , 2021
Microcápsulas de polissulfona	Estrôncio	MOMEN e DIETZ, 2021

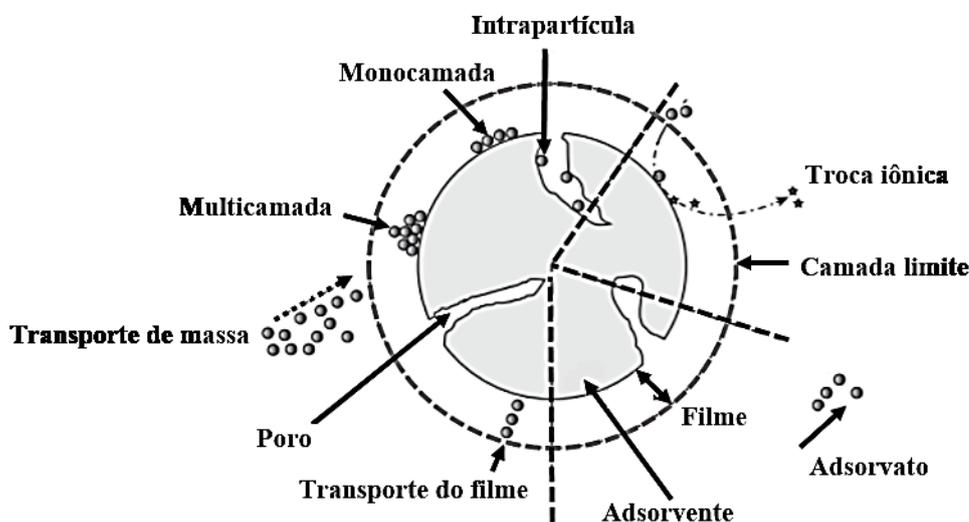
Fonte: Autora, 2022.

2.5 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de separação amplamente utilizado e seu conceito se baseia na transferência de massa de um soluto (adsorvato), presente em uma fase fluida, para a superfície de um material sólido (adsorvente) por meio de ligações químicas ou interações físicas (LARGITTE e PASQUIER, 2016).

O processo de migração do adsorvato pode ocasionar a formação de mono ou multicamadas de moléculas adsorvidas. De acordo com a intensidade das forças de interações entre o adsorvente e adsorvato, pode-se ocorrer dois tipos diferentes de adsorção, a quimissorção e a fisissorção. A quimissorção abrange a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Já na fisissorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente mais fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waalls, que são similares às forças de coesão molecular (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O processo de adsorção é representado pela Figura 7, a qual demonstra as diferentes interações entre o adsorvente e o adsorvato bem como os principais termos utilizados.

Figura 7-Esquema do processo de adsorção e seus mecanismos.



Fonte: Adaptado de (Fuks e Herdzik-Koniecko, 2020).

Diversos fatores influenciam no processo de adsorção, como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio. Além disso, compreender a evolução cinética é fundamental para estimar a dependência do tempo do processo de sorção, para investigar as etapas de controle da taxa e obter os mecanismos de sorção (FERNÁNDEZ-LÓPEZ *et al.*, 2019).

De acordo com Foo e Hameed, (2009) esse processo é amplamente utilizado em sistemas de tratamento de águas para remover poluentes. Para compreender os mecanismos de adsorção que ocorrem em escala laboratorial operando em pequenos volumes, normalmente realizam-se experimentos em batelada. Entretanto, em escala industrial, a adsorção normalmente é operada em sistema de leito fixo, onde se empacotam colunas com o material adsorvente que possui o objetivo de reter os compostos indesejados.

2.5.1 Adsorção em batelada

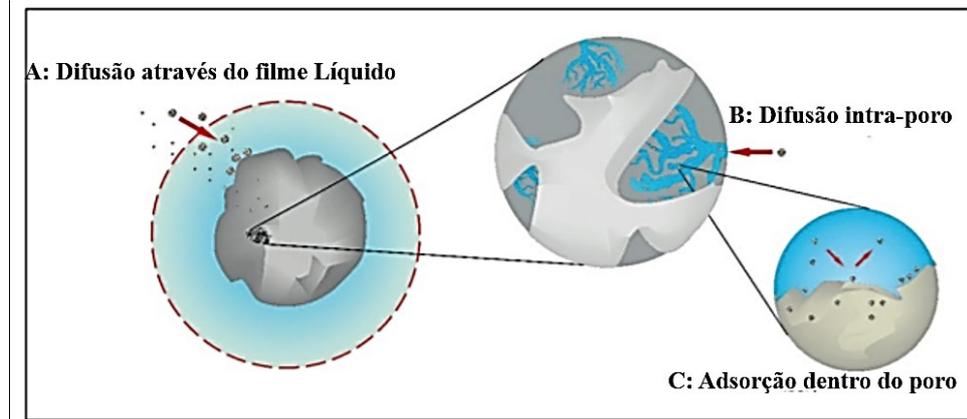
Os experimentos de adsorção em batelada é um método tradicional e eficaz para diversos poluentes de águas residuais reais ou sintéticas. Esse método é utilizado, principalmente em casos onde se deseja tratar pequenos volumes de efluente e avaliado diferentes parâmetros de processo, como: pH, concentração de adsorvato, dosagem de adsorvente, temperatura, tempo de duração, tamanho de partícula, dentre outros (PATEL, 2021).

Devido às diversas possibilidades de mecanismos envolvidos no processo de adsorção, é necessário recorrer aos modelos cinéticos para caracterizar a natureza do processo sortivo e assim, poder prever as taxas de transferência de massa (MONTANHER; OLIVEIRA; ROLLEMBERG, 2007).

A cinética de adsorção é a expressão usada para medir a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. De acordo com Nascimento *et al.* (2014), a cinética pode ser realizada por processos distintos (Figura 8): A) a transferência de massa externa, que corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula; B) a difusão no poro, que é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros e C) a difusão na superfície, a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Os mecanismos de controle do processo de adsorção, como reação química, controle de difusão ou coeficiente de transferência de massa, são usados para determinar os modelos cinéticos (YAGUB *et al.*, 2014). Para melhor compreensão e interpretação dos dados experimentais bem como a etapa limitante do processo, diversos modelos cinéticos são utilizados. Os modelos mais abordados são os de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich, difusão intrapartícula de Weber e Moris, dentre outros (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 8- Processos distintos da cinética de adsorção.



Fonte: Nascimento *et al.*, (2014).

2.5.1.1 Modelo de Pseudoprimeira Ordem

A expressão matemática de pseudoprimeira ordem é baseada na suposição de que a taxa de mudança na adsorção de soluto ao longo do tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e na quantidade de adsorção de sólidos ao longo do tempo (HO, 2004). O modelo cinético de pseudoprimeira ordem é descrito pela Equação 1 (LAGERGREN, 1898):

$$\frac{d(qt)}{d(t)} = k_1 (q_e - qt) \quad (1)$$

Onde:

q_e = capacidade de adsorção (mg/g);

t = tempo (min)

k_1 = constante de taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}).

Para aplicar o modelo, o valor de k_1 pode ser determinado por meio do gráfico de $\ln(q_e - qt)$ versus t , com a forma linear da equação.

2.5.1.2 Modelo de Pseudossegrunda Ordem

O modelo de pseudossegrunda ordem descreve a capacidade de adsorção do sólido, entretanto, diferentemente do modelo de pseudoprimeira ordem, ele prediz o comportamento cinético em toda a faixa de tempo de adsorção. Este modelo é empregado principalmente, para

descrever processos de adsorção que envolve os mecanismos químicos (LOBO-RECIO *et al.*, 2013). O modelo de pseudosegunda ordem é descrito pela Equação 2 (HO, 1999):

$$\frac{d(qt)}{d(t)} = k_2 (q_e - qt)^2 \quad (2)$$

Onde:

k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem (g/mg.min).

Para determinar os parâmetros q_e e k_2 é plotado um gráfico do tipo t/qt versus t . Se o modelo cinético de pseudosegunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/qt) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1.

2.5.1.3 Modelo de Difusão Intrapartícula

Neste modelo, o processo de adsorção prossegue em várias etapas envolvendo o transporte de moléculas de soluto da fase aquosa em massa para a superfície das partículas adsorventes, seguido por moléculas para o interior dos poros sólidos (YAGUB *et al.*, 2014). O modelo de difusão intrapartícula foi proposto por Webber-Morris (1963), o qual assume que o mecanismo de adsorção está relacionado à difusão das moléculas do adsorvato nos poros internos das partículas do adsorvente (DOĞAN *et al.*, 2004; BAYSAL *et al.*, 2018). O modelo é descrito pela Equação 3.

$$q_t = k_d * t^{0,5} + C \quad (3)$$

Onde:

q_t = quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg/g) em um tempo t (min);

k_d = coeficiente de difusão intrapartícula (mg/g.min^{-0,5});

C = uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg/g).

O valor de k_d pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$. Contudo, esse modelo possui a desvantagem de não levar em consideração parâmetros importantes como porosidade e raio da partícula, além de não considerar o comportamento cinético nos tempos iniciais do processo, nas proximidades de $t=0$, pois a equação envolve $t^{0,5}$ (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.5.1.4 Modelo de Elovich

O modelo cinético de Elovich assume que o processo de adsorção ocorre em duas fases. Na primeira fase, inicialmente a reação é rápida e o adsorvato se desloca para locais imediatamente externos, e na segunda fase é regida por um processo lento de difusão para os microporos do adsorvente (ROGINSKY, S.; ZELDOVICH, 1934).

Nesse modelo, admite-se também a quimissorção, semelhante ao modelo de pseudossegunda ordem, porém não reflete com a mesma precisão os valores de q_e obtidos (WEI *et al.*, 2017). Para determinar os parâmetros q_e e k_2 do modelo de Elovich, é plotado um gráfico do tipo t/qt versus t , como mostra a Equação 4.

$$\frac{d(qt)}{d(t)} = \alpha e^{-\beta qt} \quad (4)$$

Onde:

α = taxa de adsorção inicial (mg/g.min);

β = constante de dessorção (mg/g);

qt = quantidade de poluente adsorvido por quantidade de adsorvente (mg/g) utilizada no tempo t (min).

2.5.2 Isotermas de adsorção

Nos estudos de equilíbrio de adsorção em batelada, os dados experimentais são ajustados em diversos modelos isotérmicos, onde o modelo de melhor ajuste, a partir do maior valor do coeficiente de correlação (R^2), é escolhido (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Depois de selecionado o modelo, são apresentados suposições dos fenômenos e mecanismos envolvidos no processo de adsorção estudado, os quais estão relacionados às propriedades superficiais do adsorvente e interações adsorvato-adsorvente (ZHANG *et al.*, 2013).

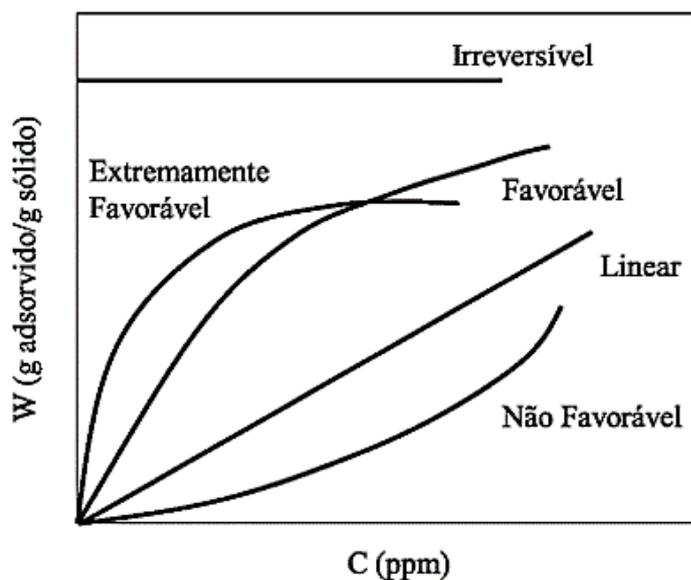
A isoterma de adsorção descreve o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato e produz uma série de parâmetros cujos valores expressam as propriedades de superfície e afinidade do adsorvente (MOUNI *et al.*, 2018).

Para se obter a isoterma de adsorção deve-se adicionar a massa de adsorvente em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_o) diferentes e

conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido tem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e), com isso, plota-se um gráfico de q_e versus C_e (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

As isotermas apresentam-se em diversas formas e revelam o comportamento dos mecanismos de adsorção (Figura 9). Segundo McCabe, Smith e Dave (1993), elas podem ser classificadas como: Irreversíveis, que ocorre quando a quantidade adsorvida é independente da diminuição da concentração do adsorvato; Favoráveis, a qual é possível obter uma carga de remoção elevada; Extremamente favorável, é quando a adsorção é dita irreversível, pois a quantidade adsorvida é independente da diminuição da concentração do adsorvato; Não favorável, neste caso, na adsorção é necessária uma elevada carga do adsorvato no fluido para uma baixa carga do adsorvato retida na superfície do sólido.

Figura 9- Possíveis formas das isotermas de adsorção.



Fonte: McCabe, Smith e Dave, (1993).

Os modelos das isotermas são descritos levando em consideração os dados de equilíbrio e as propriedades de adsorção, os quais descrevem os mecanismos de interação de poluentes e materiais adsorventes (AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020).

2.5.2.1 Isoterma de Langmuir

Neste modelo as isotermas são descritas levando em consideração os dados de equilíbrio e as propriedades de adsorção, os quais descrevem os mecanismos de interação de poluentes e materiais adsorventes (AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020).

O modelo de Langmuir segue o pressuposto da adsorção em monocamada representada pela Equação 5, e foi inicialmente desenvolvido para descrever a adsorção de gás em uma superfície sólida (SRINIVASAN *et al.*, 2018).

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_l \cdot C_e}{1 + K_l \cdot C_e} \quad (5)$$

Onde:

q_e = capacidade de adsorção de equilíbrio (mg/g)

q_{max} = capacidade máxima de adsorção (mg/g),

C_e = concentração final de soluto na solução em equilíbrio (mg/L)

K_l = constante de interação adsorbato/adsorvente de Langmuir (L/mg).

A Equação 5 pode ser rearranjada para outras formas lineares para determinar os valores de K_l e q_{max} , de acordo com a Equação 6:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_l} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (6)$$

Onde:

q_{max} = capacidade máxima de adsorção (mg/g),

K_l = constante de interação adsorbato/adsorvente de Langmuir (L/mg), que pode ser calculada a partir da inclinação e interceptação do gráfico C_e/q_e versus C_e .

2.5.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é um dos mais populares para um sistema de soluto único e descreve o processo de adsorção reversível e não ideal. Diferentemente do modelo de Langmuir, este não se restringe à formação de monocamada, podendo ser possível sua aplicação à adsorção multicamada (AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020).

A expressão do modelo de isoterma de Freundlich define a heterogeneidade da superfície e sua distribuição exponencial dos sítios ativos e é expressa pela Equação 7.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (7)$$

Onde:

q_e = capacidade de adsorção de equilíbrio (mg/g)

K_f = indicador da capacidade de sorção [(mg/g). (mg/L^{-1/n})]

C_e = concentração final de soluto na solução em equilíbrio (mg/L)

n = parâmetro empírico.

A forma linear do modelo de Freundlich é apresentada na Equação 8.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

Quando o valor de n , para forma não linear, for maior que 1, indica que as forças entre as espécies adsorvidas são repulsivas, por isso a adsorção é benéfica. Além de se caracterizar como fisissorção, quando n é maior que 1, o processo de adsorção é desfavorável, entretanto, quando $n=1$, o processo se caracteriza como sendo irreversível (ALIZADEH *et al.*, 2020).

2.5.2.3 Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson é um modelo isotérmico empírico, que envolve três parâmetros e pode ser aplicado em sistemas heterogêneos ou homogêneos (AYAWEI, EBELEGI e WANKASI, 2017). Possui a função exponencial no denominador e no numerador e tem uma dependência linear da concentração, que representa o equilíbrio da adsorção, em uma ampla faixa de concentração (AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020). A forma linearizada do modelo é apresentado na Equação 9.

$$q_e = \frac{K_R * C_e}{1 + \alpha_R * C_e^\beta} \quad (9)$$

Onde:

q_e = capacidade de adsorção de equilíbrio (mg/g);

K_R = constante da isoterma de Redlich-Peterson (L/mg);

C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg/g);

α_R = constante do modelo (L/mg)^β;

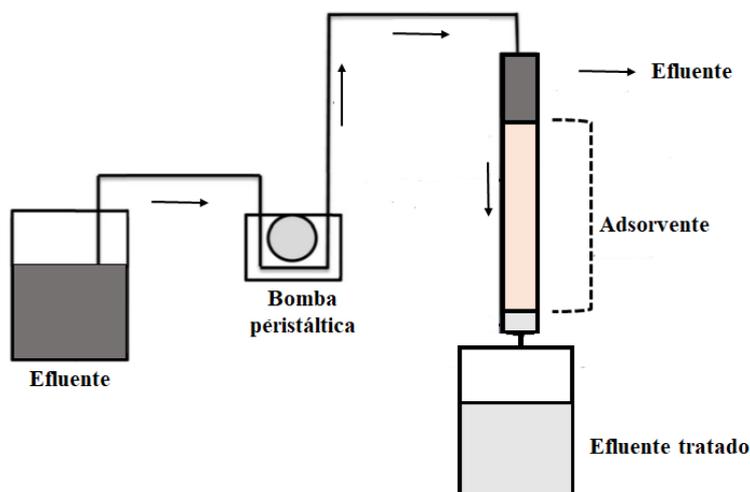
β = expoente que varia entre zero e um.

Por fim, as isotermas de adsorção são comumente aplicadas na triagem preliminar de um adsorvente, pois indicam a sua seletividade, bem como a quantidade máxima de adsorvato que pode ser adsorvida por uma unidade de adsorvente. Entretanto, como dito anteriormente, esses experimentos realizados em regime de batelada possui o inconveniente de operar em pequenos volumes de efluente.

2.5.3 Adsorção em leito fixo

Um sistema de leito fixo convencional consiste em uma coluna onde o adsorvente é colocado em contato com a solução contendo o(s) adsorvato(s) a ser(em) tratado(s), como pode ser visto a representação esquemática na Figura 10. Ademais, a vazão é controlada por uma bomba peristáltica e o nível de saturação da coluna é obtido após um determinado tempo de contato (MALIK, JAIN e YADAV, 2018).

Figura 10-Representação esquemática de um sistema de leito fixo.

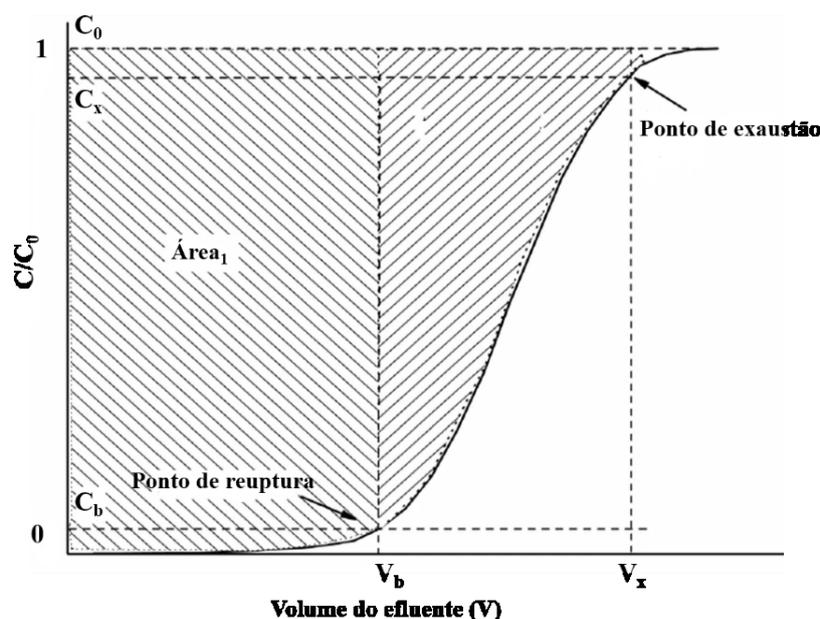


Fonte: Adaptado de Rafati *et al.* (2019).

Uma das maiores vantagens da adsorção em leito fixo é a sua capacidade de operar em grandes volumes da solução alvo, atingindo uma alta eficiência de remoção, além de ser aplicado tanto em escala laboratorial como em aplicações industriais (LEMUS *et al.*, 2017). Para projetar e otimizar o processo de adsorção, é necessário, por meio dos dados cinéticos, identificar a curva de ruptura (AHMED, MOHAMMED e KADHUM, 2010). A curva de ruptura em um sistema de leito fixo é dada pela relação entre a razão de concentração de efluente para o afluente (C/C_0) em relação ao tempo (t) ou volume de vazão (V) (HUSSEIN e AHMED, 2016).

A curva de ruptura geralmente apresenta uma curva em forma de “S” relativamente acentuada (Figura 11) (SETSHEDI *et al.*, 2015). Esse formato de curva está relacionado com a forma da isoterma de equilíbrio e é influenciada pelos processos individuais de transporte que ocorrem tanto no leito quanto dentro do adsorvente. O desempenho mais eficiente será obtido quando a forma da curva de ruptura for a mais nítida possível (AHMED, MOHAMMED e KADHUM, 2010).

Figura 11-Perfil de curva do processo de adsorção em leito fixo.



Fonte: Patel (2021).

Ainda na Figura 11, observa-se o mecanismo da adsorção em leito fixo, onde inicialmente, o ponto de ruptura é selecionado arbitrariamente a um valor inferior de concentração de ponto de ruptura (C_b) para a concentração de efluente e para a concentração de ponto de exaustão (C_x), que corresponde a concentração afluente próxima do adsorvato. O volume do efluente correspondente à concentração do ponto de ruptura é V_b , e o volume correspondente à concentração do ponto de exaustão é V_x .

Enquanto ocorre a alimentação do afluente na coluna, o adsorvato é inteiramente adsorvido pelo adsorvente, ao ponto que nenhum adsorvato é detectado no afluente, ou seja, a concentração no afluente (C) é zero. Com isso, à medida que o processo vai ocorrendo, o adsorvente vai se tornando gradualmente saturado com o adsorvato e, portanto, menos eficaz. Assim, inicia-se a chamada zona de transferência de massa (ZTM), que é a parte da coluna em que ocorre a adsorção do soluto (PATEL, 2021). Com o tempo, o adsorvente é exaurido e

saturado, nesse momento então, a adsorção não ocorre mais e a razão C/C_0 é igual a 1 (TAKA *et al.*, 2021).

Existem alguns fatores que interferem no processo de adsorção de leito fixo, como: massa específica do leito (ρ_B); porosidade do leito (ε_B); massa adsorvente (m_A); volume adsorvente (V_A); e volume do adsorvedor (V_R) e podem ser calculados por meio das equações mostradas a seguir (MALIK, JAIN e YADAV, 2018).

A densidade do leito é definida como a razão entre a massa adsorvente no reator e o volume do reator, como mostra a Equação 10.

$$\rho_B = \frac{m_A}{V_R} = \frac{m_A}{V_A + V_L} \quad (10)$$

O volume do adsorvente é calculado por meio da soma do volume das partículas adsorventes (V_A) e o volume vazio preenchido com líquido (V_L). A massa específica da partícula é obtida por meio da Equação 11, e a porosidade é mostrada na Equação 12.

$$\rho_P = \frac{m_A}{V_A} \quad (11)$$

$$\varepsilon_B = \frac{V_L}{V_R} = \frac{V_R - V_A}{V_R} = 1 - \frac{V_A}{V_R} \text{ e } \varepsilon_B = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_P} \quad (12)$$

O tempo de contato do leito vazio (EBCT- *empty bed contact time*) é a medida de quanto tempo uma parcela do fluido permanece na coluna, baseando-se no fato de que a coluna não contém material adsorvente, dado pela Equação 13, onde Q é o fluxo.

$$EBCT = \frac{V_R}{Q} \quad (13)$$

O tempo de residência efetivo, dado como t_r (Equação 14):

$$t_r = EBCT * \varepsilon_B \quad (14)$$

A taxa de uso do adsorvente (U_R), que mostra quanto de adsorvente será utilizado para tratar certo volume de efluente, que é dado pela Equação 15.

$$U_R = \frac{m_A}{V_B} \quad (15)$$

Sendo que V_B é dado por (Equação 16):

$$V_B = Q * t_B \quad (16)$$

E por fim, a capacidade máxima de remoção na coluna é apresentada dado pela Equação 17.

$$Q_{max-c} = \frac{c_0 * Q}{m_A} \int_0^t \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (17)$$

2.5.3.1 Modelo de Thomas para leito fixo

O método proposto por Thomas é um dos mais utilizados e um dos mais gerais (THOMAS, 1944). Esse modelo assume que a adsorção contínua adere ao modelo cinético de pseudosegunda ordem e ao modelo isotérmico de Langmuir e que as resistências às difusões internas e externas na coluna são desprezíveis (XU, CAI e PAN, 2013). Esse método também assume um fator de separação constante, entretanto é aplicável a isothermas favoráveis ou desfavoráveis.

A principal desvantagem do método, é que sua derivação é baseada na cinética da reação de segunda ordem, pois a adsorção geralmente não é limitada pela cinética da reação química, mas geralmente, é controlada pela transferência de massa entre as fases, podendo levar a algum erro (AKSU e GÖNEN, 2004). O modelo de Thomas é dado na sua forma linearizada como propõe Pastel (2021), por meio da Equação 18.

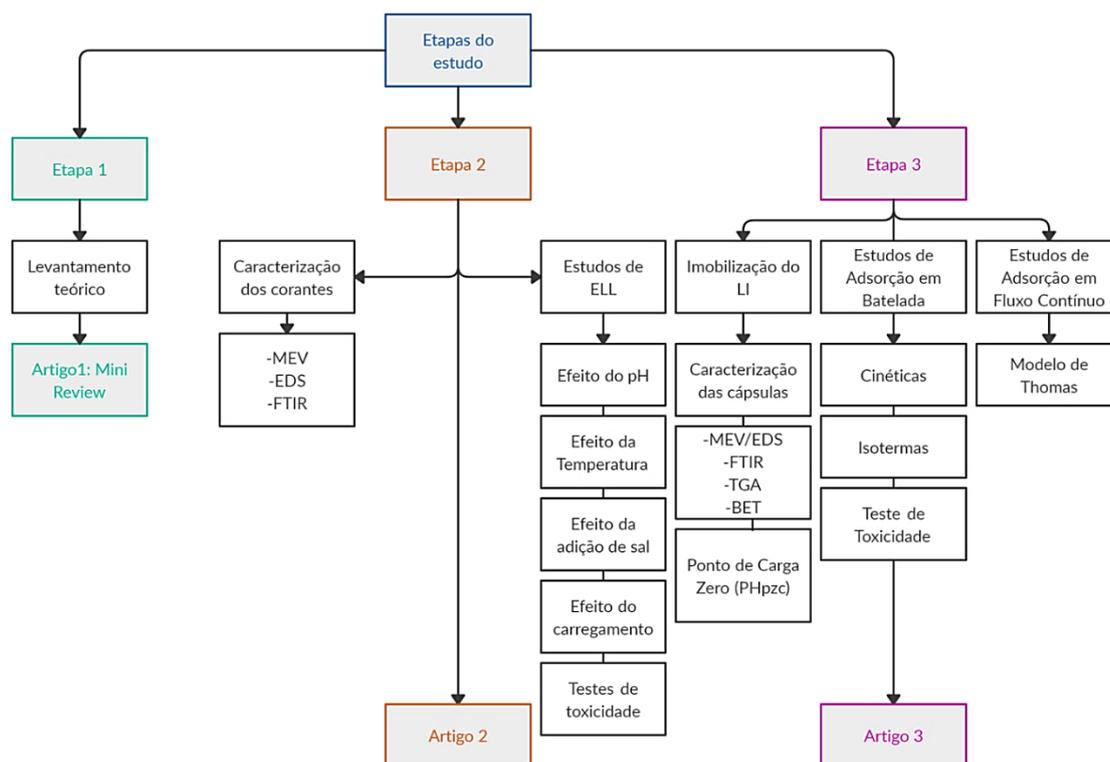
$$\ln\left(\frac{C_0}{c} - 1\right) = \frac{K_{th} * q_{th} * m_A}{Q} - K_{th} * C_0 * t \quad (18)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo foi abordado o esquema organizacional do estudo e os procedimentos metodológicos gerais.

A presente pesquisa foi realizada no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA), pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em parceria com o Laboratório de Tratamento de Água e Resíduos (LABTRAT), pertencente ao Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC). O trabalho foi dividido em três principais etapas, como mostra o fluxograma da Figura 12.

Figura 12- Fluxograma metodológico geral do estudo.



A primeira etapa se consistiu na realização de um levantamento teórico bibliográfico para identificar os principais parâmetros de interferência no processo de extração líquido-líquido. Como resultado, foi elaborado um artigo de mini-revisão, apresentado no item 4.1, que está em fase de submissão.

Na segunda etapa, foi realizada a caracterização dos três corantes reativos utilizados nessa fase do trabalho: *black*, *navy* e *royal*, os experimentos do processo de extração líquido-líquido, considerando os parâmetros de interferência previamente identificados e as análises

toxicológicas correspondentes. Os resultados dessa etapa, bem como os procedimentos metodológicos específicos, se encontram no artigo publicado em um periódico científico, no item 4.2.

Na terceira etapa, foi realizada a preparação e imobilização das cápsulas de polissulfona, bem como a caracterização das mesmas. Além disso, foram realizados os experimentos de adsorção em batelada e experimentos de adsorção em fluxo contínuo com o corante reativo *black* e a toxicidade correspondente. A metodologia específica desses estudos e os resultados correspondentes foram apresentados na forma do terceiro artigo que está em fase de finalização para ser submetido a um periódico científico, que se encontra no item 4.3.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção foi dividida e apresentada em forma de três artigos científicos (esquematizados anteriormente pelo fluxograma da Figura 12), apresentando a metodologia do estudo e seus respectivos resultados. Esses artigos foram/serão submetidos a periódicos científicos escritos na Língua Inglesa. Entretanto, nesse documento será apresentada a versão dos artigos na Língua Portuguesa.

4.1 ARTIGO 1- PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA NA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM LÍQUIDOS IÔNICOS PARA REMOÇÃO DE CORANTES - MINI-REVISÃO

ABSTRACT

Over the last few years, the number of studies involving ionic liquids (ILs) has increased, mainly due to the differentiated properties of ILs, which enable them to be named as projectable solvents or green solvents. Some authors have studied the use of IL in the liquid-liquid extraction (LLE) process to remove several organic pollutants, such as textile dyes, and have shown promising results. ILs in LLE act similarly to traditional organic solvents, and removal efficiencies depend on factors that can interfere with the process, such as distribution coefficient, pH, temperature variation, and salt concentration. Studies show that depending on the type of dye, removal can be more efficient at acidic or basic pHs and are generally investigated in the pH range of 3-12. Some results indicate 100% efficiency in removing dyes, but other authors reported removal of only 31% depending on the factor evaluated. The literature reports that higher values of distribution coefficient represent higher percentages of dye removal. Therefore, the application of LLE to remove textile dyes is promising and presents robust results when its interference factors are enhanced.

Keywords: Ionic liquid; liquid-liquid extraction; textile dyes, distribution coefficient; pH.

RESUMO

Nos últimos anos, o número de estudos envolvendo líquidos iônicos (LIs) tem aumentado, principalmente devido às propriedades diferenciadas dos mesmos, que permitem que sejam denominados como solventes projetáveis ou solventes verdes. Alguns autores estudaram o uso de LIs no processo de extração líquido-líquido (ELL) para remover diversos poluentes

orgânicos, como os corantes têxteis, e mostraram resultados promissores. Os LIs aplicados na ELL, atuam de forma semelhante aos solventes orgânicos tradicionais e a eficiência de remoção depende de fatores que podem interferir no processo, como coeficiente de distribuição, pH, variação de temperatura e concentração de sal. Estudos mostram que, dependendo do tipo de corante, a remoção pode ser mais eficiente em pHs ácidos ou básicos e geralmente são investigados na faixa de pH de 3 a 12. Alguns resultados indicam 100% de eficiência na remoção de corantes, mas dependendo do fator avaliado, outros autores relataram remoção de apenas 31%. A literatura relata que maiores valores de coeficiente de distribuição representam maiores porcentagens de remoção do corante. Portanto, a aplicação da ELL para remoção de corantes têxteis é promissora e apresenta resultados robustos quando seus fatores de interferência são potencializados.

4.1.1 Introdução

As indústrias têxteis são conhecidas por serem altamente poluentes, pois geram efluentes intensamente coloridos devido à presença de corantes. Esses compostos não aderem totalmente às fibras durante o processo de tingimento têxtil e, conseqüentemente, são despejados nos recursos hídricos (CAO *et al.*, 2019; KISHOR *et al.*, 2021). Portanto, há a necessidade de desenvolver processos que, removam os corantes de forma eficiente, considerem fatores econômicos e garantam sustentabilidade ambiental e facilidade de operação em larga escala.

Os Líquidos Iônicos (LIs) são sais com temperatura de fusão abaixo de 100 °C e têm aumentado o número de estudos a cada ano (HAN e ROW, 2010). As características destes compostos são a ausência de volatilidade, não inflamabilidade, e mesmo assim ainda possuem alta condutividade elétrica (MALLAKPOUR e RAFIEE, 2011). Além disso, suas propriedades físico-químicas permitem que sejam ajustadas de acordo com objetivos específicos. Portanto, eles são uma alternativa promissora aos solventes convencionais no processo de extração líquido-líquido (ELL) (SAS *et al.*, 2018; ISOSAARI, SRIVASTAVA e SILLANPÄÄ, 2019a). Dentre as diversas aplicações, os LIs têm sido utilizados para extrair poluentes orgânicos da água, principalmente corantes (MA e HONG, 2012).

Para o tratamento de efluentes têxteis, esta tecnologia vem se mostrando bastante vantajosa e criando diversas possibilidades para a síntese de novos LIs que podem apresentar maior viabilidade econômica, permitindo sua aplicação em larga escala. Neste trabalho,

realizamos uma mini revisão de fatores que podem influenciar no processo de ELL, utilizando LIs para remoção de corantes, visando otimizar e melhorar o processo.

4.1.2 Líquidos iônicos

Os LIs são considerados solventes moleculares mais adequados em comparação aos solventes orgânicos convencionais, por serem sais semi-orgânicos, compostos por componentes iônicos com pontos de fusão próximos a 100 °C ou temperatura ambiente, e constituídos apenas por espécies iônicas (SHAMSI e DANIELSON, 2007). Esses solventes são compostos por cátions e ânions. O cátion geralmente é formado por uma estrutura assimétrica ou volumosa. Normalmente, os cátions são compostos orgânicos derivados de imidazólio N, N'-substituído, piridínio N-substituído, amônio tetra-alquilado e fosfônio tetra-alquilado, entre outros com diferentes substituintes (BÖES, 2012; Singh e Savoy, 2020). Os ânions são geralmente haletos, nitratos, cloroaluminatos, hexafluorofosfatos, dentre outros (MARSH, BOXALL e LICHTENTHALER, 2004). Walden descreveu o primeiro LI à temperatura ambiente em 1914, onde sintetizou nitrato de etilamônio, com ponto de fusão de 12 °C. Em 1951, Hurley e Wuer, publicaram a preparação do primeiro LI que continha íons cloroaluminato usados para fins eletroquímicos. Desde então, o número de estudos relatados na literatura tem crescido (WASSERSCHEID e KEIM, 2000).

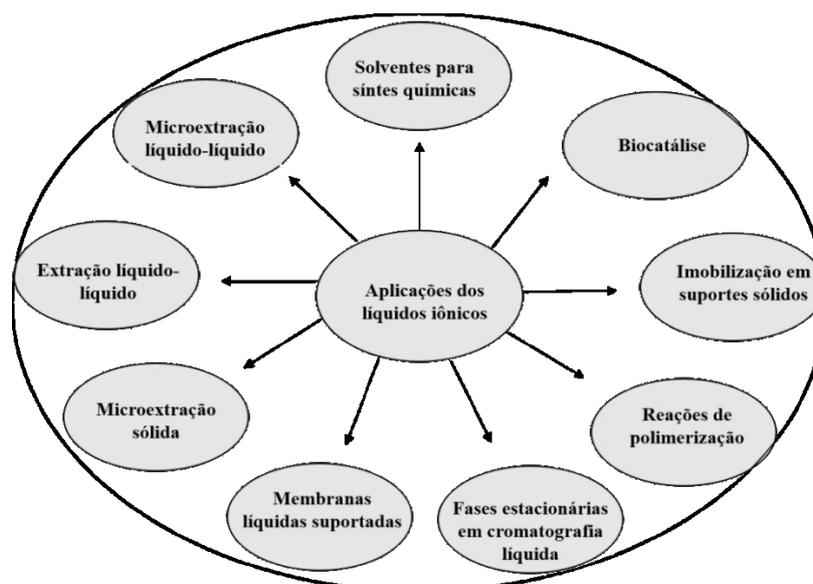
As principais propriedades físicas e químicas dos LIs são baixa pressão de vapor, boa estabilidade térmica, alta viscosidade, moderada capacidade de dissolução e miscibilidade com água e solventes orgânicos. Eles também são proficientes na extração de vários componentes orgânicos e íons metálicos, e podem ser usados como solventes verdes e catalisadores (GAO *et al.*, 2010; SINGH e SAVOY, 2020). Além disso, dependendo da aplicação desejada, os LIs podem ser isolados e reutilizados para reduzir significativamente o custo do processo (RYKOWSKA, ZIEMBLIŃSKA e NOWAK, 2018).

Outra característica deste solvente é a modificação de sua estrutura, principalmente pela variação do comprimento e ramificação dos grupos alquila, incorporados ao cátion. Como exemplo, substituir o ânion (PF_6^-) por (BF_4^-) no cátion 1-alquil-3-alquil imidazólio aumenta consideravelmente a solubilidade do líquido iônico em água, enquanto se ocorrer substituição pelo íon (Tf_2N^-), a solubilidade em água diminuirá (MARSH, BOXALL e LICHTENTHALER, 2004). Por apresentarem ampla diversificação estrutural, os LIs são denominados solventes de design (MARSH, BOXALL e LICHTENTHALER, 2004; SHELDON, 2001).

Embora vários estudos definam os LIs como solventes verdes, deve-se ter cuidado com o equívoco de que os LIs não são tóxicos. Atualmente, a toxicidade relacionada a esses solventes é relativamente difundida. No entanto, os estudos buscam obter respostas quanto à ecotoxicidade desses solventes, embora não sejam divulgados estudos que avaliem o risco à saúde de quem trabalha com esses solventes (HALLETT e WELTON, 2011).

Devido a essas características particulares, os LIs têm uma ampla variedade de aplicações em diversas áreas, como sistemas de solventes para síntese química, biocatálise, reações de polimerização e nanomateriais; e na adaptação de reações enzimáticas a meios orgânicos para fases estacionárias em cromatografia líquida, para cromatografia gasosa e eletroforese capilar (MALLAKPOUR e RAFIEE, 2011). Também foi relatado na literatura, que a aplicação de LIs na área de separações químicas apresenta resultados promissores, incluindo ELL, microextração líquida, microextração sólida e membranas líquidas suportadas (HAN e ARMSTRONG, 2007). Outra aplicação amplamente difundida é a imobilização do LI em algum suporte sólido, proporcionando novos tipos de materiais com propriedades interessantes (LIU *et al.*, 2014) (Figura 13). Os chamados líquidos iônicos suportados (LIS) são produzidos pela imobilização do LI em suportes sólidos para superar alguns inconvenientes do uso do mesmo em sua forma livre, como grandes quantidades do solvente necessárias e difícil recuperação. O suporte sólido pode ser sílica ou outro polímero (FONTANALS, BORRULL e MARCÉ, 2012; LIU *et al.*, 2014).

Figura 13- Aplicações dos líquidos iônicos.



Fonte: a autora (2022).

Na área de tratamentos de águas residuais para remoção de corantes, alguns estudos relatam tratamentos biológicos (BONAKDARPOUR, VYRIDES e STUCKEY, 2011; PAZ *et al.*, 2017), adsorção (TAN *et al.*, 2015; CHINOUNE *et al.*, 2016; GIANNAKOUDAKIS *et al.*, 2016), processos oxidativos avançados (GORE *et al.*, 2014; GIANNAKOUDAKIS *et al.*, 2016; ACISLI *et al.*, 2017; NATARAJAN, BAJAJ e TAYADE, 2018) e o uso de membranas para a remoção de corantes reativos (ALVENTOSA-DELARA *et al.*, 2012). No entanto, os tratamentos convencionais, biológicos e físico-químicos utilizados nas indústrias têxteis não conseguem remover com eficiência este composto (PAGGA E BROWN, 1986; DA FONSECA ARAUJO, YOKOYAMA e TEIXEIRA, 2006). Além disso, esses processos têm custos relativamente altos, podem não obter uma remoção de cor satisfatória e são difíceis de operar, principalmente em grande escala.

Recentemente, os LIs têm sido explorados no tratamento de efluentes para remoção de corantes através do processo de extração. A viabilidade desse processo depende do projeto técnico do sistema de extração e da seleção do solvente, em que a primeira etapa do processo se dá pelo contato entre o soluto e o solvente e é influenciada por suas propriedades físicas como viscosidade, densidade e pressão de vapor (ISOSAARI, SRIVASTAVA e SILLANPÄÄ, 2019). O processo de extração para remoção de compostos orgânicos é adequado, especialmente em altas concentrações de poluentes (HUNG *et al.*, 2006).

4.1.3 Extração líquido-líquido com líquido iônico

A tecnologia de extração líquido-líquido (ELL) com líquido iônico possui alto rendimento, facilidade de operação e possibilidade de automatizar o processo e operar em larga escala (YANG, FANE e SOLDENHOFF, 2003). Também é versátil, pois o sistema pode ser formado por combinações de diferentes componentes (BORGES *et al.*, 2016).

A ELL pode ser realizada por procedimento manual ou por qualquer sistema mecanizado ou automatizado. Independentemente do procedimento definido, seus principais objetivos são (i) melhorar a seletividade de uma técnica de detecção, separando os elementos de interesse da maioria dos constituintes de uma matriz ou separar apenas as interferências mais significativas, e (ii) aumentar a sensibilidade, concentrando o analito ou isolando-o em uma fase, onde observa-se um aumento no sinal analítico (FACCHIN e PASQUINI, 1998).

Os LIs apresentam excelentes propriedades de extração, e a literatura relata um número crescente de publicações envolvendo ELL com esse solvente. A Tabela 5 mostra os estudos

envolvendo extração com LI para remoção de corantes e seus principais parâmetros de interferência.

Vijayaraghavan *et al.* (2006) estudaram a extração e distribuição de corantes azo em [P₁₄] [Tf₂N], obtendo porcentagens de remoção de 98%. Li *et al.* (2007) investigaram a extração de diversos corantes com concentrações de 100 mg/L cada, utilizando 1mL do IL [Bmim][PF₆], obtendo equilíbrio de extração em 60 minutos à temperatura ambiente. Yuan *et al.* (2007) avaliaram a extração de LIs à base de imidazólio, propondo a remoção de três corantes aniônicos em um tempo de equilíbrio de 30 minutos, apresentando percentuais de remoção de corantes de 85% de Laranja de Metila, aproximadamente 100% de Amarelo de Eosina e 69% de Laranja G.

Gharehbaghi e Shemirani (2012), estudaram ELL baseado em LI-DLE ([Hmim] [Tf₂N]) para extrair e remover corante Vermelho Congo, variando sua concentração de 40 a 250 mg/L e 90 a 400 mg/10 mL de LI, obtendo porcentagens de remoção de aproximadamente 95%.

Chen *et al.* (2013) utilizaram quatro LIs à base de amônio quaternário para extrair Laranja de Metila e Azul de Metileno em concentrações de 20 a 40 mg/L, atingiram o equilíbrio em 30 minutos com eficiências de 89,09% e 64,14% para os corantes, respectivamente.

Lin *et al.* (2014) usaram o hexafluorofosfato iônico de 1-butil-3-metilimidazólio hidrofóbico ([Bmim] [PF₆]) para recuperar o corante fraco ácido azul 6B do tingimento de águas residuais pelo processo de ELL. Os resultados mostraram que 0,2 mL do LI foi aplicado para extrair 0,016 g/L do corante do efluente, obtendo uma eficiência de extração >90% quando o volume do corante foi <1,5 mL.

Ferreira *et al.* (2014) estudaram a remoção dos corantes ácido cloranílico, azul índigo e sudão III usando duas fases aquosas (ATPS) compostas por vários tipos de LIs à base de fosfônio e imidazólio e concluíram que, em geral, LIs à base de fosfônio são mais eficientes na extração/remoção de corantes em meios aquosos. Kermanioryani *et al.* (2016) estudaram a extração de Azul de Metileno com cinco diferentes LIs hidrofóbicos, alcançando até 96% da eficiência de extração de uma solução corante de 500 mg/L.

Tabela 5- Estudos envolvendo extração com LI para remoção de corantes.

Líquidos iônicos	Corantes	pH	Redução (%)	°C	Coefficiente de distribuição (D)	Referência
Brometo de tetrabutyl amônio	Golden Yellow, Brown ERN, Levafix Red CA	3-7,5	98%	N/D	1:1	MUTHURAMAN; TENG; TAN, 2012
N-butyl, N-metil pirrolidínio bis (trifluorometanossulfonil) amida:[P ₁₄][Tf ₂ N]	Acid Blue Acid Red	N/D	98%	N/D	1:1 2	VIJAYARAGHAVAN <i>et al.</i> , 2006
À base de imidazólio	Methyl Orange Eosin Yellow Orange G	6-12 3 2-12	85-99% 100% 69%	45°	5:1 ~700 50000~10	PEI <i>et al.</i> , 2007
Hexafluorofosfato de 1-butyl-3-metilimidazólio: ([Bmim][PF ₆])	Acid Yellow RN Weak Acid Brilliant Blue Reactive <i>Black</i>	1-7.5 1-12 3-7.5	93% 60% 31%	25°	10:1 130 15 4,6	HUANG; GAO; ZHANG, 2007
Brometo de tetrabutyl amônio: TBAB	Cibacron Red	2-4	98,2%	-	1:1	MUTHURAMAN; TENG; TAN, 2012
1-hexil-3-metilimidazólio bis(trifluormetilsulfonil) imida	Congo Red	5 e 6.5	>85% redução	-	N/D	GHAREHBAGHI; SHEMIRANI, 2012
Tiocianato de tricaprilmetilamônio ([N ₁₈₈₈][SCN])	Methyl Orange Methylene Blue	8-12	89% 64 %	20°-60°	5:1	CHEN <i>et al.</i> , 2013
0.7%[C ₄ mim][PF ₆]/6% 0.7%[C ₄ MIm][PF ₆]/1% 0.1%[C ₄ MIm][PF ₆]/1%	Methylene Blue	>8	97,8 81,8 66	35°	15:1 7300 60:1 264 90:1 176	TALBI <i>et al.</i> , 2014
Hexafluorofosfato de 1-butyl-3-metilimidazólio	Weak Acid Blue 6B	N/D	95% ~73	25°	5:1 4,6 15:1	LIN <i>et al.</i> , 2014
À base de Imidazólio	Chloranilic Acid	1-8	100%	25°	1:1	FERREIRA <i>et al.</i> , 2014)
À base de Fosfônio	Indigo Blue		100%			
À base de Fosfônio	Sudan III		100%			
Solvente- Dodecilbenzenossulfonato de sódio	Methylene Blue	2-12	100%	20°- 50°.	1:1	EL-ASHTOUKHY; FOUAD, 2015
1-hexil-2-fenilimidazólio: [HPhim][NTf ₂]	Methylene Blue	>6	98%	25°	20:1 960	KERMANIORYANI <i>et al.</i> , 2016)

4.1.4 Discussão

4.1.4.1 Efeito da adição de sal

A adição de sais inorgânicos interfere no equilíbrio líquido-líquido. Na maioria dos casos, a solubilidade do corante em água diminui com o aumento da composição do sal (SCHUNK e MAURER, 2004). Geralmente, uma grande quantidade de eletrólitos fortes reduz a solubilidade de um composto orgânico em uma solução aquosa, ou seja, quando a concentração de sal em uma solução aquosa se torna suficientemente alta, a solubilidade de outras moléculas orgânicas diminui, esse efeito é chamado de efeito *salting out* (TANG e WENG, 2013).

Pandit e Basu (2002) estudaram o efeito da adição de KCl e relataram uma diminuição percentual na remoção do Azul de Metileno, enquanto para o Laranja de Metila houve uma melhora na extração à medida que a concentração de sal adicionado aumentou. Muthuraman e Palanivelu (2005) não identificaram percentual significativo de remoção com adição de NaCl até 5000 ppm para corantes aniônicos, corroborando com Yuan *et al.* (2007) que não identificaram uma melhora considerável na eficiência de extração dos corantes aniônicos Laranja Metila, Amarelo Eosina e Laranja G pela adição de pequenas quantidades de KCl. Fan *et al.* (2011) identificaram que as taxas de distribuição aumentam com Na_2SO_4 , Zn_2SO_4 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, porém, devido à menor capacidade de hidratação de alguns sais como NaCl, NaNO_3 e NaClO_4 , o efeito observado foi menor. Gharehbaghi e Shemirani (2012) observaram o efeito da salinização com a adição de NaNO_3 a 0,25% p/v, aumentando a eficiência de remoção do corante Vermelho Congo, mas após essa adição, a porcentagem de remoção permaneceu constante. Talbi *et al.* (2014b) verificaram que o K_2CO_3 causou uma redução de 97,5% para 20,15% na eficiência de extração do corante azul de Metileno.

4.1.4.2 Efeito da razão de volume de fase

De acordo com Arce *et al.* (2002) a escolha do melhor solvente para extração é uma das fases mais críticas, pois a melhor decisão resultará em um processo mais eficiente e competitivo. Portanto, um parâmetro fundamental para a tomada de decisão é o coeficiente de partição (D) ou coeficiente de distribuição, que possibilita a comparação do comportamento de um componente em diferentes fases ou sistemas.

Coefficientes de distribuição com valores mais baixos refletem uma baixa afinidade pelo solvente. Por outro lado, coeficientes mais altos utilizam menos solventes, mais componentes estarão presentes junto com o solvente e menor será sua presença na fase diluente. Num estudo sobre a extração e distribuição de corantes azul e vermelho em um LI hidrofóbico Vijayaraghavan *et al.* (2006) otimizou as condições de LI para cerca de 0,5 mL por mililitro de uma solução aquosa, considerando a máxima eficiência de extração. O coeficiente de distribuição foi próximo de dois, o que indicou uma preferência razoável pelo corante na fase II. Li *et al.* (2007) investigaram a extração de diversos corantes com LI 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato ([Bmim][PF₆]) e relataram que o corante com o maior coeficiente de partição de 130 correspondeu a uma maior porcentagem de remoção de 93%, em uma razão de fase de 10:1. Yuan *et al.* (2007) extraíram os corantes Metil Laranja, Amarelo Eosina e Laranja G usando quatro LIs à base de imidazólio: [C₄mim][PF₆], [C₆mim][PF₆], [C₆mim][BF₄] e [C₈mim][PF₆] em uma razão de volume de fase de 5:1, e identificou a remoção completa do Amarelo de Eosina quando o coeficiente de partição foi igual a 50.000. No entanto, para um coeficiente de aproximadamente 10, o corante Orange G apresentou uma porcentagem de remoção de 69%, indicando que um coeficiente de partição maior melhora a eficiência da extração. Corroborando com Ferreira *et al.* (2014), que removeu os corantes de Ácido Clorânico, Azul índigo e Sudão III utilizando duas fases aquosas (ATPS) compostas por vários tipos de LIs à base de fosfônio e imidazólio, e afirmaram que, em geral, o ATPS à base de fosfônio apresentou maior coeficientes de partição e maior eficiência de extração quando comparado a compostos à base de imidazólio.

4.1.4.3 Efeito do pH

Outro fator que influencia no processo de extração é o pH (SHEIKHIAN, AKHOND e ABSALAN, 2014). Li *et al.* (2007) mostraram que a razão do coeficiente de partição do corante *Acid Yellow RN* é maior em condições ácidas, a variação do pH não influencia o coeficiente do corante azul brilhante *RAW*, mas o do reativo *Black KN* atinge seu pico em torno de pH 6,0, indicando que essa diferença de comportamento está relacionada à natureza de cada corante. Gharehbaghive Shemirani (2012) relataram que a eficiência de extração do corante Vermelho do Congo aumentou quando o pH foi de 5,0 e 6,5, alcançando reduções >85%, e após isso permaneceu constante, indicando que nesta faixa de pH, as espécies de corantes aniônicos preferem a fase do solvente. Muthuraman, Teng e Tan (2012) encontraram a extração máxima de 98,2% de um corante azo em pH 2 a 4, e essas mudanças de comportamento foram atribuídas

à hidrólise ou agregação nessas condições extremas de pH. Talbi *et al.* (2014a) relataram que a eficiência de extração do azul de Metileno com um LI à base de imidazólio aumentou em pHs básicos, atingindo uma porcentagem de remoção de 97,8% e por fim, mostrou que o coeficiente de partição mudou significativamente quando o pH foi de 7 para 9,7, e se estabilizou em pHs mais elevados, relacionando esse fato ao aumento do caráter hidrofílico das moléculas do LI brometo de 1-butil-3-metilimidazólio, quando aplicado na ELL para remoção dos corantes Vermelho reativo e Laranja de metila (SHEIKHIAN, AKHOND e ABSALAN, 2014).

2.3.4.4 Efeito da temperatura

A temperatura também pode influenciar o processo, como mostram Li *et al.* (2007), que identificaram um aumento na eficiência de remoção do corante ao aumentar a temperatura de 5 °C para 50 °C, chegando a aproximadamente 98,9% de remoção do Ácido Amarelo RN, significando, portanto, que a extração do corante por LIs foi um processo endotérmico. Chen *et al.* (2013) mostrou comportamentos diferentes entre os corantes. A eficiência de extração do Metil Laranja aumentou em até 98% com o aumento da temperatura de 20 °C para 60 °C. No entanto, com o Azul de Metileno, a situação se inverteu, pois quanto maior a temperatura, menor a eficiência de remoção, demonstrando que o fator de interferência é particular para cada corante. El-Ashtoukhy e Fouad (2015) relataram que a porcentagem de extração do corante Azul de Metileno diminuiu de 100% para 90,4% à medida que a temperatura aumentou de 20 para 40 °C, mas entre 40 e 50 °C, nenhum efeito significativo sobre o corante extraído foi observado. Entretanto, Lin *et al.* (2014), diferentemente dos estudos citados, relataram que a eficiência de extração foi invariável com a variação da temperatura.

A investigação dos diferentes parâmetros de interferência permite obter o processo de extração mais adequado, que, como visto nos estudos apresentados, também depende do tipo de corante e do LI utilizado. A maioria desses estudos trabalha com LI em sua forma livre, utilizando grandes quantidades de solvente para extração, e existe a possibilidade de otimizar esse processo utilizando menores proporções de solvente. Além disso, existe a possibilidade de imobilizá-los e aplicá-los em sistemas de fluxo contínuo para aplicá-los em escala real, identificando os custos do processo.

Embora existam relatos que apresentem metodologias para a imobilização de LIs em diversas matrizes como sílica e materiais poliméricos, quando aplicado ao tratamento de efluentes, ainda é um campo inexplorado (ARCHANA, MEERA e ANANTHARAMAN, 2016). A toxicidade dos LIs também é preocupante devido à sua ampla aplicação e,

consequentemente, maior exposição ao meio ambiente. No entanto, não existem muitos estudos envolvendo a toxicidade dos LIs quando aplicados na remoção de corantes, principalmente em resposta a organismos aquáticos.

4.1.5 Conclusão

Em resumo, os LIs têm grande potencial para ajudar a solucionar problemas ambientais, principalmente quando aplicados na extração de poluentes resistentes, como os corantes. No entanto, é necessário entender cada parâmetro de influência para maximizar a eficiência da extração. Portanto, mais estudos devem ser realizados, otimizando essas interferências e adequando esse tipo de tratamento à água e efluente, aproveitando os benefícios dessa tecnologia.

4.2 ARTIGO 2- O artigo “APLICAÇÃO DE UM LÍQUIDO IÔNICO À BASE DE FOSFÔNIO PARA REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL REATIVO: ESTUDO DA EXTRAÇÃO E AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA”, foi publicado na Revista Journal of Environmental Management - <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114322>. Fator de impacto 2022: 6,789.

Journal of Environmental Management 304 (2022) 114322



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jenvman



Application of a phosphonium-based ionic liquid for reactive textile dye removal: Extraction study and toxicological evaluation

Beatriz Lima Santos Klienchen Dalari^{a,*}, Cristiane Lisboa Giroletti^a, Francisco J. Malaret^b, Everton Skoronski^c, Jason P. Hallett^b, William Gerson Matias^a, Rodrigo Costa Puerari^a, Maria Eliza Nagel-Hassemer^a

^a Federal University of Santa Catarina, Department of Sanitary and Environmental Engineering, Campus Universitário Trindade, 87504-200, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil

^b Imperial College London, Department of Chemical Engineering, London, SW7 2AZ, United Kingdom

^c Santa Catarina State University, Department of Environmental and Sanitary Engineering, 2090 Luis de Camões Avenue, 88520-000 Lages, Santa Catarina, Brazil



RESUMO GRÁFICO:



ABSTRACT

Textile dyeing processes are known for their negative environmental impacts due to the production of aqueous effluents containing toxic dyes. Therefore, new wastewater treatment processes need to be developed to treat such effluents, including Liquid-Liquid Extraction (LLE) process using Ionic Liquids (IL). This work aimed to evaluate the application of the hydrophobic IL trihexyltetradecylphosphonium decanoate to extract *black*, *navy*, and *royal* reactive dyes from water and evaluate the toxicological aspects of the resulting water stream. We investigated the effect of selected parameters, such as pH (2 to 12), temperature (20 to 50 °C), salt effects, dye concentration (0.5 to 50 mg/L), and phase volume ratio (900 to 9000) on the dye extraction. The results showed extraction yields as high as 97% for the three dyes and an extraction capacity of approximately 300 mg/g for *black* and *navy* dyes and 400 mg/g for *royal*. The toxicity tests involved *Lactuca sativa*, *Triticum aestivum L*, and *Daphnia magna* as bioindicators. The difference between the toxicity of the dye solutions before and after extraction was not statistically significant when *L. sativa* and *Triticum aestivum L* were used as bioindicators. However, the extracted solution showed increased toxicity towards *D. magna* due to traces of IL. Overall, the IL has a high extraction capacity for the *black*, *navy*, and *royal* dyes. Nevertheless, further studies on LLE associated with other processes must be carried out to reduce the risk linked to the toxicity of IL transferred to the water.

Keywords: Reactive dyes, Liquid-liquid extraction; Phosphonium-based ionic liquid, toxicity.

RESUMO

Os processos de tingimento têxteis são conhecidos por seus impactos ambientais negativos devido à produção de efluentes aquosos contendo corantes tóxicos. Portanto, novos processos de tratamento de efluentes precisam ser desenvolvidos para tratar esses efluentes, incluindo o processo de extração líquido-líquido (ELL) usando líquidos iônicos (LI). Este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação do LI hidrofóbico Decanoato de trihexiltetradecilfosfônio para extrair os corantes reativos *black*, *navy* e *royal* da água e avaliar os aspectos toxicológicos do fluxo de água resultante. Foi investigado o efeito de parâmetros selecionados, como pH (2 a 12), temperatura (20 a 50 °C), efeitos de sal, concentração de corante (0,5 a 50 mg/L) e razão de volume de fase (900 a 9000) na extração do corante. Os resultados mostraram percentuais de extração de até 97% para os três corantes e uma capacidade de extração de aproximadamente 300 mg/g para corantes *black* e *navy* e 400 mg/g para *royal*. Os testes de toxicidade envolveram *Lactuca sativa*, *Triticum aestivum* L e *Daphnia magna* como bioindicadores. A diferença entre a toxicidade das soluções corantes antes e após a extração não foi estatisticamente significativa quando *L. sativa* e *T. aestivum* foram utilizados. No entanto, a solução extraída apresentou maior toxicidade para *D. magna* devido a traços de LI. No geral, o LI tem alta capacidade de extração para os corantes *black*, *navy* e *royal*. No entanto, mais estudos sobre a ELL associada a outros processos devem ser realizados para reduzir o risco referente a toxicidade do LI transferido para a água

Palavras-chave: Corantes reativos; Extração líquido-líquido; Líquido iônico à base de fosfônio; Toxicidade.

4.2.1 Introdução

A indústria têxtil ocupa um dos mais importantes setores industriais do Brasil, inclusive no estado de Santa Catarina. A demanda por água nesta indústria é muito elevada, gerando grande quantidade de efluentes contendo corantes. Os corantes são substâncias intensamente coloridas que absorvem a luz visível na faixa de 400 a 700 nm (ARAÚJO e RODRIGUES, 2019). Os corantes reativos são os mais comuns na indústria têxtil devido à sua estabilidade durante o processo de lavagem e simplicidade nos procedimentos de tingimento, sendo utilizados principalmente para tingir celulose e algodão (KURBUS, SLOKAR e LE MARECHAL, 2002). São muito solúveis em água e têm baixos níveis de fixação nas fibras;

portanto, são facilmente lixiviados para os cursos d'água (DA FONSECA ARAUJO, YOKOYAMA e TEIXEIRA, 2006). Quimicamente os corantes reativos contêm um grupo eletrofílico (reativo) responsável por formar uma ligação covalente com grupos hidroxila nas fibras celulósicas, com amino, hidroxila e tióis nas fibras de proteína e também com grupos amino em poliamidas (GUARATINI, VALNICE e ZANONI, 2000). Seus principais tipos incluem as funcionalidades azo e antraquinona como grupos cromóforos e clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Especificamente, a ligação azo (-N=N-) desempenha um papel significativo na cor da tintura (GALINDO e KALT, 1999). Apesar de sua extensa aplicação, os corantes reativos podem ter impactos ambientais negativos que podem perturbar os ecossistemas aquáticos. Os principais problemas são a diminuição da transparência da água e a penetração da radiação solar e, conseqüentemente, a atividade fotossintética e a solubilidade do gás, além das preocupações toxicológicas (VASQUES *et al.*, 2011).

Os corantes reativos são resistentes à degradação biológica devido à sua estrutura química complexa. Além disso, alguns corantes são tóxicos e podem ser cancerígenos e ter efeitos mutagênicos tanto para humanos quanto para os ecossistemas aquáticos (DUTTA *et al.*, 2009). Assim, os tratamentos convencionais, biológicos e físico-químicos utilizados nas indústrias têxteis não são eficazes para removê-los (RAMOS *et al.*, 2021). Conseqüentemente, vários estudos para remoção de corantes reativos foram desenvolvidos, incluindo diferentes processos como tratamento biológico (KARIM, DHAR e HOSSAIN, 2018), adsorção (DEĞERMENCI *et al.*, 2019a), processos oxidativos avançados (NATARAJAN, BAJAJ e TAYADE, 2018) e separações por membrana (JIANG *et al.*, 2018). No entanto, apesar dos avanços recentes, algumas desvantagens ainda precisam ser superadas em termos de custo, eficiência e operação em grande escala.

Além dos processos já citados, os Líquidos Iônicos (LIs) foram recentemente considerados para Extração Líquido-Líquido (ELL) para remoção de poluentes da água (DE SOUZA, 2014; HAN e ROW, 2010). Esses solventes têm características atrativas, como pressão de vapor desprezível, miscibilidade ajustável com a fase aquosa e alta estabilidade térmica. Além disso, uma vantagem essencial dos LIs é sua capacidade de regeneração e reciclagem em processos químicos (MAHAJAN *et al.*, 2019). Os LIs contêm um cátion, que geralmente é responsável pelas propriedades físicas, como viscosidade, ponto de fusão, densidade e solubilidade, e um ânion, geralmente responsável pelas propriedades químicas do solvente. Os cátions típicos incluem alquilamônio, alquil fosfônio, nitrito de alquila, N, N'-dialquilimidazólio e N-alquil piridínio e os principais ânions são $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{SO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$, halogenados, halogenoaluminatos

entreoutros (SKORONSKI *et al.*, 2020) As propriedades físico-químicas dos LIs podem ser projetadas para uma aplicação específica, selecionando diferentes combinações de cátions e ânions (ISOSAARI *et al.*, 2019). O número de combinações possíveis de cátions e ânions resultando em LIs é vasto, o que implica que os LIs possuem propriedades ótimas para uma determinada aplicação, como solventes para remoção de corantes de águas residuárias (KOUTSOUKOS *et al.*, 2021). Um LI ideal para esta aplicação deve ter uma solubilidade extremamente baixa em água e baixa toxicidade para organismos vivos. Existem várias publicações científicas relatando as capacidades de extração com LIs para corantes de águas residuais (Apêndice A).

Esse número considerável de estudos demonstra o crescente interesse no uso de LIs para remoção de corantes. No entanto, embora muitos LIs tenham sido usados para esses estudos, o uso de LIs à base de fosfônio para esta aplicação é limitado. Nesse caso, os LIs à base de fosfônio apresentam baixa solubilidade e estabilidade em meio alcalino em comparação aos outros, sendo esta característica fundamental no tratamento de água (SKORONSKI *et al.*, 2020; MACHADO *et al.*, 2021). Como exemplo, Thasneema *et al.* (2020) estudaram a aplicação de três LIs à base de fosfônio (trihexiltetradecilfosfônio com diferentes ânions como cloreto, dicianamida e bis (trifluorometil sulfonil) amida) na remoção de corantes têxteis tóxicos. No entanto, até onde sabemos, não há estudos sobre a extração de corante com decanoato de trihexiltetradecilfosfônio, a qual foi aplicada com sucesso por Skoronski *et al.*, (2020b) para remoção de fenol de águas residuais. Além disso, a toxicidade de LIs foi estudada principalmente para LIs contendo o cátion imidazólio, com dados escassos para LIs baseados em fosfônio, apesar de seu enorme interesse industrial em torno dessas substâncias (VENTURA *et al.*, 2012). Este estudo teve como objetivo avaliar a aplicação do decanoato de trihexiltetradecilfosfônio para extrair três corantes têxteis reativos (*black*, *navy* e *royal*) da água e investigar os aspectos toxicológicos desse processo de extração.

4.2.2 Materiais e métodos

4.2.2.1 Materiais

O LI estudado foi o decanoato de trihexiltetradecilfosfônio ($[P_{66614}][C_9H_{19}COO]$) comercialmente denominado *Cyphos* 103 e fornecido pela Sigma-Aldrich. Outros produtos químicos como sulfato de sódio, cloreto de sódio, hidróxido de sódio, ácido clorídrico também foram fornecidos pela Sigma-Aldrich. Os corantes reativos *black*, *navy* e *royal* foram amostras

obtidas aplicadas na indústria e gentilmente cedidos por uma empresa brasileira de tingimento têxtil localizada em Santa Catarina (Brasil). Esses corantes não são compostos puros e foram fabricados pela Tianjin Level Chemical Co Ltd.

4.2.2.2 Caracterização morfológica e estrutural dos corantes

Os três corantes foram caracterizados por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX) usando um microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6390LV) (Apêndice B). Para as análises, as amostras foram apoiadas em fita de cobre e operadas a 10kV. Os dados foram analisados por meio do programa Noran System Six. A composição química dos três corantes também foi investigada por FTIR usando um espectrômetro (Agilent Technologies - Cary 660 FTIR). Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.2.3 Procedimento geral de extração

Soluções de corante *black*, *navy* e *royal* foram preparadas dissolvendo-os em água destilada a uma concentração inicial de 50 mg/L (exceto para o estudo de concentração de corante). Um volume específico de cada solução de corante e LI foram misturados e mantidos sob agitação suave a 200 rpm e temperatura ambiente (exceto para o estudo do efeito da temperatura) por 90 minutos. Em seguida, a mistura foi centrifugada a 400 rpm por 20 minutos para a separação das fases. A fase inferior contendo a solução aquosa foi coletada para medir a concentração restante de corante. A concentração do corante foi determinada por espectrofotometria em comprimentos de onda de absorção máxima (604 nm para *black*, 604 nm para *navy* e 620nm para *royal*) usando um UV-vis (UV-2600 Shimadzu). A eficiência de extração (E%) foi calculada de acordo com a Equação 19.

$$E(\%) = \frac{C_w^0 - C_w}{C_w^0} \cdot 100 \quad (19)$$

Onde C_w^0 (mg/L) e C_w (mg/L) são a concentração inicial e a concentração de equilíbrio dos corantes, respectivamente.

Os resultados também foram expressos em capacidade de extração q (mg/g), como mostra a Equação 20.

$$q = [(C_w^0 - C_w) \cdot V_w] / w \quad (20)$$

Onde V_w (L) é o volume na fase aquosa e w (g) é o peso do LI.

4.2.2.4 Efeito do volume de fase

O efeito da razão do volume de fase na extração do corante também foi investigado. Diferentes quantidades de LI, 10, 12,5, 50, 75 e 100 mg foram misturadas com 100 mL de solução de corante (50 mg/L). Esses valores foram convertidos em um volume usando os dados de densidade do LI (SKORONSKI *et al.*, 2020) e então expressos como razão de volume de fase (volume da solução aquosa para um volume de LI). Os volumes de LI não foram medidos diretamente devido às suas altas viscosidades.

4.2.2.5 Efeito da concentração

O efeito da concentração do corante foi avaliado usando diferentes concentrações de 0,5 a 50 mg/L. Misturou-se 12,5 mg de LI com 30 mL de solução corante para esses testes, e o procedimento de extração foi realizado em condições gerais.

4.2.2.6 Experimentos de extração

Após a aplicação da extração na etapa descrita anteriormente, a solução aquosa foi cuidadosamente removida e uma nova solução de corante (30 mL de solução de 50 mg/L) foi misturada com o LI restante usado na extração anterior. Neste caso, o LI não foi seco entre as extrações sequenciais. Este procedimento foi repetido até o esgotamento da eficiência de extração do LI, ou seja, não houve diferença entre a concentração inicial e de equilíbrio do corante.

4.2.2.7 Efeito do pH e Temperatura

O pH de cada solução de corante foi ajustado para 2, 4, 6, 8, 10 e 12 para avaliar seu efeito na capacidade de extração de corante. Adicionou-se soluções de 1 mol/L de HCl e 1 mol/L de NaOH para ajustar o valor de pH. Além disso, o efeito da temperatura na remoção do

corante foi investigado a 20, 30, 40 e 50 °C. Neste caso, 12,5 mg de LI e 30 mL de solução corante 50 mg/L permaneceram em contato nas condições gerais.

4.2.2.8 Efeito da concentração de sal

A influência da presença de sais na eficiência de extração foi investigada utilizando soluções de cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de sódio (Na₂SO₄) de 100; 500; 1000; 2500; 5000 e 10000 mg/L. Estes testes foram realizados utilizando 15 mL de solução salina e 15 mL de solução corante (100 mg/L), 12,5 mg de LI e a mistura permaneceu nas condições gerais.

4.2.2.9 Toxicidade com *Lactuca sativa*

A toxicidade das soluções corantes foi determinada antes e após serem submetidas ao procedimento de extração. Sementes de *L. sativa* (alface) foram aplicadas como bioindicadores, seguindo a metodologia proposta por Sobrero e Ronco (2004). Além disso, uma amostra de água (sem corante) foi colocada em contato com o LI e incluída no estudo para avaliar os efeitos toxicológicos de traços do LI em água sem os corantes. Os testes foram realizados em placas de Petri de borossilicato previamente lavadas e esterilizadas em autoclave. Cada placa de Petry recebeu um disco de papel filtro Whatman número 1 de 5 cm de diâmetro e 20 sementes de alface. Em seguida, 4 ml da solução teste foram derramados sobre o papel de filtro e as placas foram incubadas por 120 horas a 25 °C na ausência de luz. Este procedimento foi realizado em duplicata. As respostas de toxicidade foram avaliadas com base nos resultados da porcentagem de germinação e da inibição do crescimento das sementes em relação ao controle positivo. A germinação foi considerada positiva quando uma raiz estava presente na semente (Equação 21). A inibição do crescimento foi determinada pelo comprimento do hipocótilo e da raiz da planta, conforme as Equações 22 e 23, respectivamente.

$$\% \text{ Germinação} = \frac{n^{\circ} \text{ sementes germinadas}}{n^{\circ} \text{ sementes}} \times 100 \quad (21)$$

$$\% \text{ ICRH} = \frac{MCHC - MCHA}{MCHC} \times 100 \quad (22)$$

$$\% \text{ ICRr} = \frac{MCrC - MCrA}{MCrC} \times 100 \quad (23)$$

Onde: ICRH é inibição do crescimento relativo do hipocótilo; ICRr é a inibição do crescimento relativo da radícula; MCHC é a média do comprimento do hipocótilo do controle positivo; MCHA é média do comprimento do hipocótilo na amostra e MCrC é média do comprimento da radícula do controle positivo.

4.2.2.10 Toxicidade com *Triticum aestivum L*

Para testar ainda mais a toxicidade do LI, sementes de trigo (*Triticum aestivum L*) foram empregadas como bioindicadores (LAMHAMDI *et al.*, 2011). As sementes foram esterilizadas com solução de hipoclorito de sódio 0,1% por 10 minutos e lavadas várias vezes com água destilada. A germinação das sementes foi realizada em papéis de filtro colocados em placas de Petri e umedecidos com 6 mL da solução aquosa dos corantes antes e após serem submetidas ao procedimento de extração. Os controles foram colocados em cada placa e incubados no escuro a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Após três dias, a proporção de sementes que germinaram foi determinada usando a Equação 30. A germinação das sementes foi observada quando tanto as plumas quanto as radículas tinham mais de 2 mm de comprimento.

4.2.2.11 Toxicidade com *Daphnia magna*

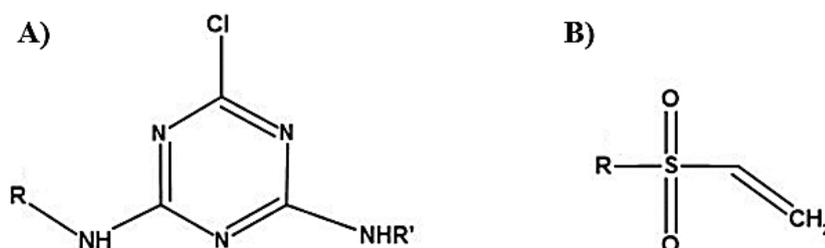
Testes de toxicidade aguda foram realizados com o microcrustáceo *Daphnia magna*. Os procedimentos foram realizados de acordo com a metodologia da NBR 12.713. Recém-nascidos de *D. magna* com 2 a 26 horas de vida foram expostos a uma série de diferentes diluições da mesma amostra por 48 horas. Os testes foram realizados em duplicata, com a exposição de 20 organismos teste por diluição (10 organismos por duplicata), mantidos à temperatura de 20 a 22 °C, sem alimentação e iluminação. Duas observações de imobilidade/mortalidade foram feitas após 24 e 48 horas. Os dados obtidos foram analisados estatisticamente pelo método Trimmed Spearman-Kärber, conforme sugerido por Puerari *et al.*, (2021). Os resultados foram obtidos pela concentração efetiva que afeta 50% da população dos organismos (CE_{50}) e pelo fator de diluição (DF).

4.2.3 Resultados e discussão

4.2.3.1 Caracterização de corantes

Os corantes reativos são um dos produtos químicos mais utilizados em processos têxteis, pois participam do tingimento de fibras celulósicas e uma pequena porcentagem de fibras de lã e seda (HASSAN e CARR, 2018). No entanto, os efluentes contendo corantes reativos são os mais difíceis de remover devido à sua alta solubilidade em água e baixa absorção de fibras (VERMA, DASH e BHUNIA, 2012; DALARI *et al.*, 2020). Portanto, os efluentes deste setor industrial são os mais difíceis de serem tratados por processos convencionais, necessitando de técnicas alternativas como a ELL. Os corantes selecionados para este estudo foram aplicados no processo têxtil do Sul do Brasil, utilizados em fibras celulósicas e regeneradas. Segundo o fabricante, os corantes reativos *black* e *navy* são usados a 60°C e são polifuncionais, ou seja, contêm moléculas de monoclorotriazina (Figura 13) e vinil sulfônico na mesma cadeia. Quando dois grupos reativos estão presentes na mesma molécula, há maior eficiência de fixação desse corante à fibra (SHORE, 2002). O corante *royal* é aplicado para tingimento a 80°C e contém grupos monoclorotriazina. Devido aos grupos eletrofílicos vinil sulfona, os corantes reativos altamente solúveis em água têm baixa fixação e levam à formação de efluentes altamente coloridos.

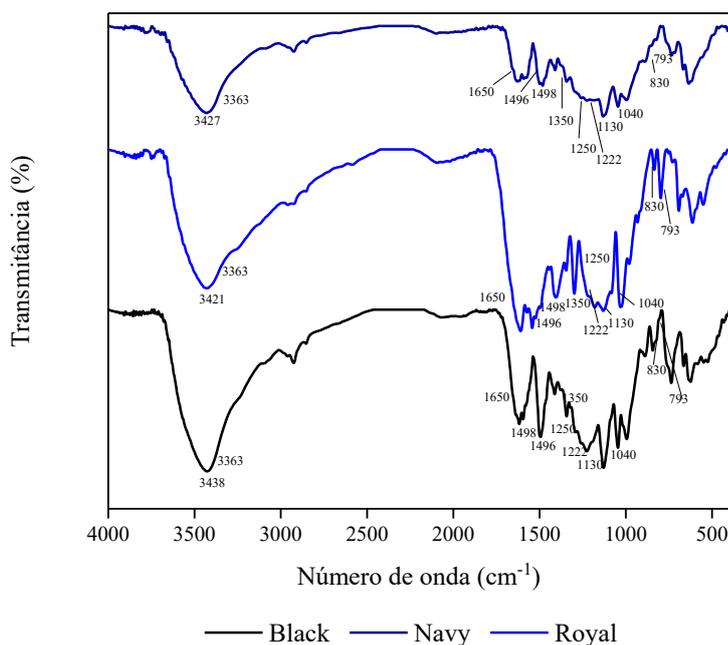
Figura 13- Estruturas químicas dos grupos funcionais: A) monoclorotriazina e B) vinilsulfona.



O espectro FTIR foi utilizado para identificar os grupos funcionais na estrutura dos corantes (Figura 14).

O espectro FTIR mostra um pico amplo em 3363 cm^{-1} com um máximo na faixa de 3421-3438 cm^{-1} associado à vibração de estiramento -NH das aminas aromáticas e grupos -OH. Os picos em 1498 - 1420 cm^{-1} foi atribuído a ligações C = C. O pico em 1496,97 cm^{-1} representou as vibrações de estiramento N = N. Os picos em 1250-1020 cm^{-1} representaram o grupo CN nas aminas aromáticas e em 1222,9 cm^{-1} podem estar associados a vibrações de estiramento C = O em acíclicos conjugados anidridos. Os picos em 1250 - 1300 cm^{-1} correspondeu aos grupos sulfona, 830 cm^{-1} ao grupo triazina e 793 cm^{-1} ao alongamento C-Cl em haletos.

Figura 14- FTIR dos corantes reativos, *black*, *navy* e *royal*.



4.2.3.2 Experimentos de extração

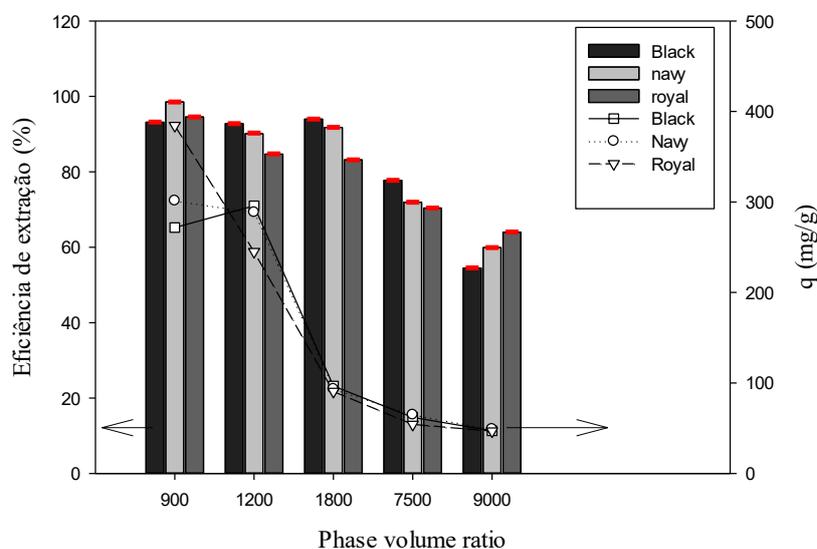
A eficiência do LI à base de fosfônio ($[P_{66614}][C_9H_{19}COO]$) como solvente para extração dos corantes *black*, *navy* e *royal* foi avaliada usando uma abordagem holística. Foram avaliados estudos de equilíbrio de fase, considerando os parâmetros conhecidos por influenciar o processo de ELL, como a razão volume de fase, pH, temperatura e adição de sal. Adicionalmente, a toxicidade dos efluentes tratados com LI foi testada.

4.2.3.3 Efeito do volume de fase

A capacidade de extração do LI foi avaliada em termos da razão volume de fase. Esses experimentos foram realizados usando 100 mL de solução corante (50 mg/L). A Figura 15 mostra eficiências máximas de 93%, 98% e 94% para *black*, *navy* e *royal*, respectivamente, para uma proporção de volume de fase de 900:1.

A remoção mínima foi obtida com o volume da razão de fase da solução aquosa de 9000:1, resultando em 54%, 59% e 77% para o *black*, *navy* e *royal* respectivamente. A eficiência de extração aumenta à medida que a quantidade de LI utilizada aumenta. A capacidade de extração atingiu cerca de 300 mg/g para corantes *black* e *navy* e 400 mg/g para o corante *royal* quando uma relação volume de fase de 9000:1 foi utilizada. Neste caso, observa-se que a extração do corante é um processo de balanceamento, e quanto menor a razão volume de fase, maior a capacidade de extração.

Figura 15- Capacidade de extração do líquido iônico e eficiência de extração em termos de relação volume de fase (pH 6 para corantes *black* e *royal*, pH 8 para corante *navy*, temperatura de 25 °C e tempo de contato de 90 minutos).



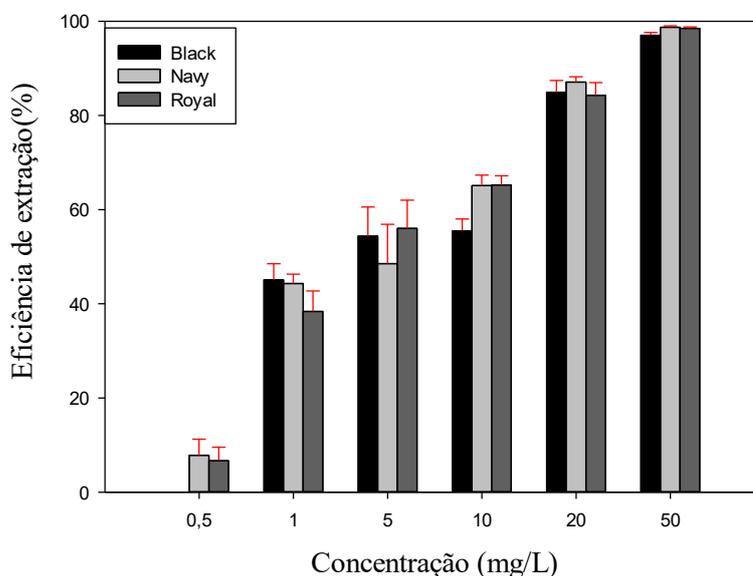
Esses resultados corroboram com Li *et al.*, (2007) que identificaram a remoção completa do corante amarelo ácido, utilizando hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, quando o volume de água e a razão de LI foi de 1:5, enquanto a remoção foi <90% com uma fase de 1:35 proporção de volume. Resultados semelhantes foram observados por Skoronski *et al.* (2020a) que relataram uma alta capacidade de extração em uma razão de volume de fase mais baixa ao usar o decanoato de trihexiltetradecilfosfônio para a extração de fenóis de uma solução aquosa. Também foi observado por Fan *et al.* (2014) que as eficiências de extração diminuíram, com o aumento da razão de volume de fase. No entanto, em nossos experimentos a quantidade de LI usada para extração é significativamente menor em comparação com estudos semelhantes anteriores. Este experimento representou uma extração de estágio único em que o equilíbrio das concentrações nas duas fases líquidas governa a eficiência do processo. Portanto, a concentração de equilíbrio em água é o fator que afeta a capacidade de extração de corantes pelo líquido iônico.

4.2.3.4 Efeito da concentração dos corantes

A função que a concentração inicial de corante desempenhou na eficiência de extração foi estudada, pois é outro parâmetro que pode afetar o estado de equilíbrio em um sistema de extração. A concentração dos corantes foi escolhida a partir de estudos que relataram concentrações semelhantes às utilizadas na indústria têxtil (ABID, ZABLOUK e ABID-ALAMEER, 2012; SEMIÃO *et al.*, 2020). Os resultados são mostrados na Figura 16.

Observou-se que em uma concentração menor de corante, as eficiências de redução de cor diminuem. Este comportamento é análogo ao efeito observado nos testes de razão volume de fase, uma vez que uma menor concentração de corante na fase aquosa reduz a capacidade de extração. Esse efeito também foi observado anteriormente por outros autores. Mahajan *et al.*, (2019) identificaram um aumento na extração de corantes de até 125 mg/L. Os melhores resultados em termos de extração foram obtidos nesta concentração, e os autores sugeriram que os processos ELL são influenciados pela concentração do corante ou pela quantidade de solvente.

Figura 16- Efeito das variações na concentração dos corantes *black*, *navy* e *royal* (relação volume de fase: 2160:1; pH 6 para *black* e *royal*, pH 8 para *navy*, temperatura de 25 °C e tempo de contato 90 minutos).



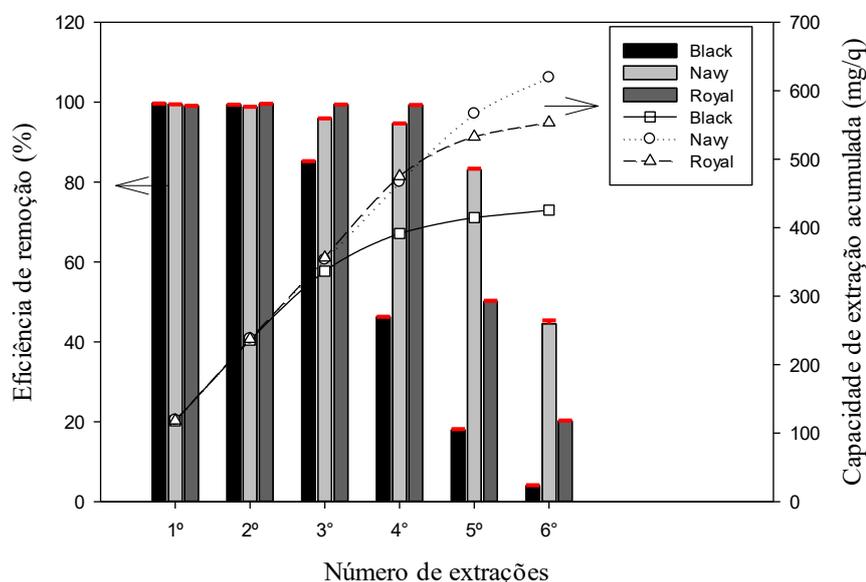
Arcon e Franco (2020) relataram que o aumento da concentração do corante violeta de metila resultou em uma maior eficiência de extração devido ao aumento da força motriz de transferência de massa à medida que a concentração do corante foi aumentada. Portanto, a confiabilidade desse processo é limitada pela concentração do corante na água contaminada e pela quantidade de LI, sendo mais eficiente para efluentes altamente contaminados.

4.2.3.5 Experimentos de extração sequenciais

Para verificar se o líquido iônico estava saturado após a extração em uma única etapa, vários ciclos sequenciais de extração foram realizados com LI previamente recuperado. Os resultados da Figura 17 sugerem que, para o corante *black*, o LI pode ser reutilizado até seis vezes. No entanto, após o terceiro ciclo, a eficiência de remoção ficou abaixo de 50%. A

eficiência de extração permaneceu acima de 50% até a quinta reutilização quando se trata de corantes navy e royal. Esses resultados demonstram que uma extração em uma única etapa não foi suficiente para atingir a capacidade total de extração. Neste caso, após uma etapa, o LI conseguiu extrair pouco mais de 100 mg/g de cada corante. No entanto, a capacidade de extração acumulada foi tão alta quanto 620 mg/g para o corante *navy* quando aplicado seis vezes. A capacidade de extração acumulada para os corantes *black* e *royal* foi de 425 e 553 mg/g, respectivamente.

Figura 17- Capacidade de extração acumulada (mg/g) e concentração de solução dos corantes até a sexta reutilização do LI (relação de volume de fase: 2160; pH 6 para *black* e *royal*, pH 8 para *navy*, temperatura 25°C e tempo de contato 90 minutos).



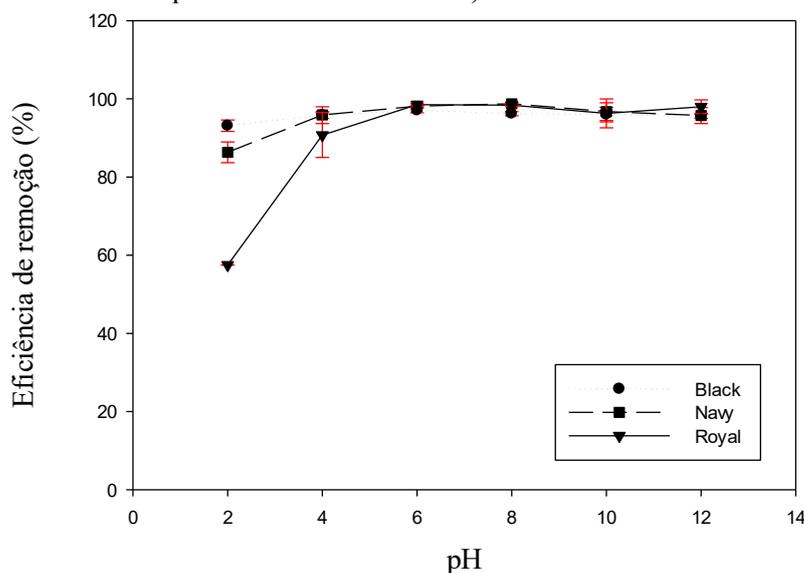
Esses resultados mostram uma perspectiva de estudos para processos contínuos em coluna de contato, onde a concentração do contaminante (a mais alta no processo de extração) na alimentação desempenha um papel importante no equilíbrio. Nesse caso, a capacidade extrativa é explorada ao máximo, diferentemente do processo descontínuo, em que a concentração de corantes em equilíbrio (a menor na extração) limita a capacidade de extração.

Embora tenhamos utilizado o LI por vários ciclos, nosso desenho experimental difere de outros estudos sobre reutilização de LI. Normalmente, os autores aplicam uma metodologia para extrair novamente o contaminante alvo, regenerando o LI para outro ciclo. Por exemplo, Cheng *et al.* (2016) obtiveram até 91,5% de remoção de corantes reativos (5mg/L) na décima reutilização do líquido iônico regenerado utilizando um complexo de coordenação de ferro (ILICC), para adsorção, dando vantagem sobre outros adsorventes. Nosso objetivo foi avaliar a capacidade máxima de adsorção de LI para os três corantes usando extrações sequenciais.

4.2.3.6 Efeito do pH e temperatura

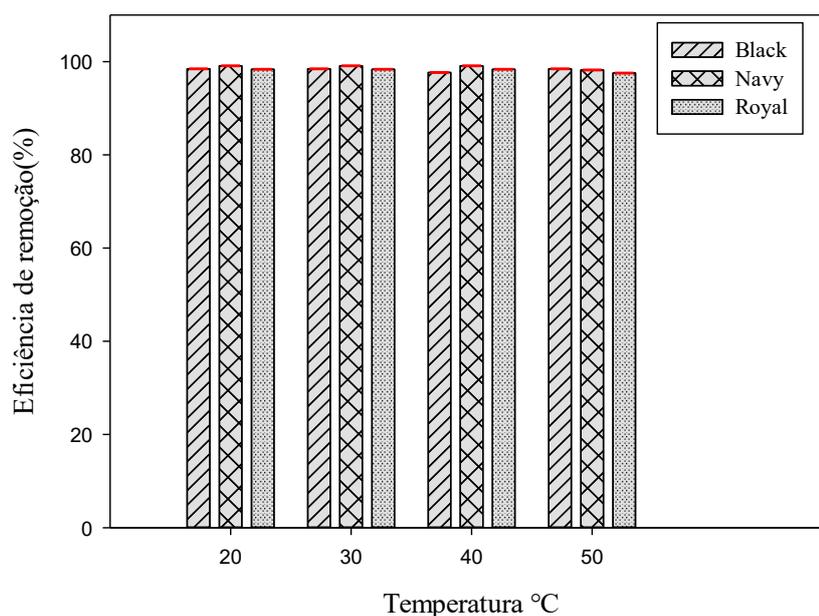
O efeito do pH na extração do corante também foi investigado. De acordo com Gholami *et al.*, (2021), o ajuste do pH na amostra aumenta as recuperações de extração e a sensibilidade do método. O pH da fase aquosa afeta o grau de ionização de uma molécula de corante, e o estado carregado de um corante é determinado pelo pH da solução aquosa e pela constante de dissociação do corante (pKa) (YUAN *et al.*, 2007). No entanto, neste estudo, usamos corantes comerciais, impossibilitando a determinação do pKa, pois esses compostos são liberados como sais. A Figura 18 mostra que dentro de pH 6 a 8, observamos as máximas eficiências de remoção para os três corantes. A maior remoção de cor de 97% foi alcançada em pH 6 para o corante reativo *black*. O corante *navy* apresentou redução de aproximadamente 98,7% na cor em pH 8. O corante *royal*, em pH 6, apresentou redução de cor de aproximadamente 98,5%. Portanto, testes subsequentes foram realizados nesses valores de pH. Esses resultados são consistentes com Talbi *et al.*, (2014), que observaram que a máxima eficiência de extração ocorre em pH básico, onde predomina a forma neutra da molécula de azul de metileno. Além disso, Muthuraman, Teng e Tan (2012) verificaram que a natureza do corante desempenha um papel no efeito do pH e encontraram a extração máxima de um corante azo em pH 2 a 4, utilizando o solvente orgânico brometo de tetrabutilamônio como extratante. No entanto, essas mudanças de comportamento foram atribuídas à hidrólise ou agregação nessas condições extremas de pH devido às características desses corantes.

Figura 18- Influência do pH para *black*, *navy* e *royal* no processo de extração (phase volume ratio: 2160:1; temperatura of 25 °C e tempo de contato 90 minutos).



Para avaliar o efeito da temperatura na extração de corantes, uma série de experimentos foi realizada a 20, 30, 40 e 50 °C (Figura 19). Efluentes têxteis típicos geralmente apresentam temperaturas que variam de 33 a 45 °C o que é representado por nossos testes (HUSSEIN, 2013). Os resultados mostraram que a temperatura não influenciou visivelmente na eficiência de extração (Figura 8) dentro de 20 a 50 °C para os três corantes estudados. No entanto, esse comportamento dependerá da composição de um determinado corante. Por exemplo, a 20 °C, a porcentagem de remoção de cor foi de 98,5%, 99% e 98,4% para os corantes *black*, *navy* e *royal*, respectivamente. A menor porcentagem de remoção de cor encontrada foi na temperatura de 50 °C para o corante real, cujo valor foi de 97,5%. Dados nossos resultados (eficiência de extração do corante independente da temperatura) e aumentos ou diminuições conflitantes na literatura, fica claro que a extração do corante depende tanto do corante quanto possivelmente do líquido iônico empregado.

Figura 19- Influência da temperatura no processo de extração (phase volume ratio: 2160:1; pH 6 para *black* e *royal*, pH 8 para *navy* e tempo de contato de 90 minutos).



4.2.3.7 Efeito da adição de sal

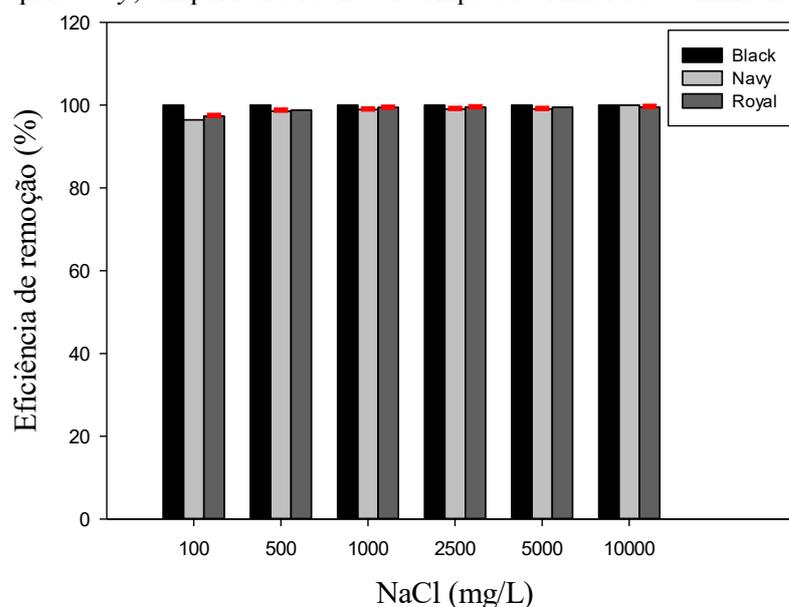
Os sais estão frequentemente presentes em efluentes têxteis, particularmente no banho de tingimento, normalmente contendo NaCl e Na₂SO₄ (MUTHURAMAN e PALANIVELU, 2005). A presença de sólidos dissolvidos (principalmente sulfatos, carbonatos e cloretos) em efluentes têxteis varia de 1.500 a 10.000 ppm (HUSSEIN, 2013). De acordo com Faraji, (2019), a adição de sal pode aumentar a eficiência de extração devido ao efeito *salting out*. No entanto,

com o aumento da concentração de sal, a eficiência pode diminuir devido à diluição. Assim, os sais podem afetar a eficiência da extração do corante, como observado nos estudos de (TANG e WENG, 2013). Avaliou-se essa influência, e o papel da adição de NaCl e Na₂SO₄ na eficiência de remoção é mostrado na Figura 20 e Figura 21, respectivamente.

A eficiência de remoção de cor não foi afetada pela adição de NaCl para os três corantes estudados. Por exemplo, a eficiência de remoção do corante real permaneceu em 99,5% até a adição de 10.000 mg/L de NaCl. O corante *navy* e o corante *black* apresentaram eficiência de remoção próxima a 100% em toda a faixa de concentração de sal. Comparativamente, Muthuraman e Palanivelu (2005) não identificaram nenhum efeito da adição de NaCl na remoção de corantes aniônicos.

Testes adicionais foram realizados com sulfato de sódio, pois esse sal possui maior capacidade de hidratação que o cloreto de sódio (SKORONSKI *et al.*, 2020). Como resultado, a eficiência de extração aumentou ligeiramente para os três corantes com a adição de sulfato de sódio. Esses resultados estão de acordo com Muthuraman e Palanivelu (2005) que também não observaram influência significativa desse sal na eficiência de extração quando aumentado de 1000 mg/L para 5000 mg/L. Portanto, a presença desses sais não afeta a eficiência de extração dos corantes reativos estudados na presença de sais entre 100 a 10.000 mg/L.

Figura 20- Efeito da adição de NaCl no processo de extração (phase volume ratio: 2160; pH 6 para *black* e *royal*, pH 8 para *navy*, temperatura de 25 °C tempo de contato de 90 minutos).

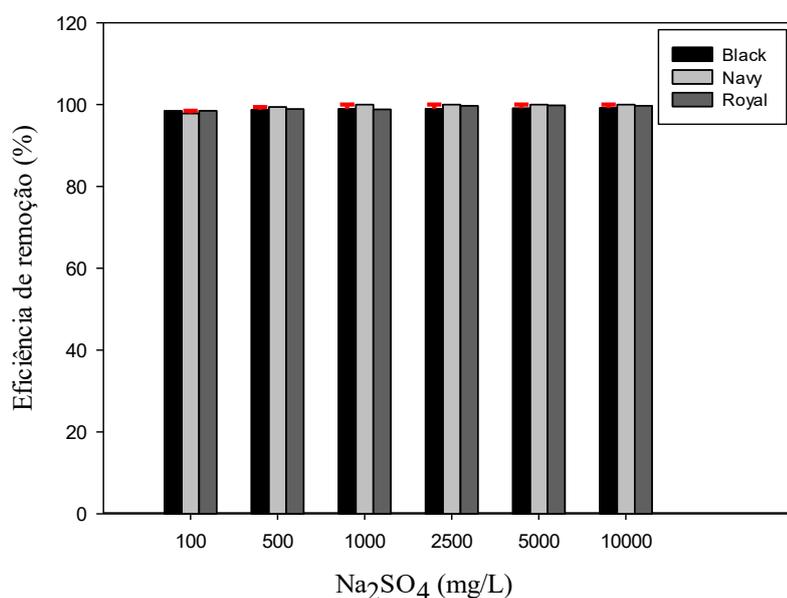


Embora a presença de sais não afete a eficiência do processo ELL, pode reduzir a solubilidade dos LIs hidrofóbicos na fase aquosa (CLARKE, BUI-LE e HALLETT, 2020). Este efeito pode ser benéfico para a implementação de processos baseados em ELL-LI em larga

escala para remoção de corante, pois minimizará as perdas de LI para o meio ambiente, reduzindo os impactos ambientais e a perda econômica devido à solubilização de LI.

Ao contrário de outros estudos apresentados, o fato de variações nesses parâmetros não influenciarem significativamente o processo de LLE com LI é positivo para aplicações ambientais. Portanto, é essencial manter a eficiência da extração em uma faixa de valores de pH, temperatura e sal para se adaptar aos diferentes processos e às condições reais do efluente.

Figura 21- Efeito da adição de Na_2SO_4 no processo de extração (phase volume ratio: 2160; pH 6 para *black* e *royal*, pH 8 para *navy*, temperatura de 25 °C tempo de contato de 90 minutos).



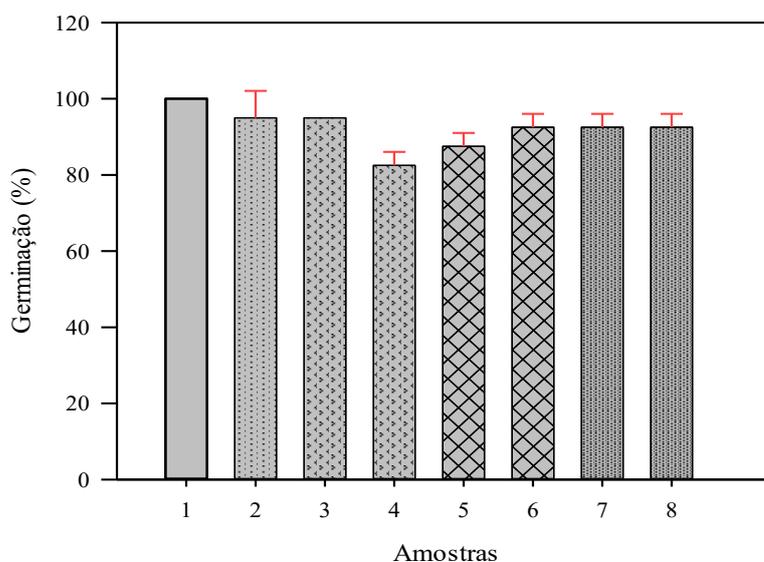
4.2.3.8 Análises toxicológicas

Foi investigado a toxicidade para comparar organismos aquáticos altamente sensíveis, como *D. magna*, *L. sativa* e *T. aestivum*. O bioensaio com o organismo *D. magna* é amplamente utilizado internacionalmente para monitoramento de efluentes (DE ALKIMIN *et al.*, 2020). Além disso, a Portaria Brasileira 017/2002 do Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina estabelece limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diversas origens, incluindo efluentes têxteis. O limite superior de toxicidade aguda é representado pelo fator de diluição (FD). As espécies *L. sativa* e *T. aestivum* são amplamente utilizadas em testes de toxicidade devido à sua curta vida de prateleira, resposta sensível, baixo custo de manutenção e crescimento sem esforço em condições de laboratório (BIRUK *et al.*, 2017; DÓRIA *et al.*, 2020). Além disso, apresentam vantagens como germinação rápida e alta sensibilidade a substâncias tóxicas. O primeiro bioindicador que aplicamos para a avaliação toxicológica foi a espécie *L. sativa*. Os resultados mostraram que esse organismo pode se estabelecer em um

ambiente potencialmente tóxico e desenvolver-se parcialmente com efeitos letais (inibição da germinação) e subletais (inibição do desenvolvimento de raízes e radículas). Os resultados da germinação de sementes de alface são mostrados na Figura 22.

Comparado ao controle positivo, o índice de germinação dos organismos teste, submetidos à solução de corantes, apresentou germinação acima de 85%, exceto para o corante preto. Neste caso, a porcentagem de germinação foi de 83%. A amostra contendo água após contato com o líquido iônico apresentou porcentagem média de germinação de 95%. Conseqüentemente, não foram observados efeitos tóxicos, pois o índice de germinação permaneceu abaixo de 80% (YOUNG *et al.*, 2012a). Além disso, embora as soluções corantes após a extração tenham apresentado porcentagem de germinação acima de 80%, não foram observadas reduções significativas nos efeitos tóxicos após o tratamento proposto. Isso sugere que a toxicidade dos corantes não diminuiu drasticamente após o processo de extração. Esses resultados mostraram vantagem em relação aos processos oxidativos avançados, comumente usados para a degradação de corantes de efluentes têxteis, que, apesar de sua eficiência de remoção de cor, observa-se um aumento da toxicidade para o efluente tratado (DELLAMATRICE e MONTEIRO, 2006; NOZU *et al.*, 2010; PALÁCIO *et al.*, 2012).

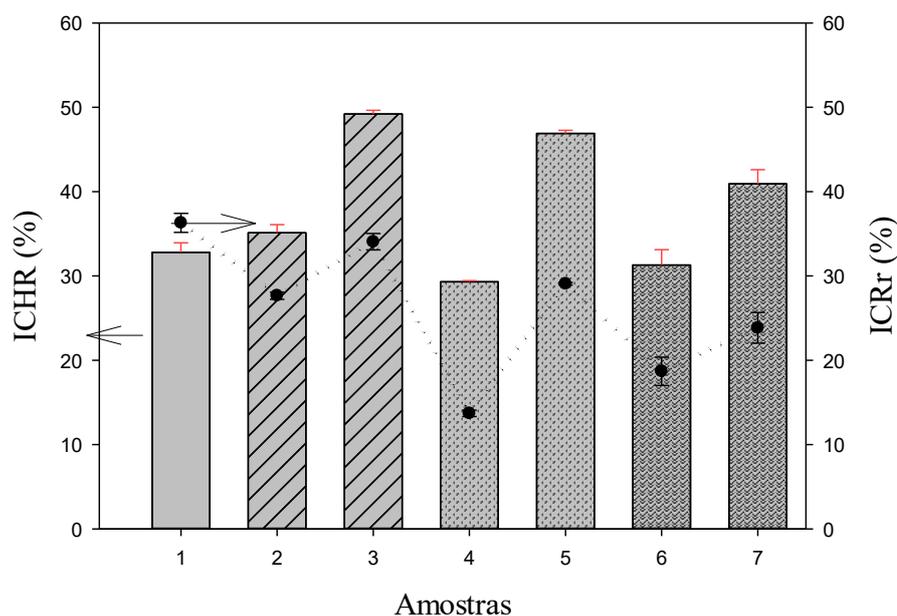
Figura 22- Efeito do tratamento no índice de germinação (%), onde: 1- Controle positivo (água pura); 2- água com LI solubilizado; 3- *black* antes da ELL; 4- *black* após ELL; 5- *navy* antes da ELL; 6- *navy* após ELL; 7- *royal* antes da ELL; 8- *royal* após ELL.



Em relação à inibição do hipocótilo (região de transição entre plúmula e radícula), todas as amostras de corante após a extração apresentaram resultados abaixo de 50% (Figura 23). As soluções dos corantes *black* e *navy*, em particular, apresentaram os maiores índices de 49% e

47%, respectivamente, após a extração. Além disso, após o tratamento, as soluções foram responsáveis por taxas de inibição radicular de 34%, 29% e 24% para os corantes *black*, *navy* e *royal*, respectivamente. A amostra contendo água após contato com o líquido iônico apresentou valores semelhantes de 36% e 35% para a inibição do hipocótilo e raiz das plantas, respectivamente. Segundo Garcia *et al.* (2009), a avaliação do crescimento de raízes e gemas é de interesse para avaliar o efeito tóxico de compostos solúveis mesmo em baixas concentrações. Normalmente, este nível de contaminação é insuficiente para inibir a germinação, mas suficiente para afetar o crescimento de raízes e gemas. Portanto, o crescimento radicular é um parâmetro sensível promissor para avaliar os efeitos tóxicos de águas residuais nas plantas e informações adicionais em termos de efeitos germinativos. No geral, nossos resultados foram responsáveis por uma redução de cor eficiente, e a toxicidade das soluções, antes e após a extração, não foi afetada ao usar *L. sativa* como bioindicador.

Figura 23- Porcentagem de inibição do crescimento do hipocótilo (ICHR) e porcentagem de inibição do crescimento da radícula (ICRr), onde: 1- água com LI; 2- *black* antes da ELL; 3- *black* após ELL; 4- *navy* antes da ELL; 5- *navy* após ELL; 6- *royal* antes da ELL; 7- *royal*.

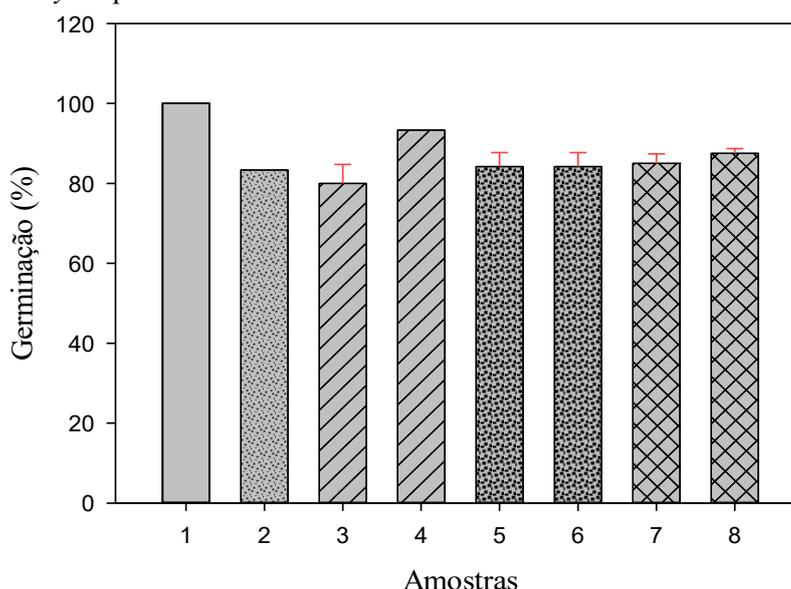


O *Triticum aestivum L* também foi utilizado como bioindicador. Após entrar em contato com o LI, a porcentagem de germinação da água foi de aproximadamente 84%, não indicando efeitos tóxicos na germinação. Esse experimento é essencial, pois Pawłowska *et al.*,(2019) relataram que LIs, em geral, em baixas concentrações poderiam atuar como hormônios auxiliando o crescimento das plantas. No entanto, LI em concentrações mais altas pode resultar na inibição do crescimento da planta. Semelhante aos testes realizados com *L. sativa*, os

resultados indicam que as amostras forneceram uma porcentagem de germinação acima de 80% (Figura 24). Além disso, analisando as soluções após a extração, observamos um leve aumento na porcentagem de germinação de 93%, 84% e 87,5% para os corantes *black*, *navy* e *royal* respectivamente. No entanto, o processo de extração não reduziu significativamente a toxicidade dos corantes.

Organismos aquáticos são reconhecidos como úteis na avaliação da toxicidade de LIs. Uma das mais utilizadas em estudos de toxicidade é a *D. magna*, devido à sua alta sensibilidade, fácil manutenção em laboratório e curto ciclo reprodutivo (COSTA *et al.*, 2015). Em comparação com os testes com *L. sativa* e *T. aestivum*, os bioensaios com *D. magna* revelaram um comportamento diferente em termos de toxicidade, conforme mostrado na Tabela 6.

Figura 24- Efeito do tratamento no índice de germinação (%), onde: 1- Controle positivo; 2- água com LI solubilizado; 3- *black* antes de ELL; 4- *black* após ELL; 5- *navy* antes da ELL; 6- *navy* após ELL; 7- *royal* antes da ELL e 8- *royal* após ELL.



Foi possível observar a letalidade ou imobilidade dos organismos *D. magna* após 48 horas de exposição. Os resultados mostraram a concentração efetiva de cada amostra que afetou 50% dos organismos testados, representada pelo CE_{50} . Este indicador mostra uma relação inversa com a toxicidade, ou seja, quanto maior o valor numérico, menor a toxicidade. O corante *black* apresentou CE_{50} de 65,01, classificando-o como levemente tóxico, de acordo com a escala de classificação de toxicidade aguda do *US Fish and Wildlife Service* (USFWS). Não foi possível calcular o CE_{50} para as amostras de corantes *navy* e *royal* porque, mesmo na exposição a 100% da amostra, não houve efeito em 50% dos organismos.

No entanto, após o tratamento, as três soluções foram consideradas moderadamente tóxicas em termos de concentração efetiva, pois permaneceram na faixa entre 1-10 (mg/L) de acordo com a classificação USFWS. Ramsay e Nguyen (2002) avaliaram a toxicidade do corante *black* reativo 5 e o classificaram como moderadamente tóxico ($50\% > CE_{50} > 25\%$), enquanto o reativo azul 15 foi classificado como moderadamente atóxico ($100\% > CE_{50} > 75\%$). Ambos os testes foram realizados com bactérias bioluminescentes *Aliivibrio fischeri*.

Tabela 6- Classificação da toxicidade em termos de CE_{50} e Fator de Diluição (FD).

Amostras	$CE_{50,48h}$ (%)	FD**
LI	$7,87 \pm 0,32$	32
<i>Black</i> bruto	$65,01 \pm 0,03$	8
<i>Navy</i> bruto	Não calculável*	8
<i>Royal</i> bruto	Não calculável *	8
<i>Black</i> Tratado	$14,75 \pm 1,59$	32
<i>Navy</i> Tratado	$9,51 \pm 1,16$	32
<i>Royal</i> Tratado	$11,08 \pm 1,65$	32

* Não foi possível calcular a $EC_{50,48h}$, pois mesmo quando exposta a 100% da amostra não houve efeito em 50% dos organismos.

** O fator de diluição indica a concentração mais alta sem efeito tóxico. (No FD 8 [12,5%], nenhum organismo foi afetado no teste agudo).

Outro fator essencial a ser considerado é o Fator de Diluição (FD), que corresponde ao nível de diluição em que não há efeito tóxico observado. Os resultados mostram que as soluções de corantes apresentaram valores de FD de 8, indicando que na concentração de 12,5% de cada amostra a mistura deixa de ser fatal para os microcrustáceos. No entanto, após o processo de extração, essas soluções apresentaram um FD tão alto quanto 32, indicando que a toxicidade aumentou. Este efeito também foi observado para a água após entrar em contato com o LI. A Portaria 017/2002- do Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina estabelece um limite máximo de toxicidade aguda (*D. magna*) para efluente têxtil em termos de FD tão baixo quanto 2. Essa portaria determina que os poluentes presentes no efluente não devem ter potencial tóxico para causar alterações no comportamento e na fisiologia dos organismos aquáticos que vivem no corpo receptor. Portanto, os resultados obtidos com este processo de extração não atingiram os critérios ambientais citados.

Até onde sabemos, estudos toxicológicos para decanoato de trihexiltetradecilfosfônio não são relatados. Comparativamente, Mohanad El-harbawi e Hossain (2018) avaliaram a CE_{50} para os LIs cloreto de butiltrifenilfosfônio e brometo de hexiltrifenilfosfônio, e os valores resultantes foram 73,35 mg/L e 61,36 mg/L, respectivamente. Os autores identificaram esses solventes como líquidos iônicos levemente tóxicos. Recentemente, Thasneema *et al.* (2020) avaliaram a

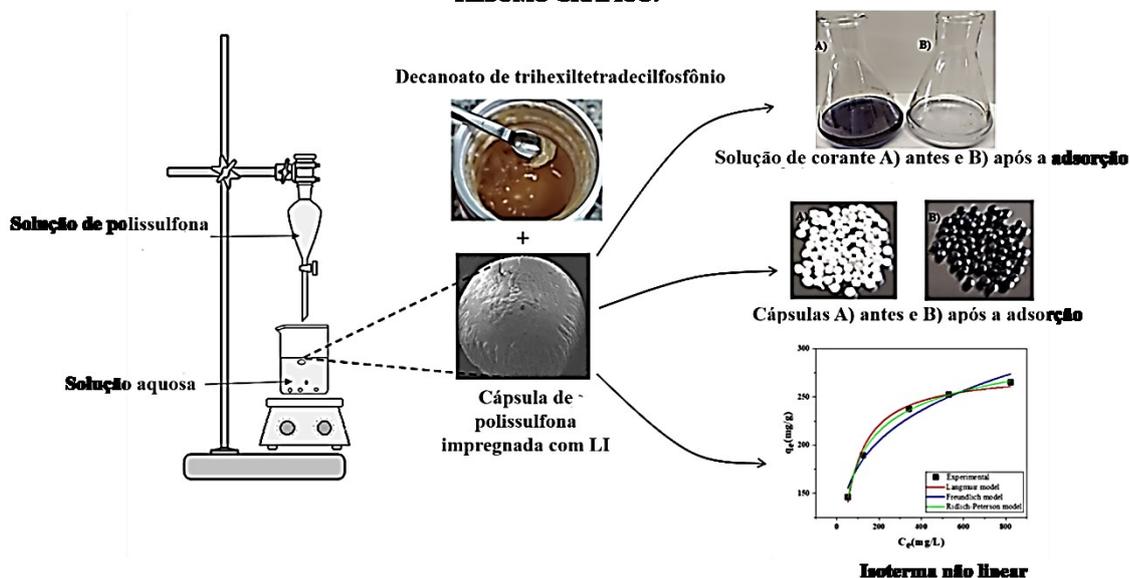
toxicidade do cloreto de trihexiltetradecilfosfônio, dicianamida e bis (trifluorometilsulfonyl)amida. Os autores concluíram que os três LIs são atóxicos de acordo com cálculos in silico do software *OSIRIS*. De acordo com Pawłowska *et al.* (2019), a toxicidade do LI é influenciada por vários aspectos: o tipo e a natureza do cátion, o comprimento da cadeia alquila no substituinte, o tipo de ânion e as interações cátion-ânion. Particularmente para LIs à base de fosfônio, seu efeito tóxico está relacionado à estrutura quaternária (BAKSHI *et al.*, 2004). Essa configuração estrutural faz com que esse LI atue de forma semelhante aos tensoativos catiônicos, e essa característica desempenha um papel significativo na toxicidade para organismos aquáticos (IVANKOVIĆ e HRENOVIĆ, 2010). Portanto, assumimos que o LI solubilizado pode ser responsável pela toxicidade observada nas amostras após o processo de extração. Com isso, mais estudos devem ser realizados para reduzir a solubilização de LI em água durante o processo de extração. Este efeito poderia ser alcançado suportando o LI em uma matriz sólida e poderia melhorar a confiabilidade deste processo em termos de toxicidade para *D. magna*.

4.2.4 Conclusão

O líquido iônico decanoato de trihexiltetradecilfosfônio foi aplicado no processo de extração líquido-líquido para remover três corantes têxteis. Este LI apresentou uma excelente capacidade de extração, mesmo sendo utilizadas quantidades reduzidas em comparação com outros estudos desta natureza. No entanto, apesar do excelente desempenho na extração de corantes de água contaminada, este estudo levanta algumas preocupações sobre o caráter atóxico dos líquidos iônicos e seu uso no tratamento de águas residuais. Portanto, investigações adicionais sobre a toxicidade do LI estudado e sua segurança ambiental devem ser feitas devido aos efeitos toxicológicos sobre o organismo *D. magna*.

4.3 ARTIGO 3- O artigo “USO DE CÁPSULAS DE POLISSULFONA IMPREGNADAS COM LÍQUIDO IÔNICO À BASE DE FOSFÔNIO PARA ALTA REMOÇÃO DE CORANTE REATIVO *BLACK*” está em fase de submissão a um periódico científico.

RESUMO GRÁFICO:



ABSTRACT

In this study, polysulfone capsules impregnated with the ionic liquid Tetradecyltrihexylphosphonium decanoate (IC) were produced and applied to remove the reactive dye *black* (RB) an aqueous solution. The immobilized capsules were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), surface analysis by Brunauer-Emmett-Teller (BET), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), and Thermogravimetric Analysis (TGA). Some adsorption parameters were investigated, such as the effect of adsorbent dosage (0.01-1.5g/30mL), pH (2-12), and temperature (293-323 K). At pH 8 the dye was completely removed and the process was characterized as exothermic. The kinetic model that best represented the adsorption of RB was the Pseudo-first-order. The analysis of the variation of the dye concentration (150 mg/L-1000 mg/L) was performed and the Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson models were presented in their non-linear form. The Redlich-Peterson correlation coefficient best described the model ($R^2=0.9990$). The maximum adsorption capacity identified by the Langmuir model was q_{max} of 276.94 mg/g and the capsules can be reused for up to 4 cycles, showing removal percentages above 50% and cumulative loading of 520.8 mg/g. In addition, a fixed bed column adsorption study was carried out. These results indicate that the proposed material has a high adsorptive capacity and has potential for application in the treatment of industrial textile effluents containing the reactive black dye.

Keywords: Phosphonium-based ionic liquid; *black* reactive dye; polysulfone capsules; adsorption.

RESUMO

Neste estudo cápsulas de polyssulfona impregnadas com o líquido iônico decanoato de trihexiltetradecilfosfônio (LI) foram produzidas e aplicadas para remoção do corante reativo *black* (RB) em solução aquosa. As cápsulas imobilizadas foram caracterizadas pelas técnicas Scanning Electron Microscopy (SEM), análise de superfície por Brunauer-Emmett-Teller (BET), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA). Alguns parâmetros de adsorção foram investigados, como efeito da dosagem do adsorvente (0,01 a 1,5g/30mL), pH (2 a 12) e temperatura (293 a 323 K). Em pH 8 o corante foi totalmente removido e o processo de caracterizou como exotérmico. O modelo cinético que melhor representou a adsorção de RB foi o de Pseudo primeira ordem. A análise da variação da concentração do corante (150 mg/L a 1000 mg/L) foi realizada e os modelos Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson foram apresentados na sua forma não linear. O coeficiente de correlação de Redlich-Peterson foi o que melhor descreveu o modelo ($R^2=0,9990$). A capacidade máxima de adsorção identificada pelo modelo de Langmuir foi q_{max} de 276,94 mg/g e as cápsulas podem ser reutilizadas por até 4 ciclos, apresentando percentuais de remoção acima de 50% e carregamento acumulado de 520,8 mg/g. Além disso, um experimento em fluxo contínuo foi realizado. Esses resultados indicam que o material proposto possui uma alta capacidade adsortiva e possui potencial para aplicação no tratamento de efluentes têxteis industriais contendo o corante reativo *black*.

Palavras-chave: Líquido iônico à base de fosfônio; corante reativo *black*, cápsulas de polissulfona, adsorção.

4.3.1 Introdução

A indústria têxtil representa um setor de extrema importância para economia de diversos países. Entretanto sua atividade fabril apresenta desafios para sustentabilidade, pois utiliza grandes quantidades de corantes sintéticos, os quais são resistentes aos tratamentos de efluentes convencionais propostos por essas indústrias (VACCHI *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Devido à grande necessidade de as indústrias têxteis acompanharem a exigência do mercado por cores novas, o uso dos corantes sintéticos é cada vez mais crescente. Estima-se que mais de 100.000 corantes sintéticos são disponibilizados e o seu volume de produção alcança mais de um milhão de toneladas por ano (ARORA, 2014; TKACZYK, MITROWSKA e POSYNIK, 2020). Durante os diferentes processos de tingimento, o desperdício de tintas se dá na faixa de pelo menos 5%, podendo chegar a 50% dependendo do tipo de tecido e processo de tingimento, gerando, por ano, aproximadamente 200 bilhões de litros de efluentes altamente coloridos (KANT, 2012; TKACZYK, MITROWSKA e POSYNIK, 2020).

Existe uma ampla variedade de corantes, como os dispersos, reativos, ácidos, básicos, diretos, azóicos e reativos. Os corantes reativos são os mais utilizados nas indústrias devido sua alta estabilidade durante o processo de lavagem e ao fato dos processos de tingimento serem mais simples (YANG AND XU, 1996; KURBUS, SLOKAR e LE MARECHAL, 2002). Essa classe de corantes não pode ser reutilizada quando dispersos no efluente pois devido a hidrólise, se tornam não reativos. Por possuir baixa adsorção e fixação às fibras do tecido, o efluente gerado é altamente concentrado gerando dificuldades para submetê-lo a um tratamento convencional primário ou secundário (HASSAN; CARR, 2018). O corante reativo *black* é bastante conhecido pela sua toxicidade e seus efeitos adversos nos ecossistemas aquáticos e na saúde humana, além de ser amplamente utilizado por diferentes indústrias, por ser econômico, possuir baixo consumo de energia, cor brilhante e alta estabilidade (BENKLI *et al.*, 2005; SARVESTANI e DOROUDI, 2020).

Em relação às técnicas de remoção dos corantes diversos tipos são aplicados, como ozonização (HE *et al.*, 2020; LI, HE e XU, 2021), oxidação eletroquímica (DA COSTA SOARES *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2020), membrana de ultrafiltração (ARYANTI *et al.*, 2021), reação de Fenton (TAVARES *et al.*, 2020), eletro-Fenton (ANH *et al.*, 2020), Fenton-like (SRIKHAO, 2021) e adsorção (DEGHANI, DEGHAN e NAJAFPOOR, 2017; ABDULHAMEED, MOHAMMAD e JAWAD, 2019; JAAFARI *et al.*, 2020). Dentre essas técnicas, o processo de adsorção é o mais utilizado, visto as possibilidades de escolha de diferentes adsorventes e um custo relativamente baixo (HASSAN *et al.*, 2021). As vantagens

sobre esses materiais adsorventes são fácil isolamento, a alta capacidade de adsorção e processo de regeneração (LIN; JUANG, 2009).

Entretanto, as desvantagens de alguns adsorventes, como o carvão ativado comercial está relacionado a um alto custo do produto, adsorventes que utilizam agentes reticuladores, como epicloridina por exemplo, estão associados a uma alta toxicidade (HAMEED, DIN e AHMAD, 2007; TAN *et al.*, 2015; HASSAN *et al.*, 2021). Sendo assim, os processos de extração líquido-líquido (ELL) vêm se destacando na remoção de poluentes orgânicos pois possuem alto rendimento, facilidade de operação, possibilidade de automatizar o processo em larga escala, além de possuir uma rápida taxa de adsorção (FAN *et al.*, 2008; MACHADO *et al.*, 2021).

A escolha do melhor solvente para a extração é uma das fases mais importantes, pois a melhor decisão resultará em um processo mais competitivo (ARCE *et al.*, 2002). Nesse sentido, os líquidos iônicos vêm se destacando, pois são solventes que apresentam baixa pressão de vapor, boa estabilidade térmica, grande viscosidade e imiscibilidade com água e solventes orgânicos (GAO *et al.*, 2010; SUN *et al.*, 2011). Dentre eles, os LIs à base de fosfônio possuem o diferencial de serem mais estáveis termicamente, ideal para operar em altas temperaturas, além de a falta de prótons ácidos os tornarem mais estáveis em ambientes básicos e possuir um custo relativamente baixo quando sintetizados (MATON, DE VOS e STEVENS, 2013; KHAZALPOUR *et al.*, 2020). Além disso, são compostos altamente hidrofóbicos, facilitando a sua separação dos efluentes (SKORONSKI *et al.*, 2020).

Muitos estudos utilizam o LI na sua forma livre, entretanto, além de suas vantagens, a sua liquidez e solubilidade podem ser fatores limitantes na sua aplicação (AYATI *et al.*, 2019). A imobilização de LIs em matrizes sólidas, aparece com uma alternativa de contornar essa problemática e melhorar sua aplicabilidade, especialmente em processos de remoção de contaminantes da água, visando a aplicação em sistemas de fluxo contínuo.

Estudos recentes mostram uma tendência no uso da imobilização de diferentes LIs em matrizes sólidas para remoção de diversos contaminantes com resultados atrativos (Apêndice C). Estudos elaborados por Machado *et al.* (2021) revelaram resultados promissores para a remoção de compostos fenólicos da água, utilizando as mesmas cápsulas de polissulfona imobilizadas LI a base de fosfônio imobilizado. Até onde sabemos, além desse estudo, não foram relatados trabalhos envolvendo essas cápsulas para remoção de compostos orgânicos persistentes.

Com isso, o objetivo desse trabalho foi sintetizar cápsulas de polissulfona e pela técnica de separação de fases, imobilizar o LI decnoato de trihexiltetradecilfosfônio

[P₆₆₆₁₄][C₉H₁₉COO] para avaliação da remoção em batelada do corante reativo *black*, com base na hipótese do processo de adsorção.

4.3.2 Materiais e Métodos

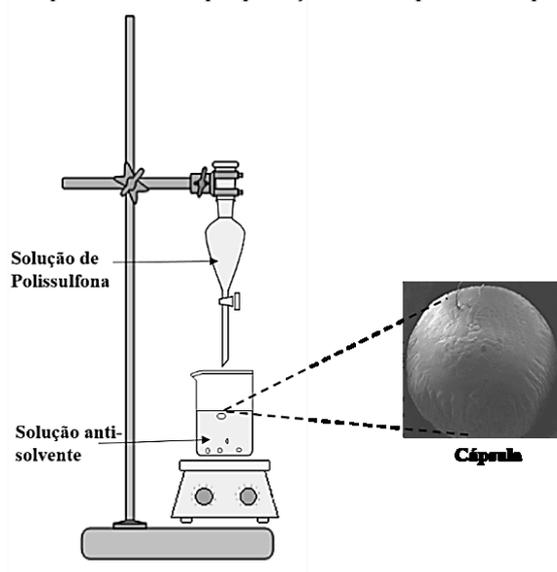
4.3.2.1 Produtos Químicos e Materiais

O LI Decanoato de tetradeciltrihexilfosfônio [P₆₆₆₁₄][C₉H₁₉COO] ($\geq 95\%$, 465527-65-5), Polissulfona (25135-51-7), Metanol ($\geq 99,8\%$, 67-56-1), ácido clorídrico ($\geq 37\%$, 7647-01-0), hidróxido de sódio ($\geq 97\%$, 1310-73-2) foram obtidos de Sigma-Aldrich. N,N-Dimetilformamida (DMFA) ($\geq 99,9\%$, 68-12-2) obtido da VHTEX o corante reativo *black* (RB) era um corante comercial doado por uma empresa têxtil produzida pela Tianjin Level Chemical Co Ltd.

4.3.2.2 Cápsula de polissulfona: preparação e imobilização

Inicialmente foi preparada uma solução contendo 1g de polissulfona e 10 ml de dimetilformamida, com base na metodologia proposta por Gong (2006). A polissulfona foi dissolvida em uma solução de dimetilformamida a 50°C. Em seguida, a solução de polímero foi colocada em um funil de separação e gotejada na solução anti-solvente (Figura 25).

Figura 25- Representação esquemática de preparação das cápsulas de polissulfona.



A solução anti-solvente consistia em uma solução de etanol/ água 30% (v/v), e assim formaram-se as cápsulas do polímero (CP). As cápsulas foram lavadas com água destilada por

pelo menos 4 vezes, a fim de retirar o excesso de dimetilformamida e etanol. Para a imobilização em LI, as cápsulas foram colocadas em contato com uma mistura de LI/metanol e assim, ultrassonificadas por 1 h para o equilíbrio de fases água /metanol/ LI. A solução e as cápsulas impregnadas com líquido iônico (LI) foram colocadas em um roto-evaporador e giradas continuamente (aproximadamente 60 rpm) a 78 °C. Como resultado, o metanol e a água foram vaporizados das partículas/solução.

4.3.2.3 Caracterização das cápsulas

As cápsulas e o líquido iônico foram caracterizados por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX) usando um microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6390LV). Para a análise, as amostras foram apoiadas em fita de cobre e operadas a 10kV, os dados foram analisados por meio do programa Noran System Six. A área de superfície foi calculada usando o método BET (Autosorb-1, Quantachrome Instruments, Estados Unidos), as amostras foram desgaseificadas a 100 °C por 24 h para evacuar a umidade fisicamente adsorvida antes da medição. A composição química foi investigada por FTIR usando um espectrômetro (Agilent Technologies - Cary 660 FTIR). Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando um Analisador de termogravimétrico (TGA-50 Shimadzu) com aquecimento de 10 °C/min até 900 °C para as cápsulas e até 500 °C para amostra de líquido iônico em uma atmosfera de nitrogênio 50 mL/min em célula de platina.

4.3.2.4 Ponto de carga zero (pH_{pzc})

O método de determinação do ponto de carga zero (pH_{pzc}) das cápsulas foi o de equilíbrio em batelada relatado por Babić *et al.*, (1999). Foram adicionadas 0,5 g de cápsulas imobilizadas com LI em 50 mL de uma solução de NaCl 0,001M. O pH foi ajustado entre 2,0 e 12,0 ajustados com soluções de HCl (0,5M) e NaOH (0,5M). As amostras foram mantidas em banho termostático sob 200 rpm e 25 °C, durante 24 horas. O ΔpH (pH inicial - pH final) foi traçado contra o pH inicial. O ponto de intersecção da curva resultante com a abcissa resultou o pH_{pzc} .

4.3.2.5 Experimentos de adsorção em batelada

A capacidade de adsorção e eficiência do adsorvente foram determinadas para o corante *black*. Soluções estoque (50 mg/L) do analito foi preparadas, antes da diluição em série para soluções de trabalho. Foi utilizado 30 mL da solução do corante e adicionado quantidades das cápsulas de polissulfona imobilizadas com LI que foi colocado em um banho *dubnoff* com rotação de 700 rpm, a uma temperatura ambiente (exceto para os ensaios de variação de temperatura) até atingir o equilíbrio. A concentração de corante foi determinada por espectrofotometria em comprimentos de onda de absorção máxima (604 nm para o corante *black*). O ajuste do pH foi realizado com 0,1 mol/L de HCl e 0,1 mol/L de NaOH para o valor desejado. A capacidade de extração: qe (mg/g) e o percentual de eficiência de remoção: E (%) foram calculados pelas equações 24 e 25, respectivamente:

$$qe = \frac{(Co - Ce) * V}{m} \quad (24)$$

$$E(\%) = \frac{Co - Ce}{Co} * 100 \quad (25)$$

Onde Co e Ce são as concentrações iniciais e de equilíbrio (mg/L), do corante, qe é a capacidade de adsorção de equilíbrio (mg/g), V é volume da solução de corante (L) e m é a massa do adsorvente (g). Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Para avaliar a eficiência de adsorção das cápsulas no corante *black*, várias condições de experimento como: pH inicial, temperatura, quantidade de adsorvente, tempo de adsorção e variações nas concentrações do corante foram investigadas.

4.3.2.6 Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos foram realizados com 0,01g de adsorvente e 50 mg/L de corante, num volume de 30 mL. Os tempos de coleta foram em intervalos entre 2 e 105 min. Modelos de pseudoprimeira ordem (PO), pseudossegunda ordem(PSO), Elovich e Weber-Morris foram utilizados para analisar os dados do equilíbrio.

4.3.2.7 Análises Isotérmicas

A isoterma de adsorção foi obtida variando as concentrações de corante (150; 250;500; 800 e 1000 mg/L) e volume de 30 mL. O processo de adsorção foi realizado em temperatura

controlada de 25 °C, pH 8,0 ± 0,5, e agitação a 200 rpm por 60 minutos. Modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson (R-P) foram aplicados.

O modelo de Langmuir segue o pressuposto da adsorção em monocamada representada pela Equação 26 e foi inicialmente desenvolvido para descrever a adsorção de gás em uma superfície sólida (SRINIVASAN *et al.*, 2018).

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_l \cdot C_e}{1 + K_l \cdot C_e} \quad (26)$$

Onde q_e é a capacidade de adsorção de equilíbrio (mg/g), q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg/g), C_e é a concentração de equilíbrio de RB (mg/L) e K_l é a constante de sorção de Langmuir (L/mg). Considerando q_{max} e K_l , os valores foram determinados utilizando o *software Origin 2017* com regressão não linear do modelo de Langmuir. A forma linear reorganizada do modelo de Langmuir é apresentada na Equação 27:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_l} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (27)$$

Onde as constantes q_{max} (capacidade máxima de adsorção) e K_l (constante de Langmuir) podem ser calculadas a partir da inclinação e interceptação do gráfico de $\frac{C_e}{q_e}$ versus C_e . O modelo de Freundlich é um dos mais populares para um sistema de soluto único e é expresso pela Equação 28.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (28)$$

Onde q_e é a capacidade de adsorção de equilíbrio (mg/g), K_f é um indicador da capacidade de sorção [(mg/g).(mg/L^{-1/n})], C_e é a concentração de equilíbrio de RB (mg/L) e $1/n$ é um parâmetro empírico. Regressão não linear foi utilizada para estimar os parâmetros do modelo de Freundlich, utilizando o *software Origin 2017*. A forma linear reorganizada do modelo de Freundlich é apresentada na Equação 29.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (29)$$

De acordo com Ayawei, Ebelegi e Wankasi (2017), o modelo de Redlich-Peterson sugere um modelo empírico que envolve três parâmetros, a forma não linear reorganizada do modelo R-P é apresentada na Equação 30.

$$q_e = \frac{K_R * C_e}{1 + \alpha_R * C_e^\beta} \quad (30)$$

Onde: q_e é a capacidade de adsorção de equilíbrio (mg/g), K_R é uma constante da éterma de Redlich-Peterson (L/mg), C_e é a concentração de equilíbrio de RB (mg/g), α_R é uma constante (L/mg) e β é o expoente que varia entre zero e um.

4.3.2.8 Toxicidade com organismo teste *Lactuca sativa*

Os testes de toxicidade foram realizados com sementes de alface *Lactuca sativa*, baseado na metodologia proposta por Sobrero e Ronco (2004) e Young *et al.*, (2012a). Para execução dos ensaios em duplicata, placas Petri de borosilicato, foram lavadas e esterilizadas em autoclave. Discos de papel-filtro Whatman número 1, com 5 cm de diâmetro foram colocados em cada placa, sobre estes, 10 sementes de alface foram depositadas, em seguida adicionou-se 4 mL da solução teste para saturação do papel filtro. Após estes procedimentos as placas foram incubadas por 120 horas em temperatura de 25 °C, sob ausência de luz. Esse procedimento foi realizado para as amostras de RB bruto, RB após a adsorção com as capsulas imobilizadas, para água destilada após a adsorção com as capsulas imobilizadas e por fim, para as cápsulas sem imobilização. O controle positivo foi realizado com água destilada. As respostas da toxicidade foram avaliadas a partir dos resultados do percentual de germinação e comprimento da radícula e com isso foi possível calcular o comprimento relativo (RL), a germinação relativa (RG) e o índice de germinação (IG) por meio das equações 31, 32 e 33.

$$RL = \frac{RLS}{RLC} * 100 \quad (31)$$

$$RG = \frac{GSS}{GSC} * 100 \quad (32)$$

$$GI(\%) = \frac{RLS * GSS * 100}{RLC * GSC} \quad (33)$$

Onde RLS é o comprimento da radícula da amostra, RLC é o comprimento da radícula do controle, GSS é o número de sementes germinadas na amostra e GSC é o número de sementes germinadas no controle.

4.3.2.9 Toxicidade com organismo teste *Daphnia magna*

A toxicidade com organismo *D. magna* foi realizada para a solução do corante após o processo de adsorção com CI. Além disso, foram avaliadas também as cápsulas de polissulfona puras após o processo adsorptivo com água bem como as cápsulas impregnadas. Para cada ensaio, 10 neonatos (2-26 horas) foram inseridos em béqueres contendo as amostras e expostos por um período de 48h. A exposição foi realizada em duplicata, totalizando 20 organismos por concentração. Ao final da exposição, os organismos imóveis foram contabilizados. Os resultados foram obtidos após a realização de triplicatas. O controle do ensaio é realizado com meio ISO. O resultado é dado pela Concentração Efetiva que afeta 50% da população dos organismos (CE_{50}), foi obtida através do método *Trimmed Spearman-Kärber* e após foi realizada a média dos resultados e o desvio-padrão, e pelo fator de diluição (FD). O fator de diluição corresponde à menor diluição da amostra em que não ocorreu a imobilidade em mais que 10% dos organismos.

4.3.2.10 Adsorção em fluxo contínuo

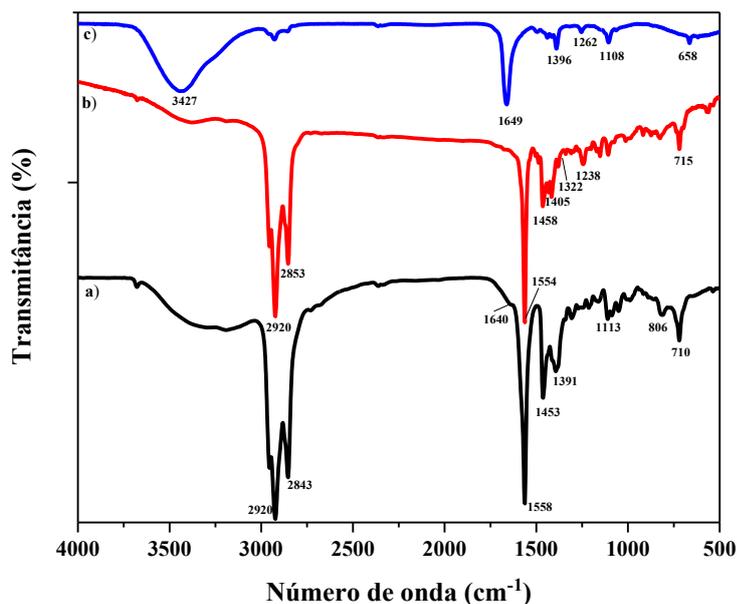
Os experimentos de adsorção em fluxo contínuo foram realizados em uma coluna de cromatografia líquida da marca Sigma-Aldrich, com diâmetro de 1,0 cm e altura de 10,0 cm, até atingir a sua saturação de adsorção. A alimentação do sistema foi dada por uma solução do corante reativo *black*, com concentração de 50 mg/L e pH igual a 8, por meio de uma bomba peristáltica que operava em uma vazão de 32 mL/h. Aliquotas foram retiradas em tempos pré-determinados até a saturação da coluna, ou seja, quando C/C_0 for igual a 1,0.

4.3.3 Resultados e Discussão

4.4.3.1 Caracterização do adsorvente- FTIR

O espectro FTIR foi analisado para as cápsulas de polissulfona pura, cápsulas impregnadas e para o líquido iônico como mostrado na Figura 26.

Figura 26- FTIR de (a) Cápsulas impregnadas, (b) Cápsulas puras e (c) Líquido iônico.



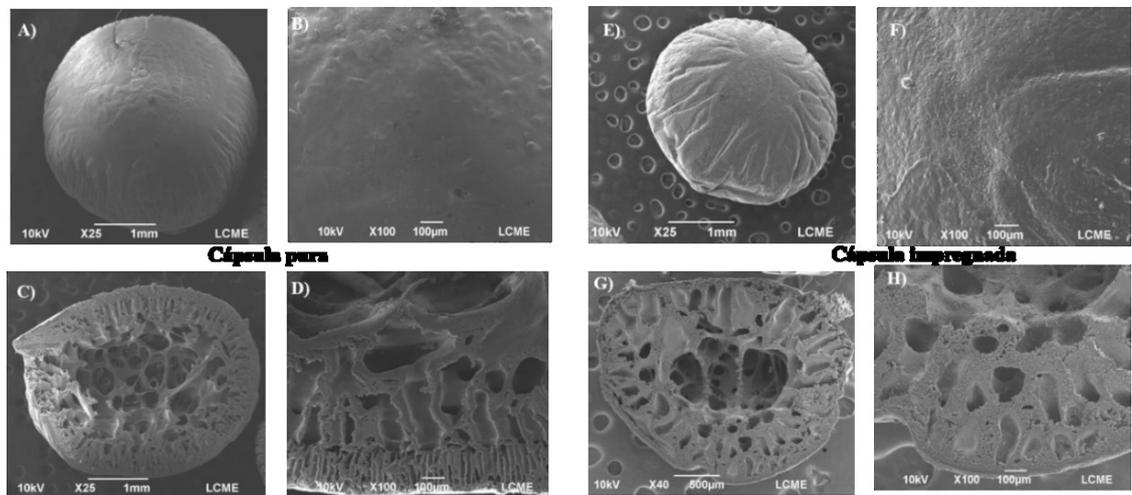
Os resultados mostraram que o líquido iônico apresentou uma banda de 3427 cm^{-1} associado à vibração de alongamento -NH de aminas aromáticas e grupos -OH, a banda de 1649 cm^{-1} indicando alongamento de C=O presente no íon decanoato, banda de 1396 cm^{-1} representando a ligação CN e o pico de 1262 cm^{-1} foi atribuído às vibrações de alongamento de $\text{P} + \text{O}^-$.

Corroborando com Machado *et al.*, (2021) a cápsula pura e a impregnada com LI apresentaram espectro bastante semelhante entre si. A cápsula pura apresentou pico entre 1322 a 1296 cm^{-1} , correspondente ao trecho assimétrico O=S=O do grupo sulfona (KAZAK *et al.*, 2015). A cápsula impregnada apresentou aumento de intensidade na banda de 1640 cm^{-1} correspondente às ligações C=O, em 1558 cm^{-1} atribuído às ligações C=C e no pico de 710 cm^{-1} , que representa as vibrações de alongamento do P-C (HABILA *et al.*, 2019).

4.4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

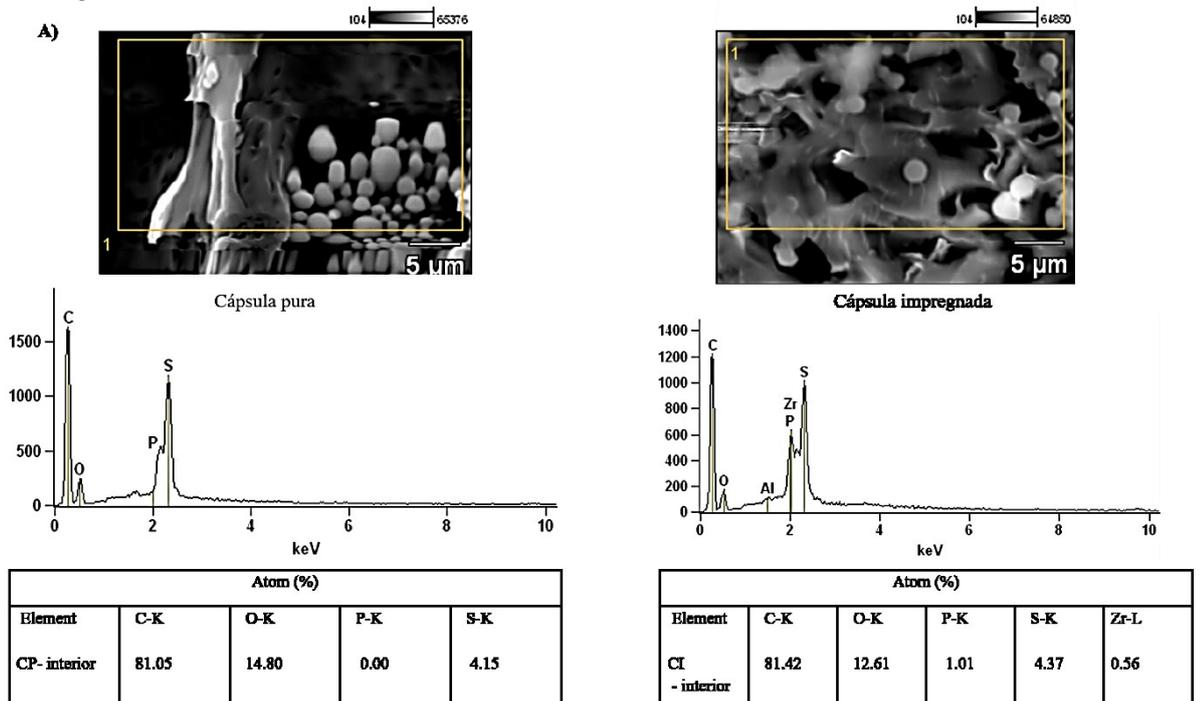
A imagem eletrônica de varredura representa o mapeamento e a contagem de elétron secundário e o retroespalhamento de elétrons emitidos pelo material analisado. O sistema EDS é acoplado ao MEV possibilitando a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras a partir da emissão de raios X característicos. A análise de MEV (Figura 27) mostrou que ambas as cápsulas possuem estruturas esféricas semelhantes, observados tanto nas superfícies quanto internamente, se mostrando estruturas porosas, além de revelar um espaço vazio na seção transversal.

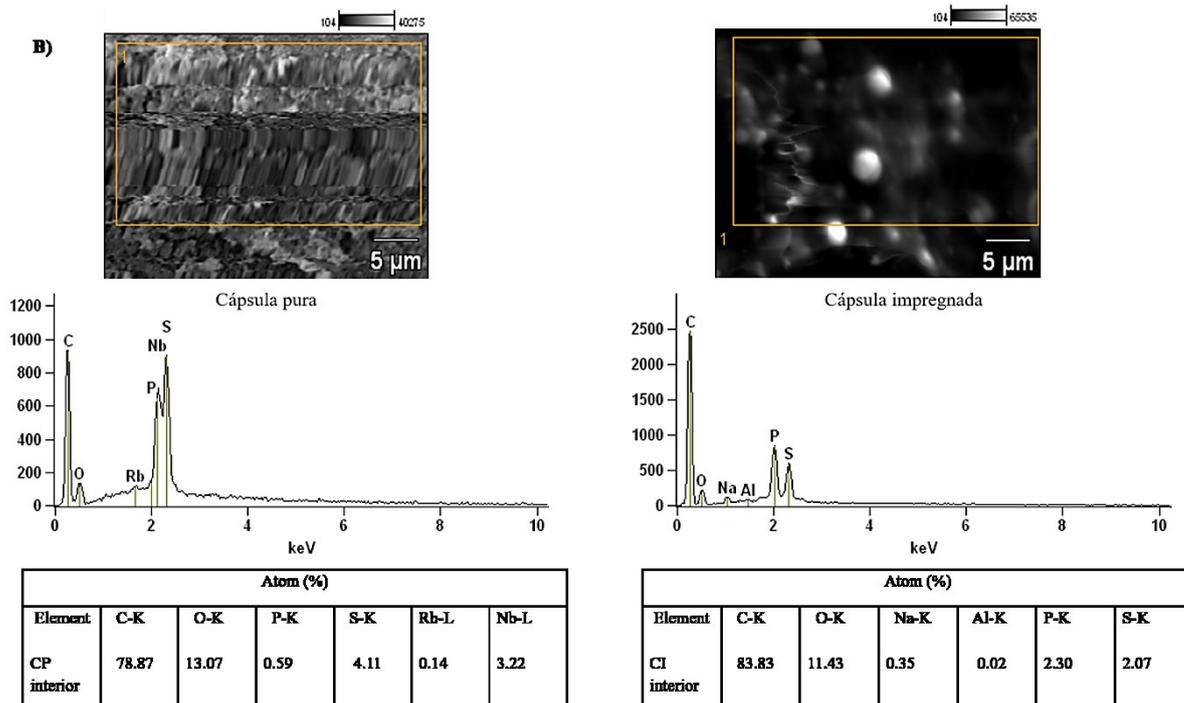
Figura 27- MEV da estrutura da superfície das cápsulas (A, B cápsula pura e E, F cápsula impregnada), e da seção transversal das cápsulas (C, D cápsula pura e G, H cápsula impregnada).



Segundo Gong *et al.*, (2006) esses vazios ocorrem devido à diferença nas taxas de Dimetilformamida (composto utilizado na formação das cápsulas) e na difusão da água durante a formação desse material. A presença da matriz polimérica ao longo de todo o volume da cápsula proporciona uma boa estabilidade do material. Além disso, por meio da análise elementar na CI foi observado um pico significativo de fósforo, não observado nas CP, comprovando que a imobilização do LI foi realizada (Figura 28).

Figura 28- EDS de Cápsulas pura e Cápsula impregnada: a) EDS no interior das cápsulas, b) EDS na superfície das cápsulas.





4.4.3.3 Análise termogravimétrica

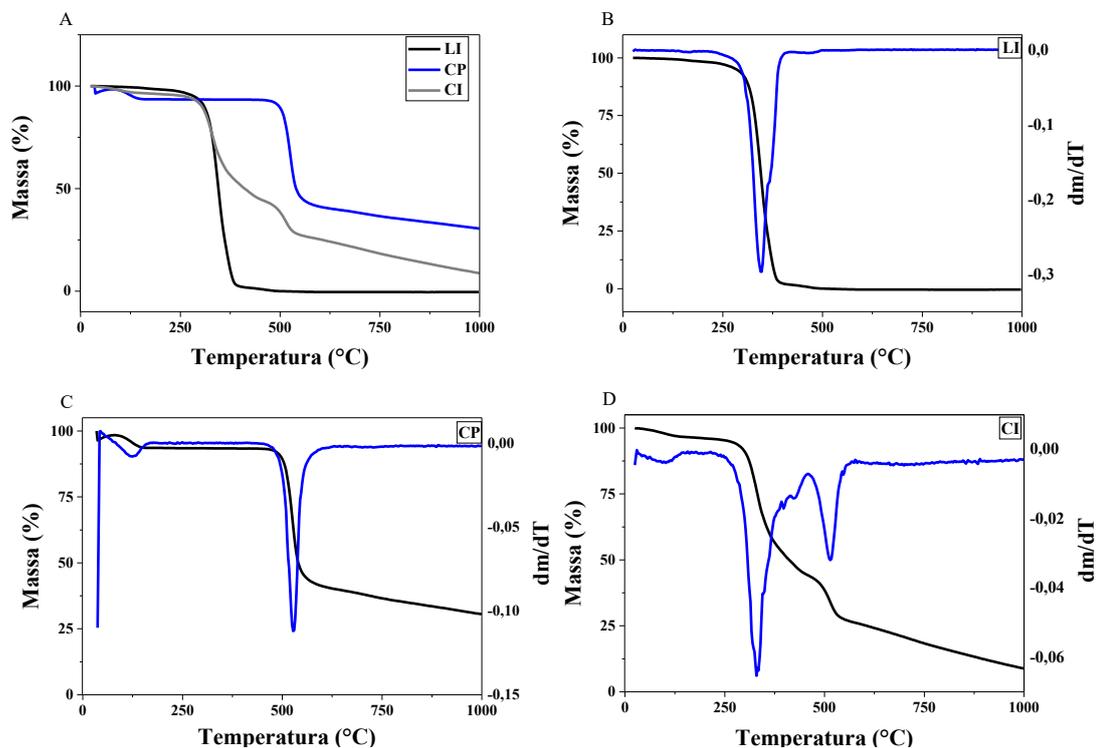
Análise termogravimétrica é uma técnica analítica quantitativa que monitora a massa de uma amostra à medida que um forno vai elevando sua temperatura, podendo chegar até 1600 °C, sob um fluxo de gás estável ou variável (SAADATKHAH *et al.*, 2020). A Figura 29 mostra os resultados obtidos para o líquido iônico, para cápsula pura e cápsula impregnada com LI.

A curva da derivada mostrou que até a temperatura de 221 °C, o LI perdeu 1,98% da sua massa, relativa a sua umidade. Entre as temperaturas 260 a 430 °C, houve a perda de massa de 95,24%, representando a decomposição dos pares iônicos (KEATING, GAO e RAMSEY, 2011). A partir de 450 °C não houve mais a degradação térmica.

A CP apresentou perda de massa inicial relativa à sua umidade de 6,43% até 160 °C. Entre 430 a 580 °C houve perda de massa de 51,20% devido a decomposição dos grupos sulfônicos (MORAIS *et al.*, 2018).

Devido a umidade, a CI teve uma perda de 3,65% até a temperatura de 175 °C, 47,79% de perda na faixa de 260 a 430 °C relativo à decomposição dos pares iônicos e 48,06% na faixa de 460 a 550 °C, devido a decomposição dos grupos sulfônicos. Considerando a decomposição do LI na faixa de 260 a 430 °C e desconsiderando a perda de umidade, a capacidade de imobilização para a cápsula impregnada foi de 50%.

Figura 29- Análise de TGA para: A) Líquido iônico, cápsulas pura e cápsulas impregnadas. B) Líquido iônico C) Cápsula pura e D) Cápsula impregnada.



4.4.3.4 Análise de superfície específica

A análise de superfície específica foi investigada e os resultados estão apresentados na Tabela 7. A área superficial das cápsulas puras foram maiores que as cápsulas impregnadas, comprovando que a impregnação com o líquido iônico ocorreu. O processo de imobilização diminuiu o volume dos poros da cápsula impregnada em aproximadamente 15 vezes, em comparação com a cápsula pura e os poros médios foram preenchidos com o LI, observado pela diminuição do seu tamanho nas cápsulas impregnadas.

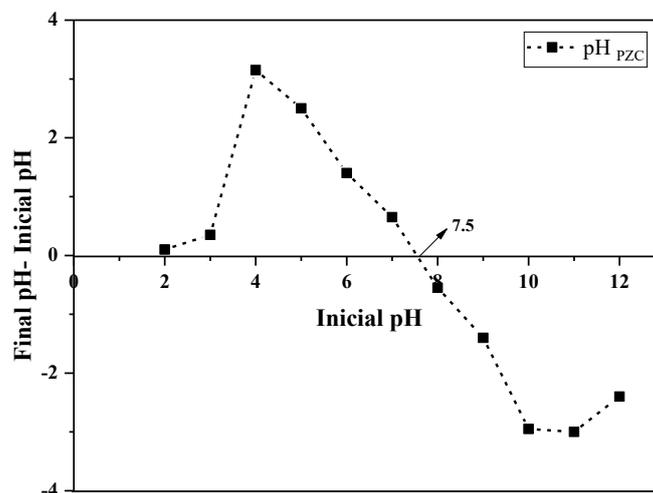
Tabela 7-Análise de área de superfície BET das cápsulas puras e cápsulas impregnadas.

Análise BET	CP	CI
Área superficial (m ² /g)	12,48	5,55
Volume do poro (cm ³ /g)	0,0177	0,001107
Tamanho médio do poro (Å)	56	7,978

4.4.3.5 Efeito do pH

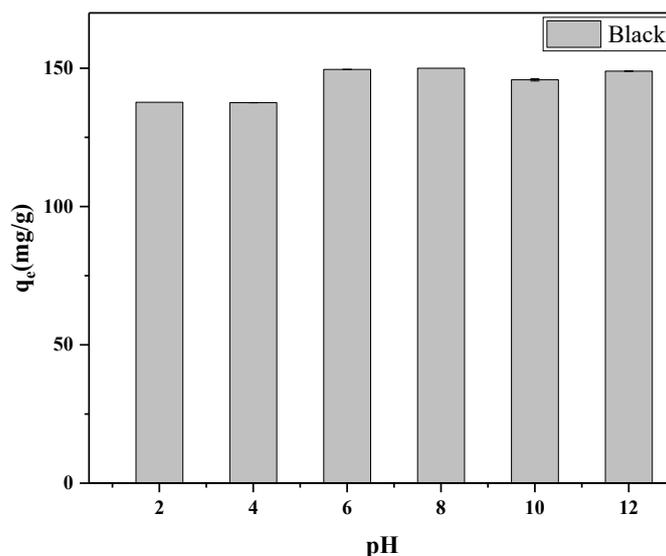
O pH é um parâmetro essencial para a remoção de corantes em soluções aquosas, pois pode interferir na carga da superfície do adsorvente (ABUSSAUD *et al.*, 2016; BOUAZIZ *et al.*, 2017). O pH_{PZC} de CI foi de 7,5 (Figura 30).

Figura 30- pH_{PZC} da cápsula impregnada com líquido iônico.



Os resultados mostraram que em pH 8 houve a remoção total de RB, apresentando um q_e de 150 mg/g (Figura 31).

Figura 31- Efeito do pH na adsorção do corante RB (dosagem do adsorvente 0,01g, concentração inicial de corante 50 mg/L, tempo de contato 105 minutos e temperatura de 25 °C).



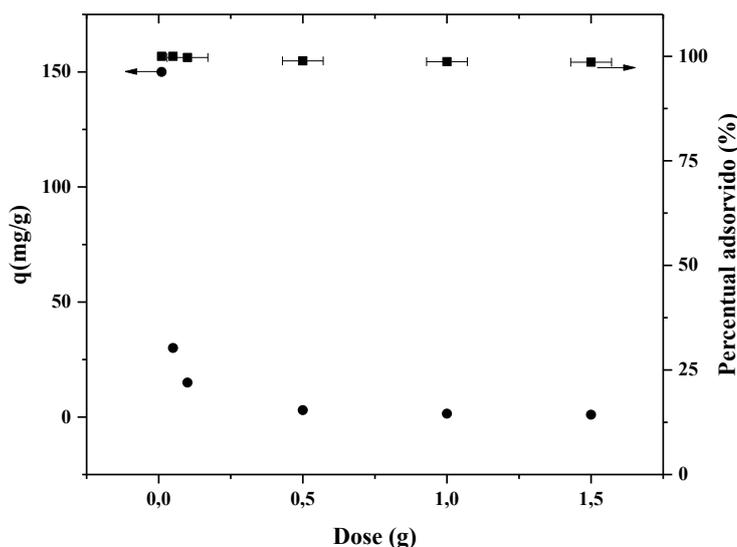
Entre pH 6 a 12, o percentual de remoção foi a cima de 97%. Em pHs mais ácidos houve uma diminuição do percentual de redução e conforme descrito por Bouaziz *et al.*, (2017) essa

faixa não é favorável para adsorção, pois quando o valor de pH da solução diminuiu, o número de grupos carregados negativamente na superfície do adsorvente diminuiu, enquanto que os positivos aumentaram, causando uma repulsão eletrostática. Entretanto nesse estudo, em pHs ácidos a diminuição do percentual de remoção não foi muito significativa, pois os valores estavam próximo de 92% e q_e de 138 mg/g aproximadamente.

4.4.3.6 Efeito da dosagem do adsorvente

O efeito da dosagem do adsorvente na eficiência de adsorção dos corantes foi investigado, a uma temperatura ambiente com dosagens de 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1,0 e 1,5 g de cápsulas em 30 mL de solução, como mostrado na Figura 32.

Figura 32- Efeito da dose adsorvente para cápsula pura e cápsula impregnada (pH 8; concentração inicial de RB 50 mg/L; tempo de contato de 105 min e temperatura de 25 °C).



Os resultados mostram que com a diminuição da dosagem de 1,5 para 0,01 do adsorvente, o percentual de adsorção aumentou. Entretanto não se podem considerar valores muito significativos, pois a diferença de percentual foi <4%. Para a dosagem de 0,05 e 0,01 g, no tempo de 60 min houve a remoção completa de RB. Para maior dosagem, de 1,5 g, o percentual foi de aproximadamente 98%.

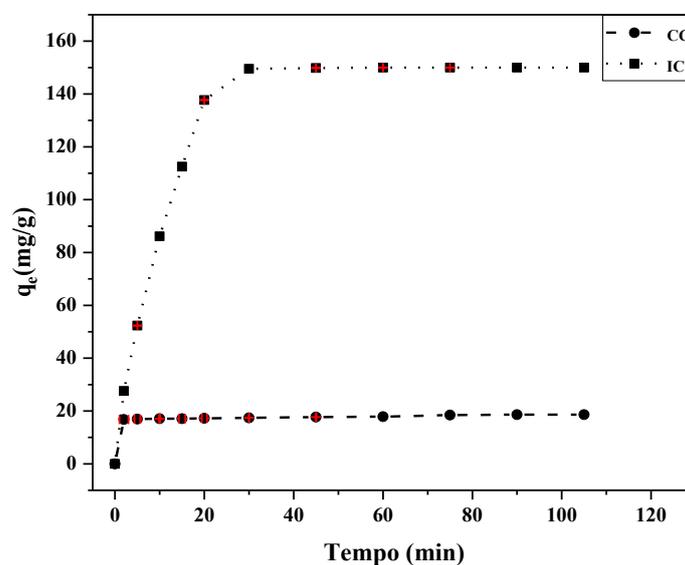
Entretanto, para experimentos em batelada é importante associar o efeito dosagem à capacidade de adsorção. Os resultados mostram que para a menor dosagem investigada obteve-se a maior capacidade de adsorção de 150 mg/g, e em contrapartida a menor capacidade foi observada para maior dosagem investigada, que foi de aproximadamente 1mg/g. Portanto 0,01

g/30 mL de cápsulas foi suficiente para extrair RB da solução, sendo esse valor fixado para estudos posteriores.

4.4.3.7 Efeito do tempo de contato e cinética de adsorção

Os estudos de adsorção e estudos cinéticos fornecem a taxa de adsorção para compreender quais mecanismos que regem as reações de adsorção (LYU *et al.*, 2019). A Figura 33 mostra a cinética de CP e CI. Os resultados mostram que as CP não interferem na remoção do corante, sendo isso atribuído exclusivamente às CI, onde há a presença do LI.

Figura 33- Comparação da cinética de adsorção da cápsula pura e cápsula impregnada.



A Figura 34 mostra o efeito do tempo de contato. A partir de 60 minutos, RB foi totalmente removido atingindo o seu equilíbrio. As cinéticas de adsorção do RB foram ajustadas inicialmente pelos modelos de pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898), e pseudossegunda ordem (HO, 1999), que são expressos pela Equação de taxa de Lagergren e Elovich (FERREIRA *et al.*, 2019). Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich são descritos pelas equações (34), (35) e (36) respectivamente.

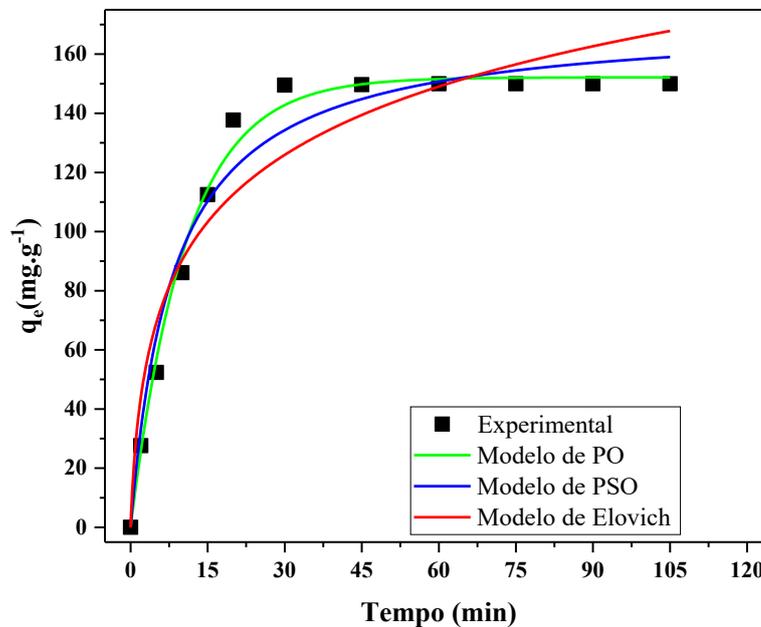
$$\frac{d(qt)}{d(t)} = k_1 (q_e - qt) \quad (34)$$

$$\frac{d(qt)}{d(t)} = k_2 (q_e - qt)^2 \quad (35)$$

$$\frac{d(qt)}{d(t)} = \alpha e^{-\beta qt} \quad (36)$$

Onde: q_e é capacidade de adsorção (mg/g); t é tempo (min) e k_1 é constante de taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}). Para aplicar o modelo, o valor de k_1 pode ser determinado por meio do gráfico de $\ln(q_e - qt)$ versus t , com a forma linear da equação. k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g/mg.min. α : taxa de adsorção inicial (mg/g. min; β : constante de desorção (mg/g); qt : quantidade de poluente adsorvido por quantidade de adsorvente (mg/g) utilizada no tempo t (min).

Figura 34- Cinética de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich.



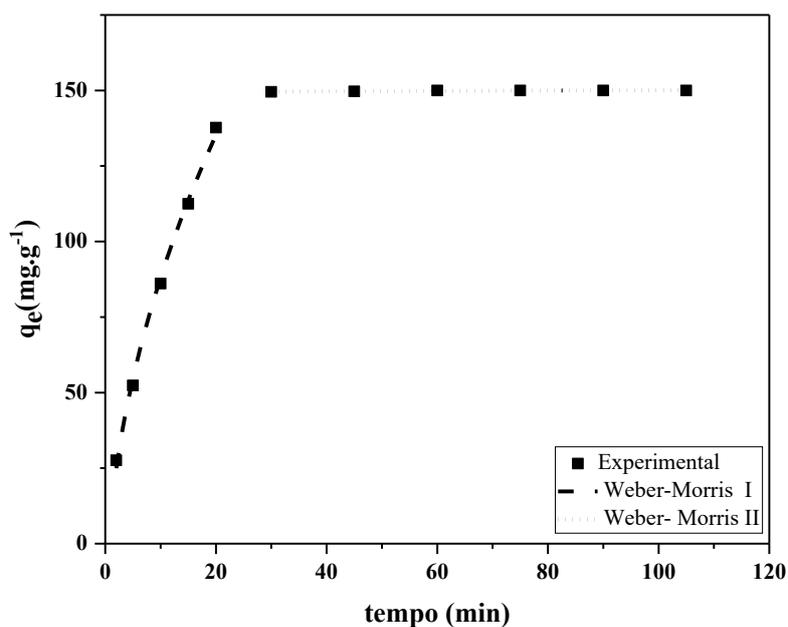
Os parâmetros cinéticos (q_e , k_1 , k_2 , α , β) e coeficientes de regressão linear (R^2) estão apresentados na Tabela 8. Os modelos de PO, PSO e Elovich apresentaram coeficientes de regressão linear acima de 0.9. As constantes α e β do modelo de Elovich, são atribuídos à taxa de adsorção inicial e representação da extensão da cobertura da superfície. Corroborando com outros estudos analisados Xue, Hou e Zhu, (2009); Jaafari *et al.* (2020); Karimi-Maleh *et al.* (2021a), o modelo que melhor descreveu o mecanismo de adsorção foi o PO, em que o coeficientes de correlação foi $>0,99$ e o valor q_e calculado melhor se aproximou dos valores da taxa de adsorção experimental, indicando que a reação de adsorção tendência para a fisissorção.

Tabela 8- Parâmetros cinéticos dos modelos de Pseudoprimeira ordem (PO), Pseudossegunda ordem (PSO), Elovich e Weber-morris.

Isoterma	Parâmetro	Black	Erro
PO	q_e (mg/g)	152,13	0,01
	k_1 (L/mg)	0,09	0,00
	R^2	0,9937	-
PSO	q_e (mg/g)	171,65	0,04
	k_2 :	6,9846	0,00
	R^2	0,97224	-
Elovich	α	45,15826	0,00
	β	0,02	0,21
	R^2	0,9254	-
Weber-Morris	K_{d1}	36,0408	1,12
	C_1	-26,00	3,62
	R^2	0,9970	-
	K_{d2}	0,0991	0,02
	C_2	149,076	0,02
	R^2	0,77963	-

Outro modelo cinético considerado foi o de difusão intrapartícula de Weber-Morris (Figura 35).

Figura 35- Modelo de intrapartícula de Weber-Morris.



Esse modelo assume que o mecanismo de adsorção está relacionado a difusão das moléculas do adsorvato nos poros internos das partículas do adsorvente (BAYSAL *et al.*, 2018; DOĞAN *et al.*, 2004). O modelo é descrito pela Equação 37.

$$q_t = k_d * t^{0.5} + C \quad (37)$$

Onde q_t : quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg/g) em um tempo t (min); k_d : coeficiente de difusão intrapartícula (mg/g min^{-0.5}); C: uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg/g). O valor de k_d pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0.5}$.

A adsorção de RB nas CI apresenta dois estágios. O primeiro estágio se caracteriza por uma linha de gradiente íngreme que está relacionada com a rápida entrada das moléculas do corante na superfície externa das cápsulas. A segunda etapa corresponde ao estágio de equilíbrio final, no qual a difusão dos poros diminui devido à baixa concentração de adsorvato presente na solução e da diminuição do volume dos poros.

Como mostrado na Tabela 8, a taxa de adsorção (k_d) no primeiro estágio é maior que no segundo, além de C_1 ser menor que C_2 , indicando que as taxas de remoção no primeiro estágio são maiores quando observadas as taxas no segundo estágio, quanto maior o valor de interceptação observado (C) maior é o efeito da camada limite (KANNAN e SUNDARAM, 2001; DOĞAN *et al.*, 2004).

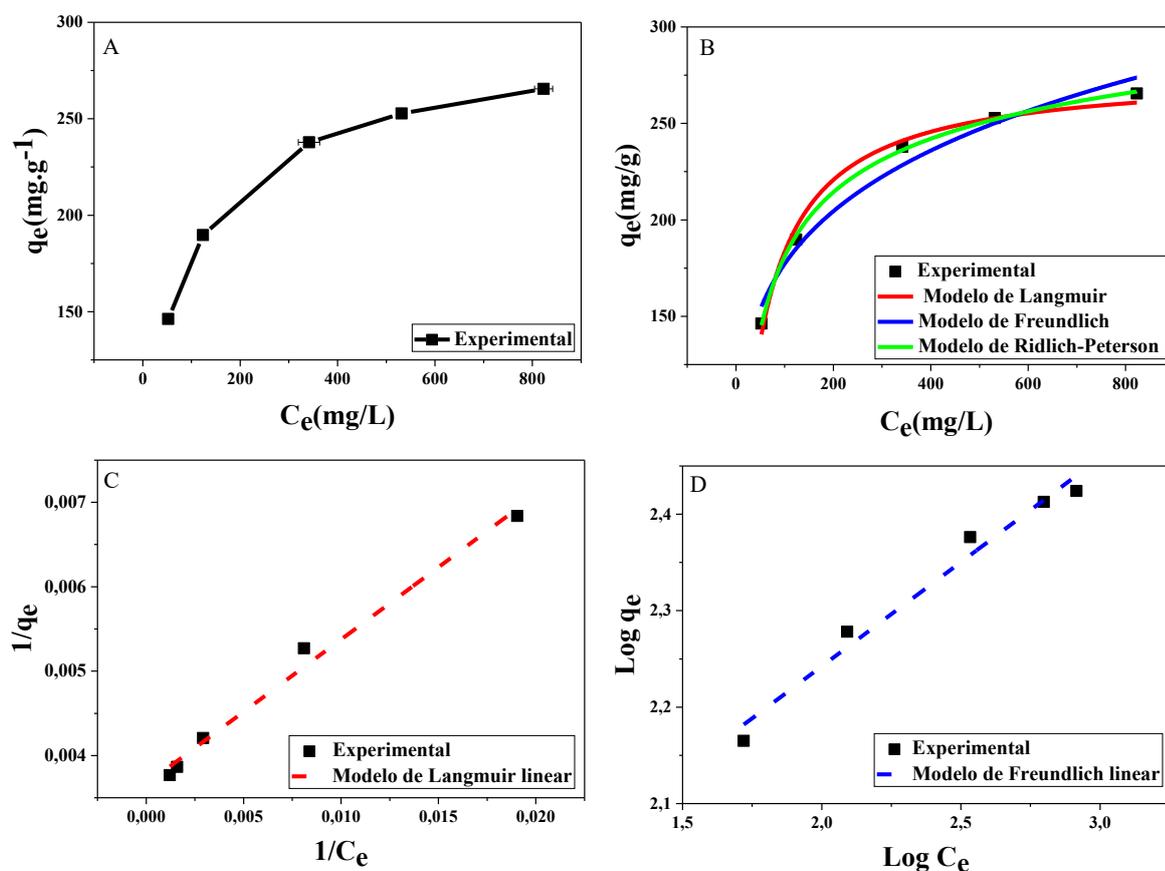
Os resultados obtidos demonstram que o processo de remoção do corante em vias macroscópicas pode ser interpretado com os mecanismos do processo de adsorção. Entretanto, na forma microscopia ocorrem os mecanismos do processo de extração líquido-líquido com duas fases, onde a fase orgânica é representada pelo líquido iônico e a fase aquosa é representada pela solução do corante. Portanto, o LI impregnado na cápsula de polissulfona é o grande responsável por contribuir efetivamente na remoção do corante na água.

4.4.3.8 Efeito da concentração inicial do corante

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a concentração do adsorvato na fase líquida na solução e o adsorvente na sua fase sólida (TRAN *et al.*, 2017). Dentre os diversos modelos abordados, nesse estudo investigamos os de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson (R-P). Esses modelos preveem a capacidade máxima de adsorção do material e descrevem o comportamento dos dados experimentais. A equação empírica de R-P reúne características dos

modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando β tende a 1, e assumindo a forma do segundo em sistemas sob concentrações elevadas, quando β tende a zero (WU *et al.*, 2010). Os dados da adsorção foram analisados utilizando os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e R-P e também os modelos lineares de Langmuir e Freundlich a fim de comparações. A Figura 36 mostra o gráfico de RB adsorvido no equilíbrio q_e (mg/g) versus a concentração de equilíbrio de RB C_e (mg/L).

Figura 36- Isotermas de adsorção: A) Isoterma; B) Modelo de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson não linear; C) Modelo de linear de Langmuir e D) Modelo linear de Freundlich.



O modelo não linear de Langmuir mostrou uma capacidade de adsorção de aproximadamente 277 mg/g e coeficiente de correlação (R^2) 0,98929. Akhtar *et al.* (2006) relatam que as características intrínsecas da isoterma de Langmuir são demonstradas com um parâmetro essencial R_L , que é uma constante sem dimensão, considerada como um parâmetro de separação ou equilíbrio, de acordo com a Equação 38.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (38)$$

Com base no valor R_L , a natureza da adsorção pode ser irreversível ($R_L = 0$), desejável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou indesejável ($R_L > 1$). Nesse estudo a adsorção de RB em CI foi favorável, pois R_L se encontra no intervalo entre 0 e 1,0, corroborando com Alizadeh *et al.* (2020). Os parâmetros dos modelos estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9- Parâmetros dos modelos Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

RB	Isotermas não linear						
	Parâmetros de Langmuir				Parâmetros de Freundlich		
	$q_{max}(mg/g)$	$K_L(L/mg)$	R_L	R^2	$1/n$	$K_F[(mg/g)(L/g)^{-1/n}]$	R^2
	276,94	0,019	0,51	0,98929	0,21	68,51	0,97298
	Isotermas Linear						
	Parâmetros de Langmuir				Parâmetros de Freundlich		
	$q_{max}(mg/g)$	$K_L(L/mg)$	R_L	R^2	$1/n$	$K_F[(mg/g)(L/g)^{-1/n}]$	R^2
	273,22	0,021	0,48	0,98891	0,21	64,61	0,97604
RB	Isoterma não linear						
	Redlich-Peterson						
	K_R		α_R	β	R^2		
	8,03949		0,05	0,918	0,9990		

A constante K_f no modelo de Freundlich esta relacionada com a capacidade de adsorção e foi de $68,51[(mg/g)(L/g)^{-1/n}]$. A constante n se relaciona com a intensidade do processo de adsorção ou a heterogenidade da superfície. O valor de n para forma não linear foi maior que 1, indicando que as forças entre as espécies adsorvidas são repulsivas por isso a adsorção é benéfica, além de se caracterizar como fisissorção (FAKHRI *et al.*, 2018; ALIZADEH *et al.*, 2020; MACHADO *et al.*, 2021).

Foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich na sua forma linearizada para fins comparativos como mostrado na Tabela 9. A qualidade do modelo dos dados experimentais é dada pela magnitude do coeficiente de correlação para a regressão. Observa-se que ambos os modelos representaram bem os dados experimentais para RB, entretanto, com a avaliação do erro estimado, verifica-se que os modelos não lineares apresentam um menor valor de q_e da função, indicando que a análise de regressão não linear é mais eficiente (HONG *et al.*, 2009). A comparação dos coeficientes de correlação dos modelos de Langmuir e Freundlich aplicados na forma não linear e linear sugere que a sorção de RB é mais bem representada pelo modelo

de Langmuir corroborando com Çiçek *et al.*, (2007) e Mate e Mishra (2020). Esse modelo descreve que o processo de adsorção ocorre na monocamada ou em sítios de adsorção (TIEN, 2019; MACHADO *et al.* 2021) tendo eles, todas as energias iguais e por quimiossorção.. Entretanto, em concordância com Pereira *et al.* (2018) onde nesse estudo a isoterma de Freundlich também apresentou valores significativos na aplicação dos dados experimentais, com $R^2=0,97298$. Considerando o fator de heterogeneidade (n) se encontra na faixa de 2 a 10 representando um processo de adsorção favorável como relatam Leng *et al.* (2015); Maderova *et al.* (2016); Pereira *et al.* (2018).

Em comparação aos três modelos aplicados na forma não linear, foi possível identificar que o melhor modelo que se ajustou aos dados experimentais foi o de R-P, apresentando um R^2 de 0,9990, corroborando com Machado *et al.* (2021) que utilizou as cápsulas impregnadas com o mesmo LI, entretanto na adsorção de compostos fenólicos.

Outros estudos envolvendo a adsorção de corantes reativos são apresentados na Tabela 10. Autores relatam valores da capacidade máxima de adsorção (q_{max}) do modelo de Langmuir variando de 618,7 a 2,29 mg/g. Em comparação a esse estudo, os nanocompósitos de Tripolifosfato/TiO₂ e óxido de grafeno apresentaram uma alta capacidade de adsorção para remoção do corante reativo laranja 16 e para o corante reativo *black*, respectivamente, entretanto, os demais adsorventes relatados apresentaram valores de q_{max} inferiores a CI.

Tabela 10- Comparação da capacidade de adsorção (valores dos parâmetros de isoterma de Langmuir) para corantes reativos.

Adsorventes	Tipo de corante	Capacidade de adsorção (mg/g)	K ₁ (L/mg)	Referências
Tripolyphosphate/TiO ₂ nanocompsite	<i>Reactive orange 16</i>	618,7	0,104	ABDULHAMEED; MOHAMMAD; JAWAD, 2019
Óxido de grafeno de camada N (nGO)	<i>Reactive black 5</i>	335,86	0,006	FRAGA <i>et al.</i> , 2020
CI	<i>Reactive black</i>	276,94	0,019	Esse estudo
Esferas de quitosana	<i>Reactive red 120</i>	129,9	2,20	MUBARAK; JAWAD; NAWAWI, 2017
Farelo de trigo	<i>Reactive blue 19</i>	117,7	0,39	IÇEK <i>et al.</i> , 2007
	<i>Reactive red 195</i>	119,1	0,06	
	<i>Reactive yellow</i>	196,1	0,092	

Nanopartículas magnéticas de quitosana	<i>Reactive red 141</i>	88,61	0,171	JAAFARI <i>et al.</i> , 2020
	<i>Reactive yellow 14</i>	96,07	0,224	
Carbono de base biológica (ZnCl ₂ -BBC)	<i>Reactive orange</i>	90,04	0,05	DOS REIS <i>et al.</i> , 2021
	<i>Reactive black</i>	59,00	0,02	
<i>Jatropha curcas</i> plasma não térmico (JP)	<i>Reactive red 120</i>	85,35	0,01	PROLA <i>et al.</i> , 2013
Polietilenoimina (PEI-STL)	<i>Reactive black 5</i>	71,94	0,06	WONG <i>et al.</i> , 2019
Resíduos lignocelulósicos	<i>Reactive blue 19</i>	60,6	2,87	Değermenci <i>et al.</i> , 2019b
	<i>Reactive red 218</i>	51,6	3,17	
Bentonita revestida com hidróxido de magnésio	<i>Reactive blue 2</i>	46,78	1,47	CHINOUNE <i>et al.</i> , 2016
	<i>Reactive blue 19</i>	66,90	0,20	
<i>Jatropha curcas</i> natural	<i>Reactive red 120</i>	43,51	0,03	PROLA <i>et al.</i> , 2013
Biocarvão de casca de arroz	<i>Reactive blue 19</i>	38,46	0,027	CHEN <i>et al.</i> , 2019
Composto de quitosana/zeólita	<i>Reactive red 120</i>	19,6	3,57	DEHGHANI; DEHGHAN; NAJAFPOOR, 2017
	<i>Reactive red 196</i>	39,02	3,05	
Humina imobilizada em sílica	<i>Reactive orange 16</i>	19,45	0,24	(ESUS <i>et al.</i> , 2011)
	<i>Reactive red 120</i>	2,29	0,04	
Zeólitos modificados (cinzas de ciclone)	<i>Reactive orange 16</i>	12,6	0,08	FUNGARO; I. BORRELY; E.M. CARVALHO, 2013

4.4.3.9 Estudos termodinâmicos

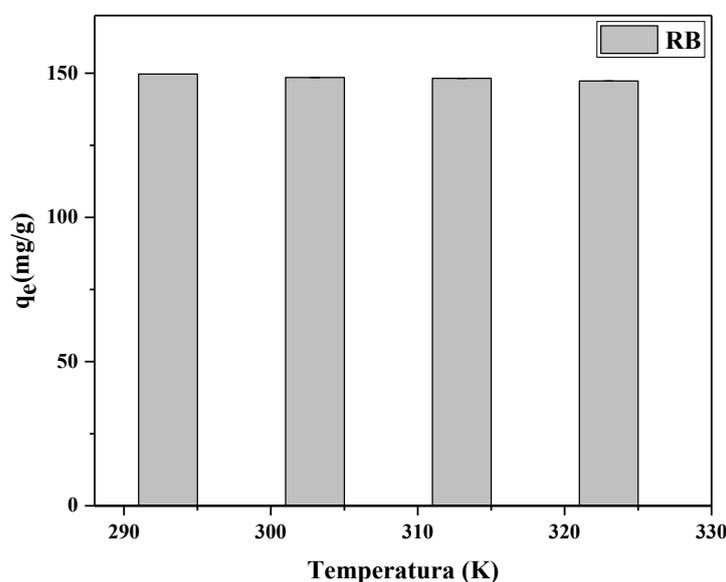
O efeito da temperatura na taxa de adsorção foi investigado em 293, 303,313 e 323 K. Não foram encontradas diferenças significativas entre as médias de adsorção nessa faixa de variação de temperatura, como observado na Figura 37.

Entretanto, o estudo termodinâmico (Tabela 11) mostrou valores de $\Delta H^\circ < 0$, indicando que quanto maior a temperatura, menor a quantidade de carga nas capsulas, resultando num processo exotérmico. Além disso, quando os valores de ΔH° forem inferiores a 80 kJ/mol a adsorção é de natureza física (HUANG, GAO e ZHANG, 2007).

Tabela 11-Parâmetros termodinâmicos.

Corante	ΔH° /(kJ/mol)	ΔS° /(J/mol·K ⁻¹)	ΔG° /(kJ/mol)			
			293 K	303 K	313 K	323 K
RB	-24,14	-31,93	-23,01	-22,97	-22,93	-22,90

Os valores de ΔG° negativos indicam que, termodinamicamente, há uma redução na energia livre de Gibbs, confirmando que o processo de adsorção e as interações entre as cápsulas com as moléculas dos corantes ocorrem de forma favorável e espontânea, corroborando com os resultados obtidos com Machado *et al.* (2021), onde utilizou as mesmas cápsulas imobilizadas com LI, no entanto para adsorção de compostos fenólicos. A variação de entropia está relacionada às variações de ordem-desordem de um sistema, quanto mais randômico for o sistema, maior a sua entropia. O valor negativo de ΔS° sugere uma redução da randomicidade na interface sólido-solução durante a adsorção, corroborando com Lyu *et al.*(2019), que adsorveu corantes em quitosana reticulada funcionalizada com LI à base de persulfato de amônio.

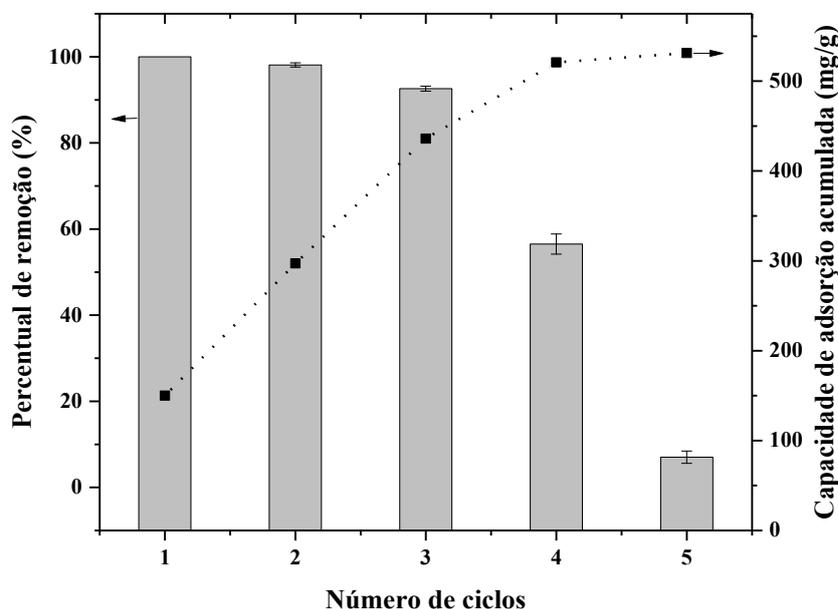
Figura 37- Efeito da temperatura (pH: 8,0; dose de adsorvente: 0,01 g, concentração 50 mg/L e tempo de contato de 60 minutos).

4.4.3.10 Extrações sequenciais

Com o objetivo de identificar o carregamento acumulado, foi realizado um estudo de extrações sequenciais utilizando as CI e os resultados foram representados em função da capacidade de adsorção e do percentual de remoção, como mostra a Figura 38. No primeiro

ciclo observa-se que houve remoção total de RB, e q_e de 150 mg/g. Até o quarto ciclo o percentual de remoção foi $> 50\%$, só a partir do quinto ciclo que esse percentual foi abaixo desse valor. A diminuição na eficiência de remoção e consequentemente da capacidade de adsorção, pode ser devido a alguns fatores como as mudanças morfológicas das CI após diversos usos e a saturação dos sítios de ligação. Com isso, ao final de cinco ciclos a capacidade de adsorção acumulada foi maior, quando observada a do primeiro ciclo. Esses resultados configuram a base da adsorção em série, quando se utiliza mais de uma etapa ao invés de apenas uma.

Figura 38- Reuso do adsorvente (pH:8,0; Dosagem de adsorvente: 0,01 g, concentração inicial do corante 50 mg/L, tempo de contato 60 minutos e temperatura 25 °C).

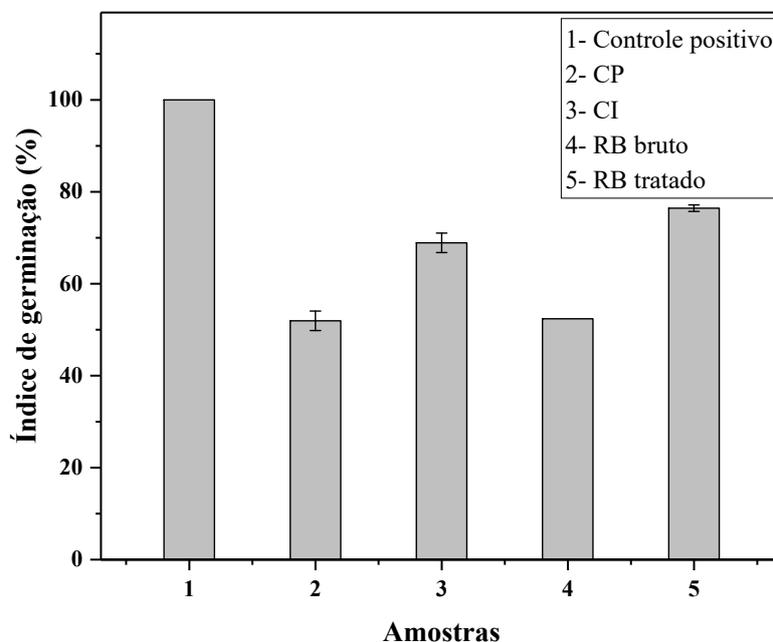


4.4.3.11 Toxicidade com *Lactuca sativa*

Os testes de fitotoxicidade utilizando plantas vasculares são promissores para detectar os efeitos biológicos dos agentes tóxicos nos efluentes, além disso, a espécie *L. sativa* apresenta sementes altamente sensíveis, que auxiliam nesse processo (WALSH *et al.*, 1991; GUARI *et al.*, 2015). Na Figura 39 o índice de germinação (GI) é mostrado para as amostras do corante bruto (50mg/L) e após a adsorção, para as CP e CI. Os resultados mostram que para todas as amostras estudadas, os valores de GI se encontraram no intervalo acima de 50% e abaixo de 80%, podendo estar relacionados com a inibição do crescimento das sementes, como propõe Young *et al.* (2012b). Todas as amostras analisadas sofreram inibição considerada leve, de acordo com a classificação proposta por Cesaro, Belgiorno e Guida (2015) onde valores de GI entre 0 e 40%

a inibição é considerada grave; para valores no entre 40% e 80%, inibição leves e entre 80% e 120% a inibição é considerada não significativa.

Figura 39- Índice de germinação de *L. sativa*.



Também são mostrados os resultados em termos da Germinação relativa (RG) e índice de crescimento relativo (RGI), como mostrado na Tabela 12. Em relação a RG a única amostra que apresentou índice moderadamente tóxico foi a CP, com valores de RG de 65%, podendo ser atribuído à dimetilformamida, composto utilizado na preparação desse material (MACHADO *et al.*, 2021). O corante RB inicialmente não apresentou fitotoxicidade e após o processo de adsorção, observa-se que RG aumentou de 80% para 95%, indicando que o processo de adsorção com as CI foi eficiente em termos de redução de toxicidade. Para o restante das amostras o efeito tóxico foi considerado nulo, pois apresentaram $RG > 80\%$, indicando que para CI o LI em baixas concentrações pode atuar como hormônio de crescimento, favorecendo o crescimento da planta (PAWŁOWSKA; TELESIŃSKI; BICZAK, 2019).

Os cálculos de RGI indicaram que apenas o RB bruto apresentou valores relativos à inibição do alongamento da raiz e as demais amostras não apresentaram efeitos significativos. Esses resultados foram baseados na classificação proposta por Young *et al.* (2012), em que RGI apresenta inibição da raiz, quando $0 < RGI < 0,8$; não apresenta efeitos significativos, quando $0,8 \leq RGI \leq 1,2$ e apresenta estimulação do alongamento da raiz, quando $RGI > 1,2$.

Tabela 12- Índice de crescimento relativo (RGI) e germinação relativa (RG).

Amostras	RGI	RG (%)
Controle positivo	1,00	100
CP	0,80	65
CI	0,81	85
RB bruto	0,65	80
RB tratado	0,80	95

De forma geral o tratamento proposto apresentou melhoras no índice de germinação de RB, caracterizando o processo de adsorção com as cápsulas impregnadas eficiente para avaliação de fitotoxicidade. Diversos estudos envolvendo a fitotoxicidade de corantes reativos avaliados com *L. sativa* foram desenvolvidos, como os de Oliveira *et al.* (2018) que relatou que o corante reativo azul bruto não apresentava inibição de sementes, entretanto Tavares *et al.* (2020) relatou que os corantes reativos azul e vermelho não apresentaram efeitos tóxicos apenas após o tratamento aplicado por reação de Fenton, podendo ser atribuído a geração de subprodutos característico do processo Fenton. Diferentemente desse estudo, Lumbaque *et al.* (2017) apresentaram um valor de RGI para o corante reativo *black* bruto de 0,8 bruto. Apesar de diversos estudos relatarem a fitotoxicidade dos corantes, há necessidade de investigá-los de forma isolada, para averiguar a toxicidade específica de cada um a fim de garantir o uso desses compostos de forma segura nas indústrias têxteis.

4.4.3.12 Toxicidade com *Daphnia magna*

A toxicidade também foi avaliada com o microcrustáceo *D. magna*. Esse organismo teste é amplamente utilizado para monitoramento de efluentes (DE ALKIMIN *et al.*, 2020). Na legislação brasileira, a Portaria Brasileira 017/2002- do Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina estabelece limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diversas origens, incluindo efluentes têxteis. O limite superior de toxicidade aguda é representado pelo fator de diluição (FD).

Os testes foram aplicados às amostras contendo água destilada com cápsulas puras, cápsulas impregnadas e amostras contendo a solução do corante *black* após o processo adsorativo. Os resultados da Tabela 13 mostraram que para a solução de água com a cápsula pura, não houve a imobilização dos organismos, ou seja, não apresentou efeitos tóxicos.

A toxicidade referente ao corante *black* bruto, foi relatado num estudo anterior, e a concentração que causou efeito em 50% dos organismos expostos após 48 horas apresentou $CE_{50,48}$ de 65,01%, além do fator de diluição igual a 8 (DALARI *et al.*, 2020).

Tabela 13- Toxicidade aguda com *Daphnia magna*.

FD	Concentração (%)	Imobilização média (%)	Média $CE_{50,48h} \pm DP$ (%)	FD
Cápsula pura				
Controle	0	0	$55,03 \pm 5,67$	4
1	100	100		
2	50	36,67		
4	25	0		
8	12,5	0		
Corante <i>Black</i> após adsorção				
Controle	0	0	$55,03 \pm 5,67$	4
1	100	100		
2	50	36,67		
4	25	0		
8	12,5	0		
Cápsula impregnada				
Controle	0	0	$9,16 \pm 0,45$	16
2	50	100		
4	25	100		
8	12,5	90		
16	6,25	0		
32	3,125	0		

Após o processo adsortivo, a solução de corante apresentou $CE_{50,48}$ de 55,03% e à partir da concentração de 25%, não foi observado efeito tóxico nos organismos para o teste de toxicidade aguda, apresentando um FD igual a 4. Esses resultados demonstram que apesar da solução final do corante após a adsorção, ter apresentado um FD menor que o da solução bruta, ainda não se enquadra na Portaria Brasileira 017/2002 que estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes têxteis em que o fator de diluição deve ser igual ou menor que 2; Comparando com estudos anteriores, o LI decanoato de trihexiltetradecilfosfônio na sua forma livre apresentou $CE_{50,48}$ de 7,87% e FD de 32 (DALARI *et al.*, 2021). A toxicidade dos LIs é relativa à sua estrutura química dos cátions e ânions (ERRAZQUIN *et al.*, 2021). Nesse estudo foi verificado que não há toxicidade com a CP, então pode-se concluir que houve escapes do LI impregnado nas CI para a solução, o que justifica um FD mais elevado no valor de 16, apresentando $CE_{50,48}$ de 9,16%. Entretanto, nesse estudo não foi dimensionado a quantidade de

escape de LI, sendo necessário para estudo posteriores, a fim de compreender qual a real concentração de líquido iônico que altera a qualidade da água em termos toxicológicos.

4.4.3.13 Adsorção em fluxo contínuo

Para projetar e otimizar os estudos envolvendo os processos adsorptivos em colunas, é necessário explorar os dados cinéticos em termos de curvas de ruptura (AHMED; HAMEED, 2018). As curvas de ruptura são amplamente utilizadas para explicar as dinâmicas do processo em fluxo contínuo. A Tabela 14 mostra os parâmetros que podem ser determinados quantitativamente a partir dos dados da curva de ruptura aplicados nesse estudo. O tempo de ruptura (t_b) foi determinado quando a concentração de efluente normalizada (C/C_0) atingiu 5% (BENSTOEM *et al.*, 2017). O processo de adsorção em leito fixo se iniciou com a alimentação na coluna com o corante *black* com concentração inicial de 50 mg/L, preenchida com 1g das cápsulas impregnadas com LI, operando em uma vazão de 32 mL/h.

Tabela 14- Parâmetros experimentais do processo de adsorção em leito fixo.

Parâmetros	Valor	Unidade
Diâmetro da coluna (d)	1,0	cm
Altura útil da coluna (H_u)	6,35	cm
Área da seção da coluna (A_s)	0,785	cm ²
Volume da coluna vazia (V_R)	4,99	mL
Volume vazio de líquido (V_L)	2,30	mL
Massa de adsorvente (m_A)	1,00	g
Massa específica do leito (ρ_B)	201,36	mg/mL
Massa específica da partícula (ρ_P)	371,74	mg/mL
Porosidade do leito (ϵ)	0,4609	-
Vazão (Q)	32	mL/h
Concentração de entrada (CE)	50	mg/L
Temperatura de operação	22	°C
pH	8	-
EBCT	9,3563	min
Tempo de residência (tr)	4,3123187	min
Tempo de ruptura (t_b)	2,5	h
Volume de solução tratada no ponto de ruptura (VB)	80	mL
Taxa de uso do adsorvente (UR)	0,1739	g/L
Capacidade máxima de adsorção na coluna, ($q_{max} - c$)	92,85	mg/g

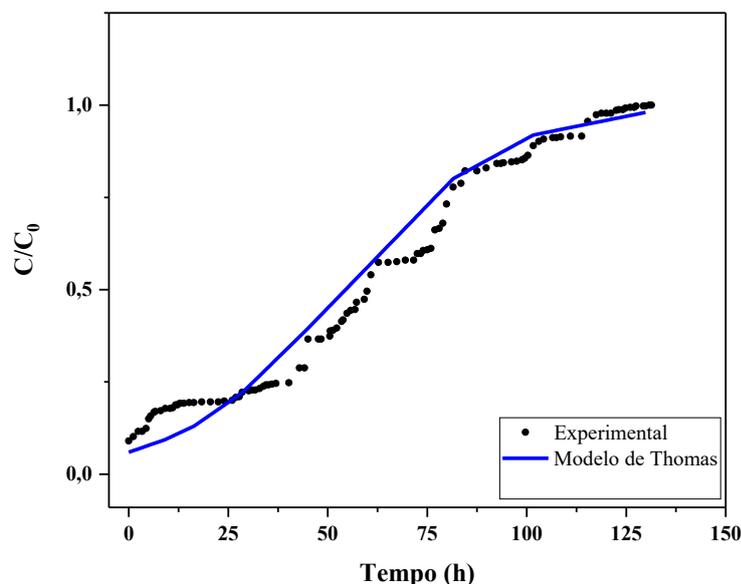
A taxa de uso do adsorvente (U_R), que foi de aproximadamente 0,18 g/L, correspondente a quantidade de adsorvente que foi utilizado para tratar o volume da solução, é de grande

importância prática, pois mostra quanto de adsorvente vai ser gasto para tratar certo volume de efluente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A curva de ruptura pode ser obtida por meio de um gráfico da razão de concentração de saída para entrada (C/C_0) em relação ao tempo (t) como mostra a Figura 40.

O modelo de Thomas é baseado na suposição que o processo adsorptivo é limitado pela transferência de massa na interface, não pelas interações químicas entre adsorvato e adsorvente, e segundo, os dados experimentais devem seguir adsorção monocamada (isoterma de Langmuir) (NIASAR *et al.*, 2019). Os parâmetros obtidos por meio desse modelo não linear foram k_{th} de 0,05091 L/mg.h e coeficiente de correlação R^2 igual a 0,90671, além disso foi possível determinar a capacidade de adsorção (q_{th}) que foi 84,04 mg/g. Quando comparado com os dados experimentais, o q_{max} foi de 92,85 mg/g e ao final do processo adsorptivo cerca de 5,75 L da solução de corante foram tratados. Outros autores relataram diferentes capacidades de adsorção, como Ahmad e Hameed (2010), que relataram um valor de q_{max} de 82,05 mg/g, operando em um fluxo de 10 mL/min, para corantes com concentração inicial de 50 mg/L. Muthukumar *et al.* (2020), relataram uma capacidade de 0,41mg/g operando numa vazão 1ml/min, com concentração inicial de corante 5 mg/L, numa configuração de ensaios de coluna que atingiu a máxima remoção do corante (80,9%).

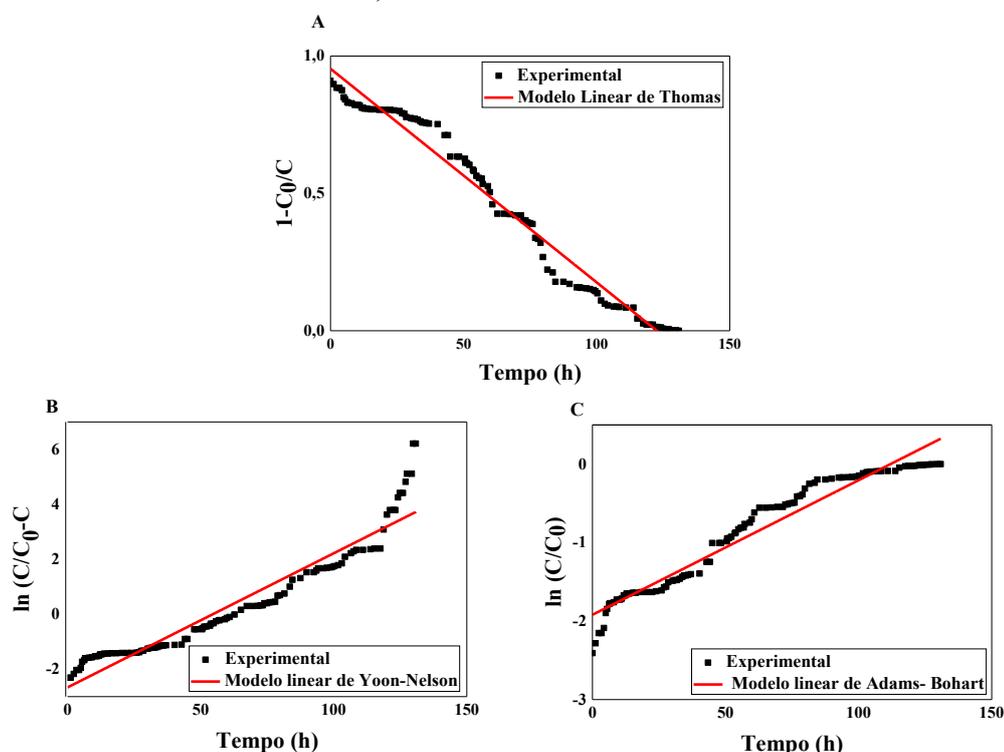
Figura 40- Modelo não linear de Thomas.



Para fins comparativos, foram aplicados os modelos lineares de Thomas, Yoon-Nelson e Adams-Bohart, como mostrado na Figura 41. O modelo Yoon-Nelson é um modelo comumente utilizado para analisar o desempenho inovador da coluna de leito fixo. Este modelo

assume que a taxa de diminuição na probabilidade de adsorção para cada molécula de adsorvato é proporcional à probabilidade de adsorção de adsorvato e à probabilidade de rompimento de adsorvato no adsorvente (GIORDANO *et al.*, 2021). O modelo de Adams- Bohart estabelece uma equação fundamental, que descreve a relação entre C/C_0 em função do tempo (t) em um sistema contínuo. Este modelo assume que esse equilíbrio não é instantâneo e é mais utilizado na descrição inicial da curva de ruptura (CHEN *et al.*, 2012). Os coeficientes determinados e as constantes relativas foram obtidos por análise de regressão linear de acordo com cada gráfico mostrado. A constante cinética de Yoon-Nelson k_{YN} foi igual a $0,048 \text{ min}^{-1}$ e $\tau = 50,5 \text{ min}$. A constante cinética de Adams-Bohart (k_{AB}) foi $0,017 \text{ L/mg.min}$ e N_0 , que representa a concentração de saturação na coluna, foi de $1,918 \text{ mg/L}$.

Figura 41- Modelos lineares de Thomas, Yoon-Nelson e Adams-Bohart.



Os resultados mostram que o parâmetro R^2 foi de 0,97229; 0,90866 e 0,94397, para o modelo de Thomas, Yoon-Nelson e Adams-Bohart, respectivamente. Avaliando o coeficiente de correlação, o modelo que mais representou os dados experimentais foi o de Thomas, adequando-se ao modelo isotérmico de Langmuir. Além disso, os resultados desse estudo mostraram análises preliminares, sendo necessário a investigação aprofundada da variação de parâmetros, como concentração inicial do corante, altura do leito de coluna e vazão.

4.4.4 Conclusão

As cápsulas de polissulfona impregnadas com o LI Decanoato de tetradeciltrihexilfosfônio se mostraram uma alternativa para aplicações em sistemas operando em fluxo batelada e em contínuo. As cápsulas apresentaram imobilização de 50% de LI e a maior capacidade de adsorção foi identificada pelo modelo de Langmuir, podendo ser reutilizada por até 4 ciclos.

A avaliação toxicológica com *L. sativa* mostrou que a cápsula impregnada não apresentou efeitos tóxicos significativos. Entretanto, para organismos aquáticos, como *D. magna*, apresentou efeitos tóxicos, devido aos escapes de LI na solução.

Os resultados indicam que apesar de o estudo se basear nos mecanismos de adsorção, em vias microscópicas ocorre os mecanismos do processo de extração líquido-líquido, onde o líquido iônico é a fase orgânica e a solução do corante a fase aquosa. Além disso, o estudo mostrou potencial para aplicação das cápsulas impregnadas no tratamento de águas residuais.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram, para as condições operacionais testadas na pesquisa, que as duas hipóteses formuladas para este estudo foram confirmadas. Com base nestas hipóteses e nos objetivos, têm-se as seguintes conclusões:

O líquido iônico Decanoato de tetradeciltrihexilfosfônio, quando aplicado na sua forma livre no processo de extração líquido-líquido, foi eficiente para remoção dos corantes reativos *black*, *navy* e *royal*, apresentando percentuais de remoção acima de 95% em pH básico. Não foram observadas mudanças significativas na remoção dos corantes, quando houve a variação da temperatura e a adição de sais. O LI pôde ser aplicado até 6 vezes para o corante *black* e até 5 vezes para o corante *navy* e *royal*, atingindo uma excelente capacidade de extração acumulada, em comparação aos estudos relatados na literatura, indicando uma tendência à aplicação de processos contínuos em colunas de contato.

A imobilização do LI em uma matriz polimérica, resultou na formação de cápsulas de polissulfona impregnadas com 50% da massa de LI. Essas cápsulas, quando aplicadas em sistema de adsorção em fluxo de batelada, foram eficientes na remoção do corante reativo *black*, apresentando uma capacidade de adsorção de 276,94 mg/g, representada pelo modelo de Langmuir. As cápsulas foram reutilizadas por até 4 ciclos apresentando percentuais de remoção acima de 50% e carregamento acumulado de 520,8 mg/g. Na aplicação das cápsulas em um sistema de adsorção de leito fixo, a capacidade de adsorção foi de 92,85 mg/g e ao final do processo adsorptivo cerca de 5,75 L da solução de corante *black* foram tratados, sendo melhor representado pelo modelo de Thomas.

Houve diferença na avaliação toxicológica do LI na sua forma livre e na sua forma imobilizada. Em termos de fator de diluição, a forma imobilizada apresentou um FD menor que a forma livre, entretanto, o LI independente das formas, apresentou efeitos tóxicos para o organismo teste *D. magna*. Contudo, quando testado com *L. sativa* e *T. aestivum*, a presença do LI livre não interferiu na germinação. Além disso, a sua forma imobilizada, quando testada com *L. sativa*, também não apresentou efeitos negativos, podendo os LIs, terem atuados como hormônios que auxiliaram no crescimento das plantas.

Esse estudo mostrou a possibilidade de se utilizar os LIs para remoção de contaminantes em processos contínuos, visando a aplicabilidade em escala real. Entretanto, há necessidade de maiores preocupações nas questões toxicológicas dos LIs. E a sua denominação como sendo “livre de toxicidade” pode não ser correta dependendo do tipo do LI e do tipo de organismo testado.

6 RECOMENDAÇÕES

Tendo em vista os resultados obtidos com a presente pesquisa, se sugere para trabalhos futuros as seguintes recomendações:

- Quantificar a solubilização de LI das cápsulas no efluente;
- Estudar o processo de fluxo contínuo variando parâmetros como concentração de corante, vazão e massa de adsorvente;
- Aplicar o processo em fluxo contínuo para efluentes têxteis reais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULHAMEED, A. S.; MOHAMMAD, A. K. T.; JAWAD, A. H. Application of response surface methodology for enhanced synthesis of chitosan tripolyphosphate/TiO₂ nanocomposite and adsorption of reactive orange 16 dye. **Journal of Cleaner Production**, v. 232, p. 43–56, 2019.

ABID, M. F.; ZABLOUK, M. A.; ABID-ALAMEER, A. M. Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2012.

ABUSSAUD, B. *et al.* Sorption of phenol from waters on activated carbon impregnated with iron oxide, aluminum oxide and titanium oxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 213, p. 351–359, 2016.

ACISLI, O. *et al.* Ultrasound-assisted Fenton process using siderite nanoparticles prepared via planetary ball milling for removal of reactive yellow 81 in aqueous phase. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 35, p. 210–218, 2017.

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 298–303, 2010.

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, n. December 2017, p. 257–266, 2018.

AHMED, M. J.; MOHAMMED, A. H. A. K.; KADHUM, A. A. H. Prediction of breakthrough curves for light hydrocarbons adsorption on 4A molecular sieve zeolite. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 3, p. 752–758, 2010.

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.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 599–613, 2004.

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, n. November 2019, p. 122383, 2020.

ALIZADEH, A. *et al.* Ionic liquid-decorated Fe₃O₄@SiO₂ nanocomposite coated on talc sheets: An efficient adsorbent for methylene blue in aqueous solution. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 121, n. June, p. 108204, 2020.

ALVENTOSA-DELARA, E. *et al.* Ultrafiltration technology with a ceramic membrane for reactive dye removal: Optimization of membrane performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209–210, p. 492–500, 2012.

ANH, N. T. *et al.* Treatment of Wastewater Containing Reactive Dyes by electro-Fenton Method. **Proceedings of 2020 5th International Conference on Green Technology and Sustainable Development, GTSD 2020**, p. 340–343, 2020.

ARAGÃO, E.F. O Fiar e o Tecer: 120 anos da Indústria Têxtil no Ceará/ Elizabeth Fiúza Aragão (coord.). Fortaleza: SINDITÊXTIL/FIEC, 2002.

ARAUJO, H. N.; RODRIGUES, E. C. Verification of the spectrophotometric profile of aqueous solutions of dyes from jeans fabric washing using ultraviolet light and sodium percarbonate. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, p. 2759–2769, 2019.

ARCE, A. *et al.* Liquid-liquid equilibria of limonene + linalool + diethylene glycol system at different temperatures. **Chemical Engineering Journal**, v. 89, n. 1–3, p. 223–227, 2002.

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

ARCON, D. P.; FRANCO, F. C. All-fatty acid hydrophobic deep eutectic solvents towards a simple and efficient microextraction method of toxic industrial dyes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 318, p. 114220, 2020.

ARORA, S. Textile Dyes: It's Impact on Environment and its Treatment. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 05, n. 03, p. 6199, 2014.

ARYANTI, N. *et al.* Separation of reactive dyes using natural surfactant and micellar-enhanced ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science and Research**, v. 7, n. 1, p. 20–28, 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (ABIQUIM). **Corantes e Pigmentos. Disponível em: <<https://www.abiquim.org.br/>>. Acesso em 04 dezembro 2022.**

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E CONFECÇÃO (ABIT). Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira. Brasília. ABIT, p.44, 2017.

ATEFI, F. *et al.* Phosphonium ionic liquids: Design, synthesis and evaluation of biodegradability. **Green Chemistry**, v. 11, n. 10, p. 1595–1604, 2009.

AYATI, A. *et al.* Ionic liquid-modified composites for the adsorptive removal of emerging water contaminants: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 275, p. 71–83, 2019.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, v. 2017, 2017.

BABIĆ, B. M. *et al.* Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. **Carbon**, v. 37, n. 3, p. 477–481, 1999.

BAKSHI, M. S. *et al.* Mixed micelles of cationic gemini with tetraalkyl ammonium and phosphonium surfactants: The head group and hydrophobic tail contributions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 234, n. 1–3, p. 77–84, 2004.

BANAEI, A. *et al.* Synthesis of silica gel modified with 2,2'-(hexane-1,6-diylbis(oxy)) dibenzaldehyde as a new adsorbent for the removal of Reactive Yellow 84 and Reactive Blue 19 dyes from aqueous solutions: Equilibrium and thermodynamic studies. **Powder Technology**, v. 319, p. 60–70, 2017.

BAYSAL, M. *et al.* Preparation of high surface area activated carbon from waste-biomass of sunflower piths: Kinetics and equilibrium studies on the dye removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1702–1713, 2018.

BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; EL HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, n. March, p. 107891, 2020.

BENKLI, Y. E. *et al.* Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. **Water Research**, v. 39, n. 2–3, p. 487–493, 2005. BENSTOEM, F. *et al.* Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater—A meta-analysis of pilot- and large-scale studies. **Chemosphere**, v. 185, p. 105–118, 2017.

BHOSALE, V. K. *et al.* Separation of nitroaromatics from wastewater by using supported ionic liquid membranes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, n. August, p. 100925, 2019.

BIRUK, L. N. *et al.* Toxicity and genotoxicity assessment in sediments from the Matanza-Riachuelo river basin (Argentina) under the influence of heavy metals and organic contaminants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 135, n. August 2016, p. 302–311, 2017.

BÖES, E. S. Estudo Computacional de Líquidos Iônicos do Tipo Imidazólio com Substituintes Insaturados. 2012.

BONAKDARPOUR, B.; VYRIDES, I.; STUCKEY, D. C. Comparison of the performance of one stage and two stage sequential anaerobic-aerobic biological processes for the treatment of reactive-azo-dye-containing synthetic wastewaters. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 65, n. 4, p. 591–599, 2011.

BORGES, G. A. *et al.* A method for dye extraction using an aqueous two-phase system: Effect of co-occurrence of contaminants in textile industry wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 183, p. 196–203, 2016.

BOUAZIZ, F. *et al.* Adsorptive removal of malachite green from aqueous solutions by almond gum: Kinetic study and equilibrium isotherms. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 56–65, 2017.

BRUNAUER., S. The Adsorption of Gases and Vapors. Volume I: Physical Adsorption (Brunauer, Stephen). **Journal of Chemical Education**, v. 21, n. 1, p. 52, 1944.

BULGARIU, L. *et al.* The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 276, p. 728–747, 2019.

CALVETE, T. **Casca de Pinhão- In Natura e Carvão Ativo- Adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

CAO, J. *et al.* Decolorization and detoxification of Direct Blue 2B by indigenous bacterial consortium. **Journal of Environmental Management**, v. 242, n. January, p. 229–237, 2019.

CESARO, A.; BELGIORNO, V.; GUIDA, M. Compost from organic solid waste: Quality assessment and European regulations for its sustainable use. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 94, p. 72–79, 2015.

CHANGE, N. C. The price of fast fashion. **Nature Climate Change**, v. 8, n. 1, p. 1, 2018. CHEN, H. L. *et al.* Preconcentration of aqueous dyes through phase-transfer liquid-phase microextraction with a room-temperature ionic liquid. **Analytica Chimica Acta**, 2012a. CHEN, S. *et al.* Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 114–120, 2012b.

CHEN, S. *et al.* Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 62–74, 2019. CHEN, X. *et al.* Extraction of soluble dyes from aqueous solutions with quaternary ammonium-based ionic liquids. **Separation and Purification Technology**, 2013.

CHINOUNE, K. *et al.* Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 64–75, 2016. CHO, C. W. *et al.* Review of the toxic effects of ionic liquids. **Science of the Total Environment**, v. 786, p. 147309, 2021.

ÇIÇEK, F. *et al.* Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 408–416, 2007.

CLARKE, C. J.; BUI-LE, L.; HALLETT, J. Ion chromatography for monitoring [NTf₂]⁻ anion contaminants in pure and saline water. **Analytical Methods**, 2020.

COSTA, A.; ROCHA, E. Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação. **BNDES Setorial**, p. 159–202, 2009.

CUERVO LUMBAQUE, E. *et al.* Degradation and ecotoxicity of dye Reactive Black 5 after reductive-oxidative process: Environmental Science and Pollution Research. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6126–6134, 2017.

CUSACK, R. W. Cusack-1996.pdf. **Environmental Protection**, v. 94, n. 4, p. 53–63, 1996.

DA COSTA SOARES, I. C. *et al.* Understanding the electrochemical oxidation of dyes on platinum and boron-doped diamond electrode surfaces: experimental and computational study. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 24, n. 11–12, p. 3245–3256, 2020.

DA FONSECA ARAUJO, F. V.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂ UV** *Química Nova*, 2006.

DALARI, B.L.S.K. *et al.* Application of heterogeneous photo-fenton process using chitosan beads for textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, 2020.

DE ALKIMIN, G. D. *et al.* Phytoremediation processes of domestic and textile effluents: evaluation of the efficacy and toxicological effects in *Lemna minor* and *Daphnia magna*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 4, p. 4423–4441, 2020.

DEĞERMENCI, G. D. *et al.* Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 1220–1229, 2019a.

DEĞERMENCI, G. D. *et al.* Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; Characterization, Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 1220–1229, 2019b.

DEGHANI, M. H.; DEGHAN, A.; NAJAFPOOR, A. Removing Reactive Red 120 and 196 using chitosan/zeolite composite from aqueous solutions: Kinetics, isotherms, and

process optimization. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 51, p. 185–195, 2017.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Toxicidade de Resíduos Têxteis Tratados por Microrganismos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 1, n. 1, p. 63–66, 2006.

DOĞAN, M. *et al.* Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, n. 1–3, p. 141–148, 2004.

DOMAŃSKA, U. *et al.* Ternary LLE measurements for the separation of hex-1-ene/hexane and cyclohexene/cyclohexane compounds with [DCA]-based ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 462, p. 65–72, 2018.

DÓRIA, A. R. *et al.* Electrochemical oxidation of indanthrene blue dye in a filter-press flow reactor and toxicity analyses with *Raphidocelis subcapitata* and *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 198, n. April, p. 110659, 2020.

DOS REIS, G. S. *et al.* Preparation and application of efficient biobased carbon adsorbents prepared from spruce bark residues for efficient removal of reactive dyes and colors from synthetic effluents. **Coatings**, v. 11, n. 7, 2021.

DUARTE BAUMER, J. *et al.* Toxicity of enzymatically decolorized textile dyes solution by horseradish peroxidase. **Journal of Hazardous Materials**, v. 360, n. August, p. 82–88, 2018.

DURAES, S. Corantes Reativos Para Fibras Celulósicas. 2020.

DURGA, G. *et al.* Ionic liquids: From a solvent for polymeric reactions to the monomers for poly (ionic liquids). **Journal of Molecular Liquids**, v. 335, p. 116540, 2021.

DUTTA, S. *et al.* Kinetic study of adsorption and photo-decolorization of Reactive Red 198 on TiO₂ surface. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 674–679, 2009.

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Ionic liquids: Green solvents for the future. **ACS Symposium Series**, v. 819, n. 7, p. 10–25, 2002.

EL-ASHTOUKHY, E. S. Z.; FOUAD, Y. O. Liquid-liquid extraction of methylene blue dye from aqueous solutions using sodium dodecylbenzenesulfonate as an extractant. **Alexandria Engineering Journal**, v. 54, n. 1, p. 77–81, 2015.

ERRAZQUIN, D. *et al.* Ecotoxicity interspecies study of ionic liquids based on phosphonium and ammonium cations. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 46, p. 65374–65384, 2021.

FACCHIN, I.; PASQUINI, C. Extração líquido-líquido em sistemas de fluxo. **Quimica Nova**, v. 21, n. 1, p. 60–68, 1998.

FAKHRI, Y. *et al.* Efficient nitrate adsorption from water by aluminum powder. kinetic, equilibrium and influence of anion competition studies. **Environment Protection Engineering**, v. 44, n. 3, p. 19–31, 2018.

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

FAN, J. *et al.* Extraction of azo dyes from aqueous solutions with room temperature ionic liquids. **Separation Science and Technology**, v. 46, n. 7, p. 1172–1177, 2011.

FANG, L. *et al.* Dual ionic liquid-immobilized silicas for multi-phase extraction of aristolochic acid from plants and herbal medicines. **Journal of Chromatography A**, v. 1592, p. 31–37, 2019.

FARAJI, M. Determination of some red dyes in food samples using a hydrophobic deep eutectic solvent-based vortex assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1591, p. 15–23, 2019.

FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J. A. *et al.* Taguchi design-based enhancement of heavy metals bioremoval by agroindustrial waste biomass from artichoke. **Science of the Total Environment**, v. 653, p. 55–63, 2019.

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**, 2014.

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 Quimica**, v. 11, n. 6, p. 1752–1766, 2019a.

FERREIRA, T. J. *et al.* Ionic Liquid-Impregnated Metal-Organic Frameworks for CO₂/CH₄ Separation. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 12, p. 7933–7950, 2019b.

FONTANALS, N.; BORRULL, F.; MARCÉ, R. M. Ionic liquids in solid-phase extraction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 41, p. 15–26, 2012.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 54–60, 2009.

FRAGA, T. J. M. *et al.* Comparative approach towards the adsorption of Reactive Black 5 and methylene blue by n-layer graphene oxide and its amino-functionalized derivative. **Adsorption**, v. 26, n. 2, p. 283–301, 2020.

FRASER, K. J.; MACFARLANE, D. R. Phosphonium-based ionic liquids: An overview. **Australian Journal of Chemistry**, v. 62, n. 4, p. 309–321, 2009.

FREIRE, M. G. *et al.* Aqueous biphasic systems: A boost brought about by using ionic liquids. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 14, p. 4966–4995, 2012.

FUNGARO, D.; I. BORRELY, S.; E.M. CARVALHO, T. Surfactant Modified Zeolite from Cyclone Ash as Adsorbent for Removal of Reactive Orange 16 from Aqueous Solution. **American Journal of Environmental Protection**, v. 1, n. 1, p. 1–9, 2013.

FUKAYA, Y.; HIROYUKI OHNO, H. Hydrophobic and polar ionic liquids. *Physysical Chemistry Chemical Physics*, 15, p. 4066-4072, 2013

FUKS. L; HERDZIK-KONIECKO.I. Metal-selective sorbents. **Solid-Phase Extraction**, p. 185–213, 2020.

GALINDO, C.; KALT, A. Galindo1999. v. 42, 1999.

GAO, S. *et al.* Determination of phenylurea and triazine herbicides in milk by microwave assisted ionic liquid microextraction high-performance liquid chromatography. **Talanta**, v. 82, n. 4, p. 1371–1377, 2010. GARCIA, J. C. *et al.* Evolutive follow-up of the photocatalytic degradation of real textile effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ systems and their toxic effects on *Lactuca sativa* seedlings. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 9, p. 1589–1597, 2009.

GHANDI, K. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 04, n. 01, p. 44–53, 2014.

GHAREHBAGHI, M.; SHEMIRANI, F. A Novel Method for Dye Removal: Ionic Liquid-Based Dispersive Liquid-Liquid Extraction (IL-DLLE). **Clean - Soil, Air, Water**, 2012.

GHOLAMI, Z. *et al.* Vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on hydrophobic deep eutectic solvent for the simultaneous identification of eight synthetic dyes in jellies and drinks using HPLC-PDA. **Microchemical Journal**, v. 170, n. May, p. 106671, 2021.

GIANNAKOUDAKIS, D. A. *et al.* Multi-parametric adsorption effects of the reactive dye removal with commercial activated carbons. **Journal of Molecular Liquids**, v. 213, p. 381–389, 2016.

GIORDANO, E. D. V. *et al.* A New Alternative and Efficient Low-Cost Process for the Removal of Reactive Dyes in Textile Wastewater by Using Soybean Hull as Adsorbent. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 5, 2021.

GOMES, G.; MACHADO, D. D. P. N.; ALEGRE, J. Indústria Têxtil De Santa Catarina E Sua Capacidade Inovadora: Estudo Sob a Perspectiva Da Eficiência, Eficácia, Custos E Melhoria De Processos. **Review of Administration and Innovation - RAI**, v. 11, n. 2, p. 273, 2014.

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

GORE, M. M. *et al.* Degradation of reactive orange 4 dye using hydrodynamic cavitation based hybrid techniques. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 3, p. 1075–1082, 2014.

GUARATINI, C. C. I.; VALNICE, M.; ZANONI, B. **CORANTES TÊXTEIS**. [s.l: s.n.].

GUARI, E. B. *et al.* Azo Dye Acid Blue 29: Biosorption and Phytotoxicity Test. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 11, 2015.

GUERFI, A. *et al.* Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 3, p. 845–852, 2010.

HABILA, M. A. *et al.* Phosphonium-based ionic liquid modified activated carbon from mixed recyclable waste for mercury(II) uptake. **Molecules**, v. 24, n. 3, p. 1–11, 2019.

HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 819–825, 2007.

HAN, D.; ROW, K. H. Recent applications of ionic liquids in separation technology. **Molecules**, v. 15, n. 4, p. 2405–2426, 2010.

HAN, X.; ARMSTRONG, D. W. Ionic liquids in separations. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 11, p. 1079–1086, 2007.

HASSAN, A. A. *et al.* Removal of methylene blue and rose bengal dyes from aqueous solutions using 1-naphthylammonium tetrachloroferrate (III). **Journal of Molecular Liquids**, v. 322, p. 114966, 2021.

HASSAN, M. M.; CARR, C. M. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. **Chemosphere**, v. 209, p. 201–219, 2018.

HE, Z. *et al.* Modeling color fading ozonation of reactive-dyed cotton using the Extreme Learning Machine, Support Vector Regression and Random Forest. **Textile Research Journal**, v. 90, n. 7–8, p. 896–908, 2020.

HERRMANN, S. *et al.* Removal of Multiple Contaminants from Water by Polyoxometalate Supported Ionic Liquid Phases (POM-SILPs). **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 6, p. 1667–1670, 2017.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.

HOLBREY, J. D.; ROGERS, R. D. **Green Chemistry and Ionic Liquids : Synergies and Ironies Green Chemistry Approach - Process Management**. [s.l: s.n.].

HONG, S. *et al.* Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 630–633, 2009.

HOROBIN, R. W.; STOCKERT, J. C.; ZHANG, H. Reactive dyes for living cells: Applications, artefacts, and some comparisons with textile dyeing. **Coloration Technology**, n. July, p. 1–13, 2021.

HUANG, X.; GAO, N. YUN; ZHANG, Q. LI. Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption onto oxidized granula activated carbon. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 11, p. 1287–1292, 2007.

HUNG, Y.-T. *et al.* **Advanced Physicochemical Treatment Processes**. [s.l: s.n.].

HUSSEIN, F. H. Chemical Properties of Treated Textile Dyeing Wastewater. v. 25, n. 16, p. 9393–9400, 2013.

HUSSEIN, M. S.; AHMED, M. J. Fixed bed and batch adsorption of benzene and toluene from aromatic hydrocarbons on 5A molecular sieve zeolite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 181, p. 512–517, 2016.

IEMI – Instituto de Estudos de Marketing Industrial. Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira, 2002. Disponível em: < www.textilia.net > Acesso em 20 dezembro 2021.

ISOSAARI, P.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Science of the Total Environment 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, 2019a.

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, 2019b.

IVANKOVIĆ, T.; HRENOVIĆ, J. Surfactants in the environment. **Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju**, v. 61, n. 1, p. 95–110, 2010.

JAAFARI, J. *et al.* Effective adsorptive removal of reactive dyes by magnetic chitosan nanoparticles: Kinetic, isothermal studies and response surface methodology. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 344–355, 2020.

JESUS, A. M. D. *et al.* Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes. **Desalination**, v. 274, n. 1–3, p. 13–21, 2011.

JIANG, M. *et al.* Effective dye purification using tight ceramic ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 566, n. September, p. 151–160, 2018.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - A comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 51, n. 1, p. 25–40, 2001.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 04, n. 01, p. 22–26, 2012.

KARIM, M. E.; DHAR, K.; HOSSAIN, M. T. Decolorization of Textile Reactive Dyes by Bacterial Monoculture and Consortium Screened from Textile Dyeing Effluent. **Journal of Genetic Engineering and Biotechnology**, v. 16, n. 2, p. 375–380, 2018.

KARIMI-MALEH, H. *et al.* Novel 1-butyl-3-methylimidazolium bromide impregnated chitosan hydrogel beads nanostructure as an efficient nanobio-adsorbent for cationic dye removal: Kinetic study. **Environmental Research**, v. 195, p. 110809, 1 abr. 2021.

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

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

KERMANIORYANI, M. *et al.* Using tunability of ionic liquids to remove methylene blue from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 2327–2332, 2016.

KHAZALPOUR, S. *et al.* **Applications of phosphonium-based ionic liquids in chemical processes**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2020. v. 17

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

KISHOR, R. *et al.* Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105012, 2021.

KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

KURBUS, T.; SLOKAR, Y. M.; LE MARECHAL, A. M. The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: Part II. **Dyes and Pigments**, v. 54, n. 1, p. 67–78, 2002.

KYZAS, G. Z. *et al.* Treatment of real effluents from dyeing reactor: Experimental and modeling approach by adsorption onto chitosan. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 577–585, 2011.

LAGERGREN, S. K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Sven. Vetenskapsakad**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LAMHAMDI, M. *et al.* Lead phytotoxicity on wheat (*Triticum aestivum* L.) seed germination and seedlings growth. **Comptes Rendus - Biologies**, v. 334, n. 2, p. 118–126, 2011.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016.

LEI, Z. *et al.* Introduction: Ionic Liquids. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 6633–6635, 2017.

LEMUS, J. *et al.* Fixed-bed adsorption of ionic liquids onto activated carbon from aqueous phase. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5347–5351, 2017.

LENG, L. *et al.* Bio-char derived from sewage sludge by liquefaction: Characterization and application for dye adsorption. **Applied Surface Science**, v. 346, p. 223–231, 2015.

LEUDJO TAKA, A. *et al.* Chitosan nanocomposites for water treatment by fixed-bed continuous flow column adsorption: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, n. October 2020, p. 117398, 2021.

LI, C. *et al.* Study on the extraction of dyes into a room-temperature ionic liquid and their mechanisms. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 2007.

LI, M.; HE, Z.; XU, J. A comparative study of ozonation on aqueous reactive dyes and reactive-dyed cotton. **Coloration Technology**, v. 137, n. 4, p. 376–388, 2021.

LIN, J. *et al.* Usage of Hydrophobic Ionic Liquid [BMIM][PF₆] for Recovery of Acid Dye from Wastewater and Sequential Application in Tussah Silk Dyeing. **Clean - Soil, Air, Water**, 2014.

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

LIU, J. *et al.* Adsorption of bromophenol blue from aqueous samples by novel supported ionic liquids. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. 2, p. 230–238, 2014.

LOBO-RECIO, M. Á. *et al.* Study of the removal of residual aluminum through the biopolymers carboxymethylcellulose, chitin, and chitosan. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 7–9, p. 1735–1743, 2013.

LYU, H. *et al.* International Journal of Biological Macromolecules Functionalized cross-linked chitosan with ionic liquid and highly efficient removal of azo dyes from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 1023–1029, 2019.

MA, J.; HONG, X. Application of ionic liquids in organic pollutants control. **Journal of Environmental Management**, v. 99, p. 104–109, 2012.

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

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. November 2020, p. 112670, 2021.

MADEROVA, Z. *et al.* Removal of dyes by adsorption on magnetically modified activated sludge. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 7, p. 1653–1664, 2016.

MAHAJAN, S. *et al.* Evaluation and mechanism of cationic / anionic dyes extraction from water by ionic liquids. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, n. 6, p. 697–707, 2019.

MAHMOUDI, E. *et al.* Enhancement of polysulfone membrane with integrated ZnO nanoparticles for the clarification of sweetwater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 3, p. 561–570, 2018.

MALAS, R. *et al.* Impregnation of polyethylene membranes with 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquid for enhanced removal of Cd²⁺, Ni²⁺, and Zn²⁺ from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 318, p. 113981, 2020.

MALIK, D. S.; JAIN, C. K.; YADAV, A. K. Heavy Metal Removal by Fixed-Bed Column – A Review. **ChemBioEng Reviews**, v. 5, n. 3, p. 173–179, 2018.

MALLAKPOUR, S.; RAFIEE, Z. **Ionic Liquids as Environmentally Friendly Solvents in Macromolecules Chemistry and Technology, Part I.** [s.l: s.n.]. v. 19

MANI, S.; BHARAGAVA, R. N.; CHOWDHARY, P. Emerging and eco-friendly approaches for waste management. **Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management**, p. 1–435, 2018.

MARSH, K. N.; BOXALL, J. A.; LICHTENTHALER, R. Room temperature ionic liquids and their mixtures - A review. **Fluid Phase Equilibria**, v. 219, n. 1, p. 93–98, 2004.

MATE, C. J.; MISHRA, S. Synthesis of borax cross-linked Jhingan gum hydrogel for remediation of Remazol Brilliant Blue R (RBBR) dye from water: Adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic and biodegradation studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 151, p. 677–690, 2020.

MATON, C.; DE VOS, N.; STEVENS, C. V. Ionic liquid thermal stabilities: Decomposition mechanisms and analysis tools. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 13, p. 5963–5977, 2013.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; DAVE, P. **Scilab Code for Unit Operations of Chemical Engineering Created by Book Details**. [s.l: s.n.].

MIYATAKE, K. *et al.* **Superacidified reaction of sulfides and esters for the direct synthesis of sulfonium derivatives**. [s.l: s.n.].

MOHANAD EL-HARBAWI, Y. S. B. Y.; HOSSAIN, M. I. Toxicity Assessment of Phosphonium Based Ionic Liquids Towards Female Guppy Fish. **Asian journal of chemistry**, v. 30, n. 18, p. 2424–2430, 2018.

MOMEN, M. A.; DIETZ, M. L. High-capacity extraction chromatographic materials based on polysulfone microcapsules for the separation and preconcentration of lanthanides from aqueous solution. **Talanta**, v. 197, n. September 2018, p. 612–621, 2019.

MOMEN, M. A.; DIETZ, M. L. Extraction chromatographic materials based on polysulfone microcapsules for the sorption of strontium from aqueous solution. **Reactive and Functional Polymers**, v. 160, n. November 2020, p. 104829, 2021.

MONIR, T. *et al.* A novel ionic liquid-impregnated chitosan application for separation and purification of fission ⁹⁹Mo from alkaline solution. **Radiochimica Acta**, v. 108, n. 8, p. 649–659, 2020.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. In: LEWINSKY, A. A. (Ed.). **Hazardous materials and wastewater: treatment removal and analysis**. Chapter 2. New York: Nova Science Publishers, 2007. p. 51–78.

MORAES, C. M. Estudo da difusão de corantes reativos em tecido de algodão. p. 105, 2010.

MORAIS, D. *et al.* Artigo Produção , Caracterização e Utilização de Membranas de Poliestireno Sulfonado e Polissulfona como Catalisadores na Reação de Esterificação do Ácido Oleico Produção , Caracterização e Utilização de Membranas de Poliestireno Sulfonado e Polissulfona . v. 10, n. 1, 2018.

MOUNI, L. *et al.* Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 153, n. November 2017, p. 38–45, 2018.

MOUSSAVI, G.; MAHMOUDI, M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 806–812, 2009.

MUBARAK, N. S. A.; JAWAD, A. H.; NAWAWI, W. I. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Reactive Red 120 dye adsorption by chitosan beads from aqueous solution. **Energy, Ecology and Environment**, v. 2, n. 1, p. 85–93, 2017.

MUSTAFA, M. M. *et al.* *Panus tigrinus* as a potential biomass source for Reactive Blue decolorization: Isotherm and kinetic study. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 26, p. 7–11, 2017.

MUTHUKUMARAN, C. *et al.* Adsorptive Removal of Recalcitrant Auramine-O Dye by Sodium Dodecyl Sulfate Functionalized Magnetite Nanoparticles: Isotherm, Kinetics, and Fixed-Bed Column Studies. **International Journal of Nanoscience**, v. 19, n. 1, p. 1–13, 2020.

MUTHURAMAN, G.; PALANIVELU, K. Selective extraction and separation of textile anionic dyes from aqueous solution by tetrabutyl ammonium bromide. **Dyes and Pigments**, v. 64, n. 3, p. 251–257, 2005.

MUTHURAMAN, G.; TENG, T. T.; TAN, S. H. Liquid-liquid extraction of Cibacron Red FN-R by TBAB as an extractant. **Desalination**, v. 284, p. 135–141, 2012.

NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l: s.n.].

NASIRPOUR, N.; MOHAMMADPOURFARD, M.; ZEINALI HERIS, S. Ionic liquids: Promising compounds for sustainable chemical processes and applications. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 160, n. Lc, p. 264–300, 2020.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 65, p. 201–222, 2018. 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.

NOZU, L. L. *et al.* Avaliação do tratamento físico-químico e biológico dos resíduos de corantes produzidos em laboratório de microbiologia. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 32, n. 1, p. 7–13, 2010.

NÚÑEZ, J. *et al.* Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, n. March, p. 705–711, 2019.

OLIVEIRA, G. A. R. DE *et al.* A test battery for assessing the ecotoxic effects of textile dyes. **Chemico-Biological Interactions**, v. 291, n. June, p. 171–179, 2018.

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

OZCAN, S.; TOR, A.; AYDIN, M. E. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by polysulfone microcapsules containing Cyanex 923 as extraction reagent. **Desalination**, v. 259, n. 1–3, p. 179–186, 2010.

PAGGA, U.; BROWN, D. The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. **Chemosphere**, v. 15, n. 4, p. 479–491, 1986.

PALÁCIO, S. M. *et al.* Estudo Da Toxicidade De Efluente Têxtil Tratado Por Foto-Fenton Artificial Utilizando As Espécies Lactuca Sativa E Artemia Salina. **Engenvista**, v. 14, n. 2, p. 127–134, 2012.

PANDIT, P.; BASU, S. Removal of organic dyes from water by liquid-liquid extraction using reverse micelles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 245, n. 1, p. 208–214, 2002.

PATEL, H. Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, n. 0123456789, 2021.

PAWŁOWSKA, B.; TELESIŃSKI, A.; BICZAK, R. Phytotoxicity of ionic liquids. **Chemosphere**, v. 237, p. 124436, 2019.

PAZ, A. *et al.* Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. **Chemosphere**, v. 181, p. 168–177, 2017.

PEI, Y. *et al.* Factors affecting ionic liquids based removal of anionic dyes from water. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 14, p. 5090–5095, 2007.

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

PEREIRA, I. C. *et al.* Thermal and thermal-acid treated sewage sludge for the removal of dye reactive Red 120: Characteristics, kinetics, isotherms, thermodynamics and response surface methodology design. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7233–7246, 2018.

PHAM, T. P. T.; CHO, C.-W.; YUN, Y.-S. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. **Water Research**, 2009.

PROLA, L. D. T. *et al.* Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. **Industrial Crops and Products**, v. 46, p. 328–340, 2013.

PUERARI, R. *et al.* Ecotoxicology and Environmental Safety Acute and chronic toxicity of amine-functionalized SiO₂ nanostructures toward *Daphnia magna*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 212, p. 111979, 2021.

RAFATI, L. *et al.* Fixed bed adsorption column studies and models for removal of ibuprofen from aqueous solution by strong adsorbent Nano-clay composite. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 17, n. 2, p. 753–765, 2019.

RAMOS, M. D. N. *et al.* A critical analysis of the alternative treatments applied to effluents from Brazilian textile industries. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, n. August, 2021.

RAMSAY, J. A.; NGUYEN, T. Decoloration of textile dyes by *Trametes versicolor* and its effect on dye toxicity. **Biotechnology Letters**, v. 24, n. 21, p. 1757–1761, 2002.

RANJBARI, S. *et al.* Novel Aliquat-336 impregnated chitosan beads for the adsorptive removal of anionic azo dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, p. 989–998, 2019.

RIZZO, C. *et al.* Self-Sustaining Supramolecular Ionic Liquid Gels for Dye Adsorption. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 9, p. 12453–12462, 2018.

ROBINSON, T. *et al.* Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247–255, 2001.

ROGINSKY, S.; ZELDOVICH, Y. B. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. **Acta Phys. Chem**, v. 1, n. 554, p. 2019, 1934.

RYKOWSKA, I.; ZIEMBLIŃSKA, J.; NOWAK, I. Modern approaches in dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) based on ionic liquids: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p. 319–339, 2018.

SAADATKHAH, N. *et al.* Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 1, p. 34–43, 2020.

SALEM, V. Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.

SANTOS, D. H. S. *et al.* Electrochemical degradation and toxicity evaluation of reactive dyes mixture and real textile effluent over DSA® electrodes. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 153, n. February, p. 107940, 2020.

SARVESTANI, M. R. J.; DOROUDI, Z. Removal of reactive *black 5* from waste waters by adsorption: A comprehensive review. **Journal of Water and Environmental Nanotechnology**, v. 5, n. 2, p. 180–190, 2020.

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. August, p. 475–482, 2018.

SCHUNK, A.; MAURER, G. Aqueous Solutions of (An Inorganic Salt and Citric Acid) at 298 . 15 K. p. 944–949, 2004.

SEBRAE/SC. Santa Catarina em Números: Têxtil e Confecção/SEBRAE/SC. – Florianópolis: SEBRAE/SC, 2010

SEMIÃO, M. A. *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering Residual diatomaceous earth as a potential and cost e ff ective biosorbent of the azo textile dye Reactive Blue 160. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 103617, 2020.

SERBANESCU, O. S.; VOICU, S. I.; THAKUR, V. K. Polysulfone functionalized membranes: Properties and challenges. **Materials Today Chemistry**, v. 17, p. 100302, 2020.

SETSHEDI, K. Z. *et al.* High-performance towards Cr(VI) removal using multi-active sites of polypyrrole-graphene oxide nanocomposites: Batch and column studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 921–931, 2015.

SHAMSI, S. A.; DANIELSON, N. D. Utility of ionic liquids in analytical separations. **Journal of Separation Science**, v. 30, n. 11, p. 1729–1750, 2007.

SHEIKHIAN, L.; AKHOND, M.; ABSALAN, G. Partitioning of reactive red-120, 4-(2-pyridylazo)-resorcinol, and methyl orange in ionic liquid-based aqueous biphasic systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 137–142, 2014.

SHORE, J. Colorants and Auxiliaries. **Society of Dyers and Colourists, Bradford, England**, v. 1, p. 356–443, 2002.

SINGH, S. K. Solubility of lignin and chitin in ionic liquids and their biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 265–277, 2019.

SINGH, S. K.; SAVOY, A. W. Ionic liquids synthesis and applications : An overview. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, p. 112038, 2020a.

SINGH, S. K.; SAVOY, A. W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, p. 112038, 2020b.

SINTEX - Sindicato das Indústrias de Fiação, Tecelagem e do Vestuário de Blumenau. Dados Têxteis da Região de Blumenau – SC. Disponível em: www.sintex.org.br. 10.02, 2015

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. March, p. 117069, 2020.

SLAMA, H. BEN *et al.* **Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods** *Applied Sciences (Switzerland)*, 2021.

SMIGLAK, M. *et al.* Combustible ionic liquids by design: Is laboratory safety another ionic liquid myth? **Chemical Communications**, n. 24, p. 2554–2556, 2006.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução a termodinâmica da engenharia química 5ed.** [s.l: s.n.].

SRIKHAO, N. Acute toxicity test under optimal conditions of two commercial reactive dyes using the Fenton-like process : Assessment of process factors by Box – Behnken design. 2021.

SRINIVASAN, P. *et al.* Adsorption isotherm and kinetic study of Direct Orange 102 dyes on TNJ activated carbon. **Materials Today: Proceedings**, v. 34, p. 389–394, 2018.

SUN, J.; FORSYTH, M.; MACFARLANE, D. R. Room-Temperature Molten Salts Based on the Quaternary Ammonium Ion. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 44, p. 8858–8864, 1998.

SUN, S. *et al.* Determination of sudan dyes in red wine and fruit juice using ionic liquid-based liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography. **Journal of Separation Science**, v. 34, n. 14, p. 1730–1737, 2011.

SWAMINATHAN, K. *et al.* Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system. **Chemosphere**, v. 50, n. 5, p. 619–625, 2003.

TALBI, Z. *et al.* CATIONIC DYE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING IONIC LIQUID AND NONIONIC SURFACTANT-IONIC LIQUID SYSTEMS: A COMPARATIVE STUDY BASED UPON EXPERIMENTAL DESIGN. **Chemical Engineering Communications**, 2014.

TAN, K. B. *et al.* Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 229–242, 2015.

TANG, A. Y. L.; LO, C. K. Y.; KAN, C. WAI. Textile dyes and human health: a systematic and citation network analysis review. **Coloration Technology**, v. 134, n. 4, p. 245–257, 2018.

TANG, Y. Q.; WENG, N. Salting-out assisted liquid-liquid extraction for bioanalysis. **Bioanalysis**, v. 5, n. 12, p. 1583–1598, 2013.

TAVARES, M. G. R. *et al.* Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solution by Fenton Reaction: Kinetic Study and Phytotoxicity Tests. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 2, 2020. TEXBRASIL. Disponível em: : <<http://www.texbrasil.com>. Acesso em: 20 de dezembro 2020.

THASNEEMA, K. K. *et al.* Removal of toxic heavy metals, phenolic compounds and textile dyes from industrial waste water using phosphonium based ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, p. 114645, nov. 2020.

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **J. Am. Chem. Soc.**, v. II, n. 2, p. 1664–1666, 1944.

TIEN, C. Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications. **Introduction to Adsorption**, p. i–ii, 2019.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIAK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 137222, 2020.

TRAN, H. N. *et al.* Insight into the adsorption mechanism of cationic dye onto biosorbents derived from agricultural wastes. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, n. 9, p. 1020–1036, 2017.

VACCHI, F. I. *et al.* Quantifying the contribution of dyes to the mutagenicity of waters under the influence of textile activities. **Science of the Total Environment**, v. 601–602, p. 230–236, 2017.

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

VASCONCELOS, V. M., SOUZA, F. D. L., GUARALDO, T. T., MIGLIORINI, F. L., BALDAN, M. R., FERREIRA, N. G., & LANZA, M. R. D. V. Oxidação eletroquímica dos corantes reativos *black 5* e azul 19 utilizando um eletrodo de diamante dopado com Boro não comercial. **Química Nova**, v.39, n 9, p.1051-1058, 2016.

VASQUES, A. R. *et al.* Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 245–252, 2011.

VÁZQUEZ-ORTEGA, F.; LAGUNES, I.; TRIGOS, Á. Cosmetic dyes as potential photosensitizers of singlet oxygen generation. **Dyes and Pigments**, v. 176, n. October 2019, 2020.

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

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, 2012.

VIJAYARAGHAVAN, R. *et al.* Extraction and recovery of azo dyes into an ionic liquid. **Talanta**, 2006.

WALSH, G. E. *et al.* Toxicity tests of effluents with marsh plants in water and sediment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 517–525, 1991. WANG, L. *et al.* Application of an immobilized ionic liquid for the passive sampling of perfluorinated substances in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1515, p. 45–53, 2017.

WANG, L. Y.; GUO, Q. J.; LEE, M. S. Recent advances in metal extraction improvement: Mixture systems consisting of ionic liquid and molecular extractant. **Separation and Purification Technology**, v. 210, n. June 2018, p. 292–303, 2019.

WANG, S.; LI, H. Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. **Dyes and Pigments**, 2007.

WASSERSCHIED, P.; KEIM, W. Profile: m. n. December, 2000.

WEI, C. *et al.* Sorption kinetics, isotherms and mechanisms of PFOS on soils with different physicochemical properties. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 142, n. April, p. 40–50, 2017.

WELLS, T. P. *et al.* Supplementary information for : Esterification in ionic liquids : the influence of solvent basicity. **The Journal of organic chemistry**, v. 73, n. 14, p. 5585–8, 2008.

WERNER, S.; HAUMANN, M.; WASSERSCHIED, P. Ionic Liquids in Chemical Engineering. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 1, n. 1, p. 203–230, 2010.

WILKES, J. S. Properties of ionic liquid solvents for catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 214, n. 1, p. 11–17, 2004.

WONG, S. *et al.* Adsorption of anionic dyes on spent tea leaves modified with polyethyleneimine (PEI-STL). **Journal of Cleaner Production**, v. 206, p. 394–406, 2019.

WU, F. *et al.* A novel phosphonium ionic liquid electrolyte enabling high-voltage and high-energy positive electrode materials in lithium-metal batteries. **Energy Storage Materials**, v. 42, n. August, p. 826–835, 2021a. WU, F. C. *et al.* A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 21–27, 2010.

WU, H. *et al.* Recovery of cesium ions from seawater using a porous silica-based ionic liquid impregnated adsorbent. **Nuclear Engineering and Technology**, n. xxxx, 2021b.

XIE, W.; WANG, H. Immobilized polymeric sulfonated ionic liquid on core-shell structured Fe₃O₄/SiO₂ composites: A magnetically recyclable catalyst for simultaneous transesterification and esterifications of low-cost oils to biodiesel. **Renewable Energy**, v. 145, p. 1709–1719, 2020.

XU, Z.; CAI, J. G.; PAN, B. C. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. **Journal of Zhejiang University: Science A**, v. 14, n. 3, p. 155–176, 2013. XUE, Y.; HOU, H.; ZHU, S. Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: Isotherm and kinetic study. **Chemical Engineering Journal**, v. 147, n. 2–3, p. 272–279, 2009.

Y.S. HO, G. M. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999.

YAGUB, M. T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YAMJALA, K.; NAINAR, M. S.; RAMISETTI, N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry - A review. **Food Chemistry**, v. 192, p. 813–824, 2016. YANG, X. J.; FANE, A. G.; SOLDENHOFF, K. Comparison of liquid membrane processes for metal separations: Permeability, stability, and selectivity. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 2, p. 392–403, 2003.

YANG, Y.; XU, L. Reusing hydrolyzed reactive dyebath for nylon and wool dyeing. **American Dyestuff Reporter**, v. 85, n. 3, p. 27–34, 1996.

YIN, J. *et al.* Adsorption of phenols by magnetic polysulfone microcapsules containing tributyl phosphate. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2–3, p. 466–474, 2010.

YOUNG, B. J. *et al.* Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, n. 1, p. 182–186, 2012.

YUAN, C. P. *et al.* Factors affecting ionic liquids based removal of anionic dyes from water. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 14, p. 5090–5095, 2007.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Revista Ciência Hoje*, v. 29, n. 174, p. 61-64, 2001

ZHANG, S. *et al.* Continuous dyeing of cationized cotton with reactive dyes. **Coloration Technology**, v. 121, n. 4, p. 183–186, 2005.

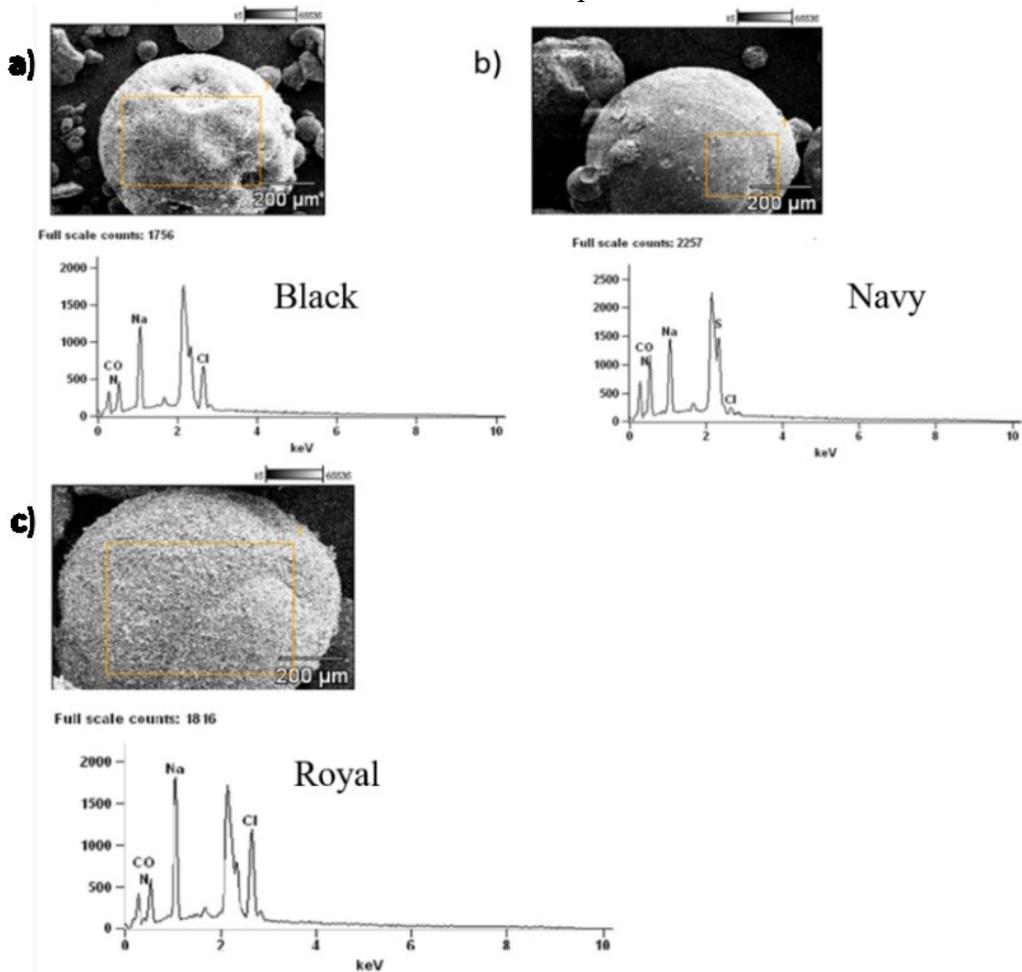
ZHANG, Z. *et al.* Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 41–49, 2013.

8 APÊNDICES

APÊNDICE A- Publicações sobre as capacidades de extração de corantes de LIs de correntes de águas residuais

LI	Corantes	Referências
<i>N</i> -butyl, <i>N</i> -methyl pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide: [P ₁₄][Tf ₂ N]	Acid Blue and Acid Red	Vijayaraghavan <i>et al.</i> (2006)
<i>1</i> -Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: [Bmin][PF ₆]	Acid Yellow RN Weak Acid Brilliant Blue Reactive Black	Li <i>et al.</i> (2007)
[C ₄ C ₁ im][PF ₆], [C ₆ C ₁ im][PF ₆], [C ₆ C ₁ im][BF ₄], and [C ₈ C ₁ im][PF ₆]	Methyl Orange, Eosin Yellow and Orange G	Pei <i>et al.</i> (2007)
<i>1</i> -hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide: ([C ₆ C ₁ im][NTf ₂])	Congo Red	Gharehbaghi e Shemirani (2012)
<i>1</i> -butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: [C ₄ C ₁ im][PF ₆]	Methylene Blue, Neutral Red, and Methyl Red	Chen <i>et al.</i> , (2012)
<i>1</i> -Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: [Bmin][PF ₆]	Weak Acid Blue 6B	Lin <i>et al.</i> , (2014)
<i>1</i> -ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (triflate): [C ₂ C ₁ im][CF ₃ SO ₃]; <i>1</i> -butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (triflate): [C ₄ C ₁ im][CF ₃ SO ₃]; <i>1</i> -butyl-3-methylimidazolium tosylate: [C ₄ C ₁ im][TOS]; <i>1</i> -butyl-3-methylimidazolium dicyanamide: [C ₄ C ₁ im][N(CN) ₂]; tetrabutylphosphonium bromide: [P ₄₄₄₄ Br]; tributylmethylphosphonium methylsulphate: [P ₄₄₄₁][CH ₃ SO ₄]; tri(isobutyl)methylphosphonium tosylate: [Pi ₍₄₄₄₎₁][TOS] and tetrabutylphosphonium chloride: [P ₄₄₄₄ Cl]	Chloranilic acid Indigo Blue Sudan III	Ferreira <i>et al.</i> , (2014)
<i>1</i> -butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [C ₄ mim] PF ₆	Methylene Blue	Talbi <i>et al.</i> , (2014)
ILs based on bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion [NTf ₂] and a commercial ionic liquids as <i>1</i> -butyl-3-methyl imidazolium [C ₄ C ₁ im], <i>1</i> -hexyl-3-methylimidazolium [C ₆ C ₁ im] and <i>1</i> -octyl-3-methylimidazolium [C ₈ C ₁ im]	Methylene Blue	Kermanioryani <i>et al.</i> , (2016)
Hyperbranched polymeric IL with imidazolium backbones	Congo Red, Methyl Orange, Acid Fuchsin, Thymol Blue, Methyl Violet	Song <i>et al.</i> (2016)

APÊNDICE B- Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) dos corantes mostrou a presença de oxigênio, sódio e cloro nos corantes. O pico mais alto próximo a 2,0 keV representa o ouro, resultante do material utilizado para a análise



APÊNDICE C- Estudos do uso da imobilização de diferentes LIs em matrizes sólidas

	Matriz sólida	Poluente	Referências
<i>N-Methylimidazole</i> <i>N-(3-aminopropyl)</i> <i>imidazole</i> <i>N-dodecylimidazole</i>	Sílica gel	Substâncias perfluoroalquil (PFASs)	Wang <i>et al.</i> , 2017
<i>Polyoxometalate-IL</i>	Sílica	Múltiplos Contaminantes da Água	Herrmann <i>et al.</i> , 2017
<i>Imidazolium based IL</i>	Sílica	Ácido aristolóquico	Fang <i>et al.</i> , 2019
<i>Imidazolium based IL</i>	Estruturas Metal-Orgânicas	Separação CO ₂ /CH ₄	Ferreira <i>et al.</i> , 2019
<i>Aliquat 336 based IL</i>	Polímeros hidrofóbicos (PTFE e PVDF)	Nitroaromáticos	Bhosale <i>et al.</i> , 2019
<i>Aliquat-336 as an IL</i>	Esferas de quitosana	Corantes azo	Ranjbari <i>et al.</i> , 2019
<i>Hydrophilic [BMIM][DCA] IL</i>	Membrana de polietileno (PE)	Íons metálicos (Cd ²⁺ , Ni ²⁺ and Zn ²⁺)	Malas <i>et al.</i> , 2020
<i>1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolium hydrogen sulfate</i>	Compostos de Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ estruturados em núcleo-casca	transesterificação e esterificação de óleos de baixo custo para biodiesel.	Xie; Wang, 2020
<i>Tricaprylmethylammonium chloride</i>	Quitosana	Fissão 99Mo de solução alcalina	Monir <i>et al.</i> , 2020
<i>Imidazolium based IL</i>	Sílica	Íons de césio da água do mar	Wu <i>et al.</i> , 2021
<i>1-butyl-3-methylimidazolium bromide</i>	Esferas de hidrogel de quitosana	Corante catiônico	Karimi-Maleh <i>et al.</i> , 2021
<i>Phosphonium-based IL</i>	Polissulfona	Compostos fenólicos	Machado <i>et al.</i> , 2021