



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

Amanda Dalalibera

DEGRADAÇÃO DE BROMETO DE 1-BUTILPIRIDÍNIO POR UV/H₂O₂

Florianópolis

2022

Amanda Dalalibera

DEGRADAÇÃO DE BROMETO DE 1-BUTILPIRIDÍNIO POR UV/H₂O₂

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Profa. Maria Eliza Nagel Hassemer, Dra.

Coorientador: Prof. Everton Skoronski, Dr.

Florianópolis

2022

Ficha de identificação da obra

Dalalibera, Amanda
Degradação de Brometo de 1-Butilpiridínio por UV/H2O2 /
Amanda Dalalibera ; orientador, Maria Eliza Nagel
Hassemer, coorientador, Everton Skoronski, 2022.
66 p.

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

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. I. Nagel Hassemer, Maria Eliza
. II. Skoronski, Everton . III. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Ambiental. IV. Título.

Amanda Dalalibera

Degradação de Brometo de 1-Butilpiridínio por UV/H₂O₂

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

Prof.(a) Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Indianara Fernanda Barcaroli Dr.(a)
Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof.(a) Maurício Luiz Sens, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

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

Prof. (a) Alexandra Finotti
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof.(a) Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.(a)
Orientador (a)

Florianópolis, 2022

Este trabalho é dedicado ao meu primo Gabriel Azevedo da
Silva, por sua luta e vitória contra o câncer.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pela vida e por me guiar rumo aos meus sonhos protegendo meus passos. Ao meu anjo da guarda, Dona Laura Berté, por permanecer ao meu lado espiritualmente quando eu mais precisei de conforto e força, eu sei que ela está cuidando de mim e dos que amamos.

Aos meus pais, Sidney e Lilian por me amarem incondicionalmente e sempre acreditarem em mim, depositando confiança e impulsionando meus voos mais ambiciosos. Eu devo tudo que tenho a vocês. Ao meu irmão Arthur, por ser a alegria da casa, a companhia para nossos pais enquanto estou ausente, você é bondade, carinho e afeto.

Ao meu amor, Vinicius, por ser meu companheiro, meu amigo, meu confidente e minha inspiração como pessoa e como profissional. Obrigada por sempre acreditar em mim, em nós e na história que estamos construindo juntos. Sou mais feliz e completa ao teu lado.

A minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Maria Eliza Nagel Hassemer, pela oportunidade de trabalharmos juntas, por sempre ser suporte em momentos de angústia com palavras de afeito e carinho. Ao meu coorientador Prof. Dr. Everton Skoronski por aceitar esse desafio e pela sua saúde, o senhor foi exemplo de garra e perseverança no último ano.

Aos colegas do PPGEA, por compartilharem comigo as incertezas da pandemia e das aulas online. Em especial, as amigas Beatriz, Dayane e Ana Clara por me acolherem e me oferecerem ajuda nos momentos que precisei. A bolsista de IC, Giulia, pelo apoio na etapa de laboratório.

As amigas de longa data, Pâmela, por ser minha inspiração na carreira acadêmica e Sheila, por ser a “amiga da tatuagem” que sei que posso contar em todos os momentos. Aos amigos que Crossfit Floripa Continente me presenteou, vocês deixam o meu dia mais leve e divertido.

A técnica do LIMA, Aline, por sempre compartilhar comigo sua experiência e conhecimento.

A Universidade Federal de Santa Catarina, por me proporcionar ingressar em um curso de pós-graduação. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), por me conceder uma bolsa de auxílio financeiro.

A todos que fizeram parte direta ou indiretamente deste trabalho, muito obrigada!

A vida vale a pena quando você torce para ela não acabar

Prof. Dr. Clóvis de Barros Filho

RESUMO

Os Líquidos Iônicos são utilizados como solventes, reagentes, catalizadores surfactantes e lubrificantes em indústrias diversas, como da madeira, farmacêutica, eletroquímica, química e biotecnológica. Suas aplicações são crescentes e numerosas principalmente por apresentarem baixa pressão de vapor, boa estabilidade térmica, alta viscosidade, bem como capacidade de dissolução e miscibilidade em água e em outros solventes orgânicos. Contudo, ensaios toxicológicos e estudos de biodegradabilidade apontam que os efluentes industriais contendo líquidos iônicos são fontes potenciais de poluentes orgânicos persistentes. Dessa forma, a sua disposição final sem um tratamento adequado pode gerar danos ao meio ambiente e efeitos adversos para a saúde. Considerando que esses compostos devem ser removidos ou recuperados completamente dos efluentes antes de serem descartados, os processos oxidativos avançados (POA) são a tecnologia de tratamento mais indicada. Os POAa podem levar a mineralização completa ou à quebra de compostos altamente recalcitrantes em substâncias mais facilmente degradáveis. Neste contexto, o presente projeto tem como objetivo avaliar a remoção do Brometo de 1-butilpiridínio pelo POA UV/H₂O₂. Para tanto, os experimentos de degradação foram realizados em um reator fotoquímico (0,8 L) contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W/m²). Para determinar as melhores condições experimentais, utilizou-se um planejamento fatorial em três níveis para testar diferentes concentrações de H₂O₂ e Cloreto. Estes compostos quando não dosados corretamente podem causar a variação do pH inicial da solução e consequentemente reduzir a eficiência do sistema. Os parâmetros de resposta avaliados foram toxicidade aguda em três níveis tróficos, utilizando os organismos teste *Daphnia magna*, *Lactuca sativa* e *Triticum aestivum L.*, o decaimento de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a degradação do composto Brometo de 1-butilpiridínio. Obteve-se uma remoção superior a 96% do contaminante em 60 min de tratamento com a adição de 140 mg/L de H₂O₂. Também, observou-se uma redução da toxicidade em 80% após o tratamento para os organismos *Lactuca sativa* e *Triticum aestivum L.*. Concluiu-se que o sistema oxidativo é eficiente para a degradação do líquido iônico Brometo de i-butilpiridínio.

Palavras-chave: *Tratamento de efluentes, Processos Oxidativos Avançados, Líquido Iônico, Toxicidade.*

ABSTRACT

Ionic Liquids are used as solvents, reagents, catalysts, surfactants, and lubricants in several industries, such as pharmaceutical, electrochemical, chemical, and biotechnological. The widespread use of Ionic Liquid is growing due to its low vapor pressure, good thermal stability, high viscosity, ability to dissolve, and miscibility in water or other organic solvents. However, toxicological assays and biodegradability studies indicate that the presence of Ionic Liquid in industrial effluents is a potential source of persistent organic pollutants. Therefore, the final disposal without adequate treatment can cause damage to the environment and adverse health effects. Since these compounds must be removed entirely or recovered from the effluents before being discharged, advanced oxidative processes (AOP) are the most appropriate treatment technology. The AOP can lead to the complete mineralization of highly recalcitrant compounds or break them down into more easily degradable substances. In this context, the present project evaluates the removal of 1-butylpyridinium bromide by AOP UV/H₂O₂. The degradation experiments were carried out in a photochemical reactor (0.8 L) containing a mercury vapor lamp (125 W/m²). Different concentrations of H₂O₂ and Chloride were assessed from a three-level factorial design to determine the optimal experimental conditions. When not dosed correctly, these compounds can cause variation in the initial pH of the solution and consequently reduce the system's efficiency. Assays were determined. The response parameters evaluated were acute toxicity at three trophic levels, using the test organisms *Daphnia magna*, *Lactuca sativa*, and *Triticum aestivum L.*, the decay of Dissolved Organic Carbon (DOC) and Chemical Oxygen Demand (COD), and the degradation of the compound Bromide of 1-butylpyridinium. The proposed treatment removed > 96% off contaminant during 60 min of treatment with a concentration of 140 mg/L of H₂O₂. Furthermore, the treatment allows a reduction of 90% in toxicity for *Lactuca sativa* and *Triticum aestivum L.* assay. It could be concluded that the oxidative system is efficient for degrading the ionic liquid 1-butylpyridinium bromide.

Keywords: *Effluent treatment, Advanced Oxidative Processes, Ionic Liquid, Toxicity.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diferentes cátions e ânions usados na síntese de Líquidos Iônicos	20
Figura 2: Linhagem dos líquidos iônicos.	21
Figura 3: Áreas de aplicações dos Líquidos Iônicos.	22
Figura 4: Estrutura química do Brometo de 1-butilpiridínio.....	23
Figura 5: Exemplos de organismos biológicos utilizados em testes toxicológicos.	25
Figura 6: Fluxograma representativo da pesquisa.	31
Figura 7: Ensaio de toxicidade com <i>Lactuca sativa</i>	33
Figura 8: Representação esquemática do reator fotoquímico de bancada.....	35
Figura 9: Resultado do ensaio toxicológico de imobilização média da <i>Daphnia magna</i> . Condições experimentais: pH = 5,89; Duração = 48 h.....	41
Figura 10: Resultado do ensaio toxicológico de germinação absoluta das sementes <i>Lactuca sativa</i> e <i>Triticum aestivum L.</i> Condições experimentais: pH = 5,89; Duração = 120 h.	42
Figura 11: Diagrama de Pareto para os valores absolutos dos efeitos no processo UV/H ₂ O ₂ pela Redução da área espectral do UV (A), Carbono orgânico dissolvido (B), Demanda química de oxigênio (C) e Residual de H ₂ O ₂ (D).	46
Figura 12: Superfícies de resposta com a interação das variáveis pH, C ₀ H ₂ O ₂ e C ₀ NaCl para as respostas de Residual de H ₂ O ₂ (A), Demanda química de oxigênio (B), Carbono orgânico dissolvido (C) e Redução da área espectral do UV (D).....	48
Figura 13: Reator de degradação fotoquímica apoiado sobre agitador magnético, e ao lado do dispositivo de refrigeração.....	49
Figura 14: Redução da área espectral do UV em função do tempo de reação. Condições experimentais: Tempo = 60 min; Abs = 280 nm; C ₀ [EtPy]Br = 50,0 mg/; pH = 3; C ₀ NaCl = 100 mg/L; C ₀ H ₂ O ₂ = 140 mg/L.	50
Figura 15: Redução do COD em relação ao tempo de reação. Condições experimentais: Tempo = 60 min; C ₀ [EtPy]Br = 50,0 mg/; pH = 3; C ₀ NaCl = 100mg/L; C ₀ H ₂ O ₂ = 140mg/L.....	52
Figura 16: Redução da DQO em função do tempo de reação. Condições experimentais: Tempo= 60 min; C ₀ [EtPy]Br = 50,0 mg/; pH = 3; C ₀ NaCl = 100mg/L; C ₀ H ₂ O ₂ = 140mg/L.....	53
Figura 17: Concentração do peróxido de hidrogênio residual em função do tempo de reação. Condições experimentais: Tempo= 60 min; C ₀ [EtPy]Br = 50,0 mg/; pH = 3; C ₀ NaCl = 100mg/L; C ₀ H ₂ O ₂ = 140mg/L.	54

Figura 18: Velocidade da decomposição do H_2O_2 ao longo do tempo de irradiação. Condições experimentais: Tempo= 60 min; $C_0[EtPy]Br = 50,0 \text{ mg/L}$; $pH = 3$; $C_0NaCl = 100\text{mg/L}$; $C_0H_2O_2 = 140\text{mg/L}$ 56

Figura 19: Degradação de $[EtPy]Br$ pela radiação UV e pelo oxidante H_2O_2 . Tempo= 60 min; $C_0[EtPy]Br = 50,0 \text{ mg/L}$; $pH = 3$; $C_0NaCl = 100\text{mg/L}$; $C_0H_2O_2 = 140\text{mg/L}$ 57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características gerais do Brometo de 1-butilpiridínio.....	23
Tabela 2: Estudos toxicológicos de Líquidos Iônicos.	25
Tabela 3: Vantagens e limitações de diversos processos de tratamentos para efluentes industriais.	28
Tabela 4: Sistemas típicos dos Processos Oxidativos Avançados.....	29
Tabela 5: Variáveis independentes e níveis que serão utilizados para o planejamento fatorial.	38
Tabela 6: Matriz do delineamento experimental	38
Tabela 7: Parâmetros e métodos de análise.	39
Tabela 8: Parâmetros da amostra de [EtPy]Br que influenciam no teste toxicológico.	40
Tabela 9: Caracterização da solução aquosa de Brometo de 1-butilpiridínio.	43
Tabela 10: Resultados do PFC 2 ³	44
Tabela 11: Percentual de Germinação das sementes de <i>L. sativa</i> . Condições experimentais: Duração = 120 h; pH = 5,89.	58
Tabela 12: Percentual de inibição de crescimento das sementes de <i>L. sativa</i> . Condições experimentais: Duração = 120 h; pH = 5,89.....	58
Tabela 13: Percentual de Germinação das sementes de <i>Triticum aestivum</i> L. Condições experimentais: Duração = 120 h; pH = 5,89.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- [EtPy]Br – Brometo de 1-butilpiridínio
- CE₅₀ – Concentração Efetiva
- CI₅₀ – Concentração Inibitória
- CI_M – Concentração Inibitória Mínima
- CL₅₀ – Concentração Letal
- C_o – Concentração Inicial
- COVs – Compostos Orgânicos Voláteis
- ENS – Departamento de Engenharia Ambiental
- FD – Fator de Diluição
- GEE – Gases de Efeito Estufa
- H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio
- HCl – Ácido Clorídrico
- LABTOX – Laboratório de Toxicologia Ambiental
- LaRA – Laboratório de Reuso de Águas
- LI – Líquido Iônico
- LIMA – Laboratório Integrado de Meio Ambiente
- NBR – Norma Brasileira
- Na₂SO₃ – Solução de Sulfito de Sódio
- NaCl – Cloreto de Sódio
- NaClO – Hipoclorito de Sódio
- NaOH – Hidróxido de Sódio
- OH – Radical Hidroxila
- pH – Potencial Hidrogeniônico
- POA – Processos Oxidativos Avançados
- PPGEA – Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental
- R-H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio Residual
- UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
- UV – Radiação Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo Geral.....	18
1.1.2	Objetivos Específicos	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	LÍQUIDOS IÔNICOS	20
2.1.1	Líquido iônico a base de piridina	22
2.1.2	Toxicidade dos líquidos iônicos	24
2.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	27
2.2.1	UV/H ₂ O ₂	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	MATERIAIS.....	31
3.1.1	Reagentes	31
3.1.2	Solução de Brometo de 1-butilpiridínio.....	32
3.2	ANÁLISES TOXICOLÓGICAS.....	32
3.2.1	Toxicidade com <i>Daphnia magna</i>.....	32
3.2.2	Toxicidade com <i>Lactuca sativa</i>	33
3.2.3	Toxicidade com <i>Triticum aestivum L.</i>.....	34
3.3	PROCESSO OXIDATIVO UV/H ₂ O ₂	35
3.3.1	Reator fotoquímico	35
3.3.2	Variação do pH	36
3.3.3	Variação do peróxido de hidrogênio (H₂O₂)	36
3.3.4	Influência do Cloreto de Sódio (NaCl).....	36
3.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	37
3.5	CONTROLE ANALÍTICO	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40

4.1	ENSAIOS TOXICOLÓGICOS - PRÉ TRATAMENTO.....	40
4.1.1	Toxicidade com <i>Daphnia magna</i>.....	40
4.1.2	Toxicidade com <i>Lactuca sativa</i> e <i>Triticum aestivum L.</i>	41
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO	43
4.3	PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO	43
4.4	ENSAIOS OXIDATIVOS.....	49
4.4.1	Degradação pelo processo UV/H₂O₂	50
4.4.2	Concentração de Carbono Orgânico Dissolvido.....	51
4.4.3	Redução da Demanda Química de Oxigênio.....	52
4.4.4	Consumo de Peróxido de Hidrogênio	53
4.4.5	Aplicação isolada da radiação UV e do H₂O₂.....	56
4.5	ENSAIOS TOXICOLÓGICOS - APÓS O TRATAMENTO	57
4.5.1	Toxicidade com <i>Lactuca sativa</i>	57
4.5.2	Toxicidade com <i>Triticum aestivum L.</i>.....	59
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	60
	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

O uso de líquidos iônicos (LI) como solventes e/ou catalizadores em processos industriais tem se destacado nos últimos anos devido sua aplicação em áreas multidisciplinares, como a indústria da madeira, farmacêutica, biotecnologia e nanotecnologia (MAGINA *et al.*, 2021). Por serem líquidos em temperaturas inferiores a 100 °C esses compostos possuem uma ampla interação intermolecular, que possibilita seu ajuste para tarefas específicas. Além disso, apresentam como características principais a ausência de volatilidade, não sendo inflamáveis apesar de possuírem condutividade elétrica elevada (CHEN; MU, 2021; MAGINA *et al.*, 2021; NASIRPOUR *et al.*, 2020).

Os LI normalmente são constituídos por um cátion e um ânion, existindo a possibilidade de múltiplas combinações, o que os torna um solvente atrativo e, conseqüentemente, multifuncional, sendo considerados *designer* solventes (MORTON; HAMER, 2018) ou solventes projetáveis (BYSTRZANOWSKA *et al.*, 2019). As propriedades físicas dos LI como viscosidade, ponto de fusão e densidade são conferidas pelo cátion, enquanto o ânion é responsável por suas propriedades químicas como estabilidade térmica, solubilidade e reciclabilidade (HE; LIU; HUANG, 2019). Desde o primeiro LI relatado em 1914 por Paul Walden, inúmeras combinações de cátions e ânions formaram diferentes LI, os mais comuns são os de dialquilimidazólio, amônio, fosfônio e piridínio (KHOO *et al.*, 2021). As propriedades físico-químicas destes solventes projetáveis proporcionaram que os mesmos se tornassem substitutos dos solventes orgânicos voláteis devido suas características únicas e “verdes”, entretanto há controvérsia sobre o uso de LI devido sua toxicidade para organismos vivos e seu impacto ambiental (BYSTRZANOWSKA *et al.*, 2019).

Os líquidos iônicos são candidatos em ascensão nas aplicações industriais, especialmente na indústria de processamento da celulose (ASIM *et al.*, 2021). A indústria madeireira tem utilizado os LI de imidazólio e piridínio por solubilizarem compostos como celulose e lignina de maneira eficiente sem danificar suas estruturas químicas. Esses compostos da madeira possuem elevado valor comercial por serem promissoras fontes de energia (KURATATA, *et al.*, 2017; YOKOO; MIYAFUJI, 2014).

O LI a base de piridina, Brometo de 1-butilpiridínio ([EtPy]Br), é um dos líquidos iônicos utilizados na dissolução da biomassa lignocelulósica (KHOO *et al.*, 2021) e apresenta uma toxicidade elevada, sendo um contaminante emergente de alto risco para o ecossistema ambiental e para a saúde humana (LIU *et al.*, 2020; KURATATA *et al.*, 2017; YOKOO; MIYAFUJI, 2014). Dessa forma, com o objetivo de minimizar os impactos ambientais dessa

atividade é extremamente importante estudar métodos alternativos para a remoção desses contaminantes, uma vez que os processos tradicionais de tratamento de efluentes não são projetados para a remoção de compostos recalcitrantes (LIU *et al.*, 2020; VIEIRA *et al.*, 2019). Dentre as tecnologias existentes, os processos oxidativos avançados (POA) são tratamentos eficazes na remoção de poluentes persistentes, visto que, essa tecnologia se baseia na formação de radicais reativos e de baixa seletividade capazes de degradar os compostos e não apenas transferi-los de fase (DHANGAR; KUMAR, 2020).

O processo oxidativo UV/H₂O₂ é um dos POA mais comuns e uma alternativa promissora para o tratamento de [EtPy]Br. Essa tecnologia está baseada na formação de radicais hidroxila (•OH) altamente reativos e de baixa seletividade, que são gerados após a combinação da radiação ultravioleta (UV) com um oxidante forte, o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017). A radiação UV atua como agente ativador do H₂O₂, acarretando na fotólise dessa substância, que gera dois radicais •OH, por sua vez, os radicais •OH oxidam compostos orgânicos ou inorgânicos presentes na solução. Além da oxidação dos poluentes ocasionada pelos radicais gerados, a radiação UV pode provocar a conversão de compostos pela fotólise, assim, os processos de fotólise e oxidação podem ocorrer simultaneamente (KANG; KIM; ZOH, 2018). Desse modo, o UV/H₂O₂ apresenta-se como método efetivo na redução de compostos recalcitrantes como os LI, presentes em soluções aquosas ou águas residuárias (NAGEL-HASSEMER, 2006; BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; GIROLETTI, 2017; MILKOS *et al.*, 2018; MENON *et al.*, 2020).

Diante disso, propõe-se avaliar a aplicação de UV/H₂O₂ na degradação de Brometo de 1-butilpiridínio em soluções aquosas, a fim de investigar os fatores que influenciam o processo de degradação. Este trabalho faz parte de uma sequência de estudos envolvendo os processos oxidativos avançados do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), realizados por Nagel-Hassemer (2006), Giroletti (2017), Menon (2017), Dalari (2018) e Bernardelli (2020).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a aplicação de UV/H₂O₂ na degradação de Brometo de 1-butilpiridínio em soluções aquosas.

1.1.2 Objetivos Específicos

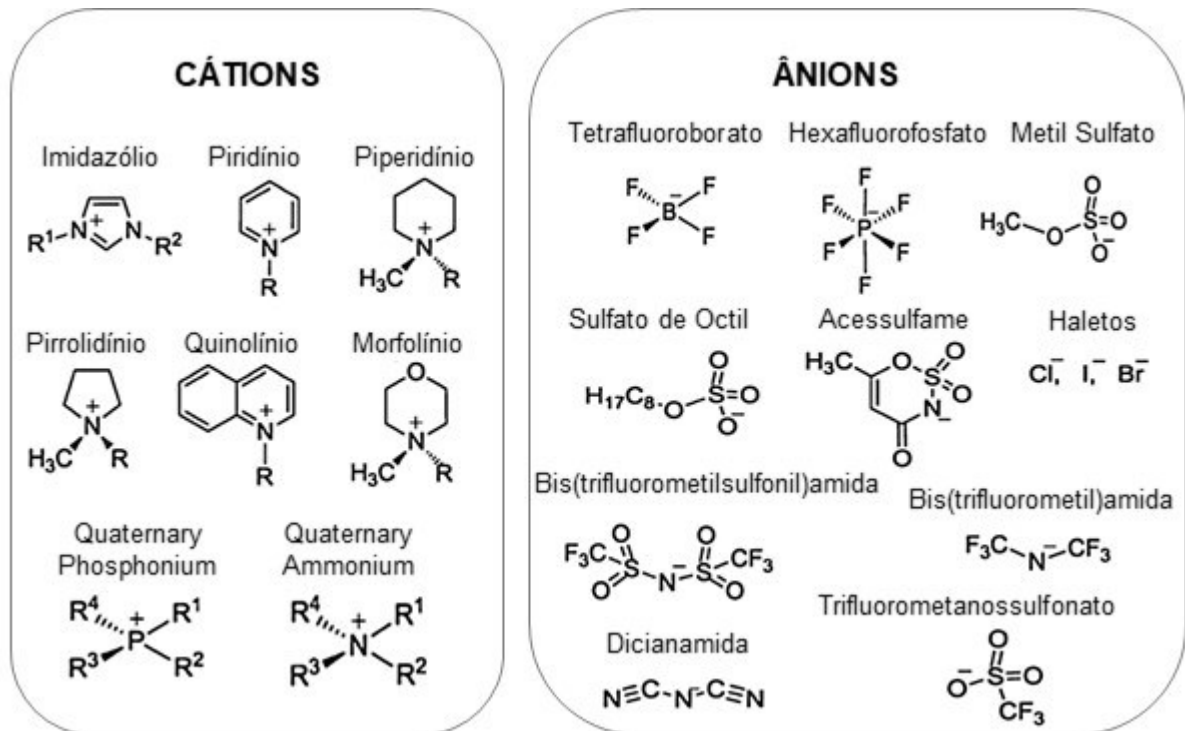
- Determinar as melhores condições experimentais por meio de um planejamento fatorial;
- Avaliar a degradação do Brometo de 1-butilpiridínio por UV/H₂O₂;
- Analisar o decaimento do Carbono Orgânico Dissolvido e da Demanda Química de Oxigênio;
- Avaliar a degradação do composto aromático;
- Avaliar a toxicidade crônica e aguda do Brometo de 1-butilpiridínio com as espécies *Daphnia magna*, *Lactuca sativa* e *Triticum aestivum L.*

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os Líquidos Iônicos (LI) são constituídos por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos. A possibilidade de combinação de diversos cátions e ânions resulta em um grande número de pares sinteticamente disponíveis (NASIRPOUR, *et al.*, 2020). Dessa forma, suas características podem ser ajustadas de acordo com as aplicações desejadas. A Figura 1 mostra os diferentes cátions e ânions mais utilizados na síntese de LI.

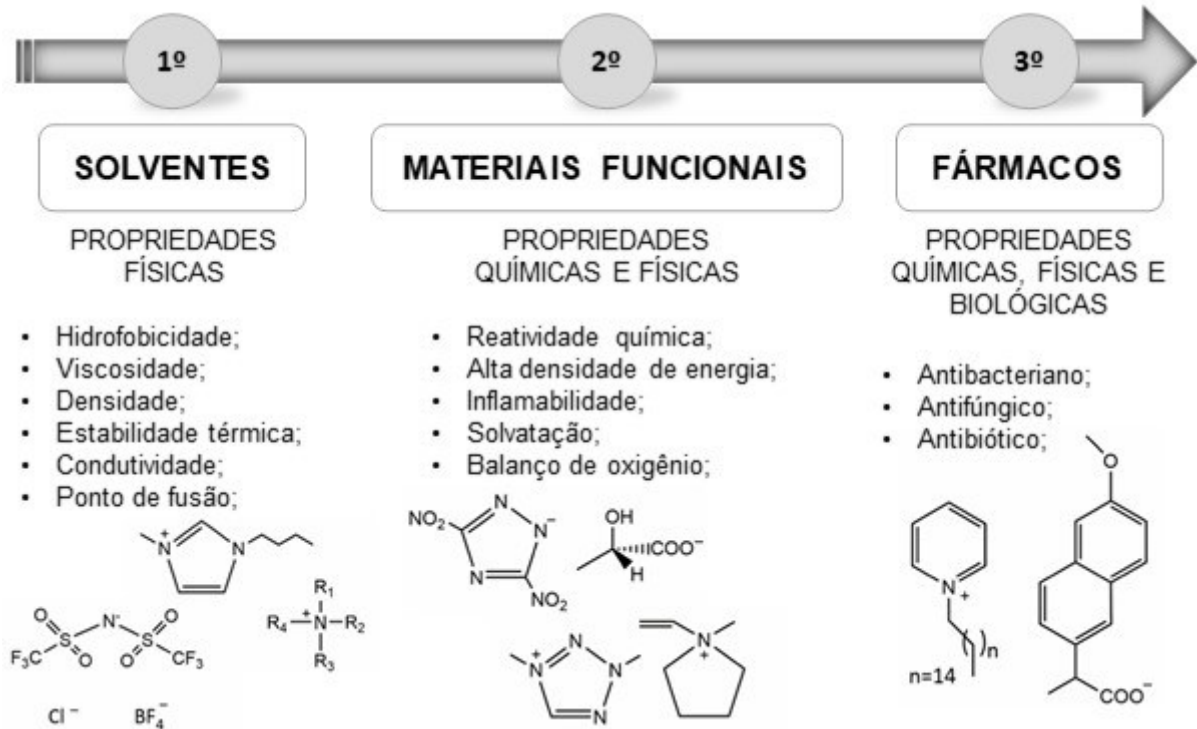
Figura 1: Diferentes cátions e ânions usados na síntese de Líquidos Iônicos



Fonte: Adaptado de NASIRPOUR, *et al.*, 2020.

Magina *et al.* (2021) agrupou os LI de acordo com suas linhagens (Figura 2). A primeira, com propriedades físicas que facilitam seu uso como solvente. A segunda já inclui propriedades químicas, possibilitando o uso dos LI como lubrificantes em materiais funcionais ou energéticos. A terceira linhagem compõe os LI com propriedades biológicas combinadas.

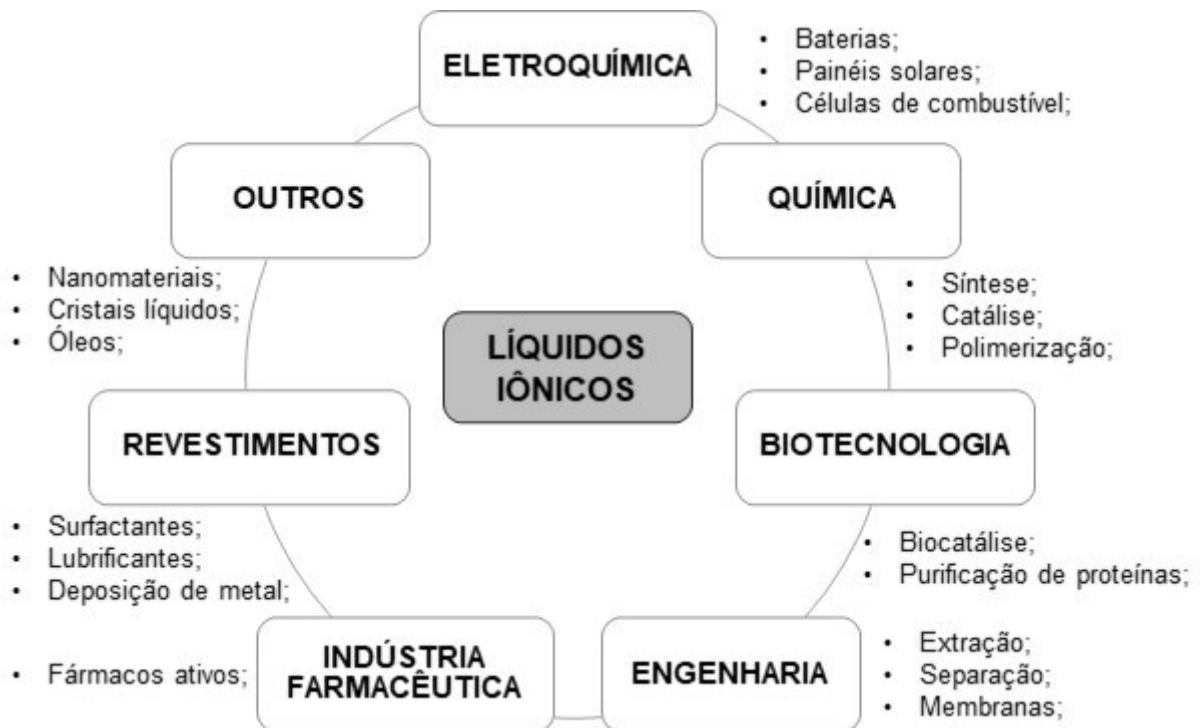
Figura 2: Linhagem dos líquidos iônicos.



Fonte: Autora, 2022.

O primeiro líquido iônico, um sal puro de nitrato de etilamônio $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, foi relatado por Paul Walden em 1914 (MAGINA, et al 2021; MORTON E HAMER, 2017). Atualmente os líquidos iônicos possuem uma ampla gama de aplicações, entre áreas multidisciplinares (Figura 3), sendo utilizados como aditivos em sínteses de polímeros (HE *et al.*, 2019) e fármacos (DUTTA *et al.*, 2018), e em nanotecnologia (BHADANI *et al.*, 2016). Assim como solventes eletroquímicos, para a eletrodeposição de metais para baterias e células combustíveis, e surfactantes na ciência de materiais e ciências biomédicas (YU e CHEN, 2019). Além disso, são utilizados na extração de compostos de fontes naturais, como compostos bioativos de lipídios, aminoácidos e proteínas (VENTURA *et al.*, 2017), compostos fenólicos (SKORONSKI *et al.*, 2020) e lignina e celulose (KURATA *et al.*, 2017; ASIM *et al.*, 2021).

Figura 3: Áreas de aplicações dos Líquidos Iônicos.



Fonte: Adaptado de MAGINA, *et al.*, 2021.

Essa vasta gama de aplicação é um reflexo das inúmeras vantagens em relação aos solventes convencionais, como sua baixa volatilidade, alta estabilidade, condutividade e dissolubilidade, além da possibilidade de serem projetados para ser hidrofílicos ou hidrofóbicos, ácidos ou alcalinos, próticos ou apróticos, quirais ou aquirais e conter ou não metais. Suas propriedades não voláteis os tornam substitutos dos compostos orgânicos voláteis (COV), que são solventes utilizados em ampla escala na indústria. Contudo, os COV podem causar sérios problemas à saúde, como irritações da pele, dores de cabeça, tonturas e doenças fatais (MAGINA *et al.*, 2021). Além disso, sua fotodegradação contribui para o esgotamento da camada de ozônio, devido à emissão de gases de efeito estufa (GEE), como o metano (CH₄) (ZENG *et al.*, 2021).

2.1.1 Líquido iônico a base de piridina

Os LI a base de piridina são amplamente aplicados nas indústrias química, farmacêutica e, principalmente, na indústria madeireira por serem capazes de liquefazer componentes como a celulose, hemicelulose e lignina, que possuem alto valor comercial como fonte de energia (KURATATA *et al.*, 2017). Na indústria madeireira, é muito utilizado os LI a base de piridina, principalmente o Brometo de 1-butilpiridínio ([EtPy]Br) por solubilizar de

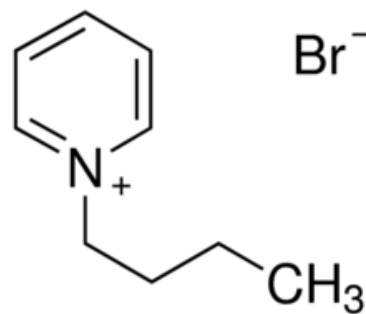
maneira rápida e eficiente os compostos de madeira com fibra longa, preservando a estrutura cristalina da celulose, ao contrário de outros LI, como os à base de imidazólio, que não garantem a proteção da estrutura da celulose (YOKOO; MIYAFUJI, 2014). Na Tabela 1 encontram-se suas principais características, sendo sua estrutura química apresentada na Figura 4.

Tabela 1: Características gerais do Brometo de 1-butilpiridínio

<i>Propriedades físico-químicas</i>	
Nome químico	Brometo de 1-butilpiridínio
Fórmula química	C ₉ H ₁₄ BrN
Peso Molecular (g/mol)	216,12
Estado Físico	Sólido
Solubilidade em água	Solúvel
Aparência	Cristalino, cor branca
pH (20°C)	5

Fonte: Adaptado de Sigma-Aldrich, 2021.

Figura 4: Estrutura química do Brometo de 1-butilpiridínio.



Fonte: Autora, 2022.

A piridina, principal componente do Brometo de 1-butilpiridínio é um composto catiônico heterocíclico que contém um anel de seis membros com cinco átomos de carbono e um átomo de nitrogênio (KURATATA *et al.*, 2017). É um poluente orgânico tóxico e perigoso e tem grandes impactos na saúde e no meio ambiente (LI *et al.*, 2016). As estruturas estáveis da piridina e dos seus produtos derivados, como o Brometo de 1-butilpiridínio, são difíceis de serem biodegradados, persistindo por longos períodos no meio ambiente (LIU *et al.*, 2020). A toxicidade, a mobilidade e a bioacumulação desses poluentes geram impactos potencialmente mais significativos à saúde e ao meio ambiente quando inapropriadamente descartados. Conseqüentemente, as águas residuais contendo piridina devem ser devidamente tratadas antes de serem liberadas em corpos hídricos.

2.1.2 Toxicidade dos líquidos iônicos

Apesar das inúmeras vantagens do uso de LI e seu status de “solvente verde” seu potencial toxicológico e o fato de serem não biodegradáveis e não biocompatíveis torna o lançamento de efluentes contendo esses compostos em diferentes compartimentos ambientais um desafio crítico, sendo o status de “solvente verde” inadequado (BYSTRZANOWSKA *et al.*, 2019; NASIRPOUR *et al.*, 2020; CHEN e MU, 2021; MAGINA *et al.*, 2021). Assim, a consideração dos aspectos como ecotoxicidade e biodegradabilidade na aplicação de LI é indispensável e um desafio para os pesquisadores, bem como, a aplicação de tecnologias de tratamento favoráveis ao uso e descarte desse composto químico (KHOO *et al.*, 2021).

Para a avaliação da toxicidade de determinado composto são realizados ensaios em organismos testes (*in vivo*) e frações celulares (*in vitro*), como apresentado na Figura 5, variado os níveis tróficos, pois os sistemas de teste não são igualmente suscetíveis a toxicidade dos LI (MANO *et al.*, 2020). Ainda não existe um protocolo padronizado e específico para medição do efeito dos LI, assim, são considerados vários índices de toxicidade, sendo os mais comuns: Concentração Efetiva (CE₅₀), Concentração Inibitória (CI₅₀), Concentração Letal (CL₅₀) e a Concentração Inibitória Mínima (CI_M) (KUDLAK *et al.*, 2015).

Figura 5: Exemplos de organismos biológicos utilizados em testes toxicológicos.



Fonte: Adaptado de Kudlak *et al.* (2015).

O potencial toxicológico dos LI é afetado pela temperatura, concentração, tempo de exposição, componentes, estrutura química, comprimento e composição da cadeia de cátion e a interação intermolecular. Basicamente, a toxicidade é variável para cada LI (MACÁRIO *et al.*, 2019). A Tabela 2 resume os estudos de toxicidade com diversos LI.

Tabela 2: Estudos toxicológicos de Líquidos Iônicos.

<i>Líquido Iônico</i>	<i>Organismo</i>	<i>Metodologia</i>	<i>Toxicidade</i>	<i>Referência</i>
Enzimas				
Imidazólio, Amônio quaternário, Piridínio, Pirrolidínio, Piperidínio, Morfolínio	Acetilcolinesterase	Inibição da atividade enzimática	CI ₅₀ = 5,1 - >1000 (µM)	Arning <i>et al.</i> , 2008.
Imidazólio, Piridínio	Lipase		CI ₅₀ = 50-100 (µM)	Ventura <i>et al.</i> , 2012.
Imidazólio	Desidrogenase láctica		CL ₅₀ = 50 – 750 (µM)	Dong <i>et al.</i> , 2016.
Microrganismos (Bactérias)				
Imidazólio, Piridínio, Guanidínio, Fosfônio	Vibrio fischeri	Inibição de luminescência	CE ₅₀ = 1843 – 14496 mg/L	Vieira <i>et al.</i> , 2019.
	Escherichia coli		CI _M = 0,020 - >10 mg/ml	
Imidazólio, Piridínio, Pirrolidínio, Piperidínio	Staphylococcus aureus	Inibição de luminescência	CI _M = 0,025 - >10 mg/ml	Florio <i>et al.</i> , 2019.
	Pseudomonas aeruginosa		CI _M = 0,160 - >10 mg/ml	
Invertebrados				
Imidazólio, Amônio, Piridínio, Fosfônio	Daphnia magna	Imobilização total (48hs)	CE ₅₀ = 121 – 2017 mg/L	Wells <i>et al.</i> , 2006.
Amônio quaternário	Artemia franciscana	Imobilização total (48hs)	CL ₅₀ = 12,3 – 24,5 mg/L	Zackiewicz <i>et al.</i> , 2015.
Vertebrados				
Imidazólio	Danio rerio	Imobilização total (48hs)	CL ₅₀ = 5,9 – 7790 mg/L	Li <i>et al.</i> , 2020.
Imidazólio, Piridínio, Pirrolidínio			CL ₅₀ = 5,4 – 7250 mg/L	Zhang <i>et al.</i> , 2018.

Fonte: Autora, 2022

Em geral, os LI exibem efeitos negativos nos sistemas testados, sendo tóxicos para microrganismos, plantas, animais vertebrados e invertebrados. Alguns resultados apresentados na Tabela 2 demonstraram que vários LI foram mais tóxicos que alguns solventes orgânicos e altamente tóxicos para organismos biodegradáveis, sendo classificados como muito tóxicos para organismos aquáticos (MANO *et al.*, 2020). Sendo que, os principais contribuintes para a atividade biológica dos LI, que promovem a sua toxicidade, são as características estruturais químicas, principalmente a composição da cadeia lateral, o comprimento do cátion e a natureza do ânion. A toxicidade dos cátions foi classificada por Amde *et al.* (2015) em ordem crescente de toxicidade, sendo: colínio < piperidínio < pirrolidínio < morfólio < piridínio < imidazólio < amônio < fosfônio. Contudo, os LI constituídos por imidazólio são os mais estudados, seguido pelos LI formados por piridínio, fosfônio, amônio e colina (BYSTRZANOWSKA *et al.*, 2019).

Apesar dos estudos relacionarem uma alta toxicidade aos LI, o lançamento de efluentes e águas residuais industriais contendo LI já é uma realidade. Além disso, as propriedades físico-químicas desses compostos contribuem para sua persistência no meio ambiente, uma vez que são compostos recalcitrantes e com baixa biodegradabilidade (KHOO *et al.*, 2021). Sendo assim, devem ser adotadas estratégias de tratamento para superar a degradação lenta e a alta toxicidade de soluções contendo LI, como a degradação oxidativa.

2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A busca por tecnologias mais sustentáveis, eficientes e com potencial de degradação de poluentes resistentes é constante, devido à imposição de legislações mais rigorosas quando se trata de descarte de efluentes líquidos industriais (DHANGAR; KUMAR, 2020). Dentro desse contexto, os POA têm se destacado quando comparados a outros tratamentos de remediação/descontaminação ambiental. Estes processos têm grande potencial de remoção de poluentes, sendo muito utilizado no tratamento de águas subterrâneas e de efluentes industriais (JOHNSON; ALI; KUMAR, 2019). As vantagens na utilização dos POA são diversas, a Tabela 3 compara os tratamentos mais adotados apresentando suas vantagens e limitações quando aplicados ao tratamento de contaminantes emergentes.

Tabela 3: Vantagens e limitações de diversos processos de tratamentos para efluentes industriais.

<i>Método</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Limitações</i>
Tratamento Químicos		
Processos oxidativos	Alta eficiência de degradação e mineralização. Não há formação de lodo. Degradação dos contaminantes em curta duração. Disponibilidade comercial de oxidantes. Flexibilidade de aplicação. Poder oxidante melhora as propriedades organolépticas da água.	Presença de partículas suspensas afeta o desempenho. Custo energético alto. Mão de obra especializada.
Ozonização	Oxidantes causam desinfecção e esterilização. Alta taxa de degradação.	Custo energético alto. Formação de subprodutos.
Fenton e Foto-Fenton	Pode utilizar a luz solar como fonte de radiação. Alta eficiência de degradação.	Formação de lodo contendo íons de Fe ³ .
Coagulação	Aumenta a taxa de sedimentação.	Alta produção de lodo. Baixa eficiência para a remoção de micropoluentes.
Tratamento biológicos		
Lodo ativado	Baixo custo operacional.	Inadequado para compostos recalcitrantes.
Carvão ativado biológico	Boa remoção de compostos. Não gera novos produtos tóxicos.	Alta geração de lodo. Difícil regeneração.
Biorreatores microbianos	Boa eficiência de remoção de compostos emergentes.	Custo energético alto. Incrustações na membrana.
Tratamento Físicos		
Filtração por membranas	Alta eficiência de remoção.	Alto custo operacional.
Osmose reversa	Alta eficiência de remoção de compostos emergentes. Eficaz para o tratamento de águas salinas.	A água tratada pode ser de natureza corrosiva.
Adsorção	Variedade de materiais disponíveis como adsorventes eficazes. Sistema de operação simples.	Descarte do adsorvente saturado com contaminante. O adsorvente necessita ser regenerado.

Fonte: Adaptado de (DHANGAR; KUMAR. 2020).

Constituídos pela combinação de diferentes oxidantes químicos, os mecanismos de reação dos POA são caracterizados pela geração de radicais altamente reativos, como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (Potencial Redox = 2,8V). Esses radicais atacam a maioria das moléculas orgânicas com taxa constante, na ordem de 10^6 a $10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, sendo caracterizados pela baixa seletividade (NAGEL-HASSEMER, *et al.*, 2012).

A formação de radicais hidroxila é resultado da utilização de oxidantes fortes. Os principais sistemas são resumidos na Tabela 4, sendo os processos que possuem catalizadores sólidos chamados de heterogêneos e os demais são chamados de homogêneos.

Tabela 4: Sistemas típicos dos Processos Oxidativos Avançados.

Sistemas Irradiados	Homogêneos	UV/O ₃
		UV/H ₂ O ₂
		UV/O ₃ / H ₂ O ₂
		Feixe de Elétrons
		Ultrassom (US)
		UV/US
		US/H ₂ O ₂
		UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺² (Foto-Fenton)
	Heterogêneos	UV/SC/O ₃
	SC – Semicondutores (TiO ₂ , ZnO, etc)	UV/SC/ H ₂ O ₂
Sistemas não-Irradiados	Homogêneos	O ₃
		H ₂ O ₂
		O ₃ /H ₂ O ₂
		H ₂ O ₂ /Fe ⁺² (Fenton)

Fonte: Adaptado de (TEIXEIRA; JARDIM 2004).

Como apresentado, os POA podem ser aplicados individualmente ou combinados, sendo que os processos combinados apresentam uma eficiência de remoção de contaminantes mais expressiva, uma vez que possuem mais rotas de geração de radicais oxidantes (DHANGAR et al 2020). As combinações mais utilizadas são: UV/H₂O₂, O₃/UV, H₂O₂/Fe²⁺ (Fenton), UV/H₂O₂/Fe²⁺ (foto-Fenton) e O₃/H₂O₂. O processo de tratamento por POA depende das reações que ocorrem entre os respectivos reagentes e os compostos alvo, sendo determinado de forma simplificada por duas reações principais: (i) formação do radical $\cdot\text{OH}$ e (ii) reação deste radical com o composto alvo. A segunda reação é classificada de três maneiras: (i) reação de adição de hidroxila, (ii) retirada de hidrogênio e (iii) transferência de elétrons. Essas reações desencadeiam a degradação do composto, que termina nos produtos de mineralização, como CO₂, H₂O e produtos de menor massa molar (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Tais reações são

facilitadas quando o composto alvo não possui ligações duplas, ligações triplas, ou, configurações aromáticas (MIKLOS et al 2018).

2.2.1 UV/H₂O₂

O processo UV/H₂O₂, conhecido como fotoperoxidação, é o processo foto-oxidativo que combina o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com a radiação ultravioleta (UV) a fim de gerar radicais hidroxila, sendo muito mais eficiente do que o uso de cada um separadamente, pois ocorre grande produção de radicais hidroxila que são altamente oxidantes (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Além de ser considerado um processo simples quando comparado a outros POA por não gerar resíduo final e não requerer outros compostos como catalizadores da reação (MIKLOS *et al.*, 2018; PESQUEIRA *et al.*, 2021; DHANGAR; KUMAR, 2020).

No processo UV/H₂O₂ a radiação UV atua como ativador do H₂O₂ (Equação 1) proporcionando a fotólise dessa substância com rendimento de dois radicais hidroxila (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).



Na desagregação do H₂O₂ por lâmpadas UV a absorção máxima do oxidante é de 220 nm, assim, geralmente utilizam-se lâmpadas com emissão de 254 nm. É recomendado um fluxo turbulento no sistema para renovar constantemente a solução nas proximidades da fonte de luz (MIKLOS *et al.*, 2018). A velocidade de oxidação dos contaminantes é determinada pela velocidade das reações, assim, deve-se considerar que as condições do meio podem interferir no processo UV/H₂O₂. Fatores como pH, temperatura e concentração de H₂O₂ devem ser constantemente monitorados. Temperaturas elevadas e pH ácido favorecem a degradação do H₂O₂, o pH na faixa de 2,0 – 4,0 apresenta resultados mais eficientes de degradação na presença de radiação UV (GOGATE; PANDIT, 2004). Assim, é fundamental controlar e monitorar as variáveis que influenciam o processo UV/H₂O₂ para garantir a eficiência do tratamento, bem como, conhecer a estrutura química e concentração do contaminante.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos aplicados nos procedimentos experimentais, bem como, no controle analítico. Os experimentos descritos foram realizados no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA), em parceria com o Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), pertencentes ao Departamento de Engenharia Ambiental (ENS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A estratégia da pesquisa está representada pelo fluxograma da Figura 6.

Figura 6: Fluxograma representativo da pesquisa.



Fonte: Autora, 2022.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nos ensaios foram: Peróxido de hidrogênio (H₂O₂), Brometo de 1-butilpiridínio (C₉H₁₄BrN, 99%), Hipoclorito de sódio (NaClO, 5%), Ácido clorídrico (HCl, 33%), Hidróxido de sódio (NaOH, 98%), Cloreto de sódio (NaCl, 98%), solução de sulfato de sódio (Na₂SO₃), solução de metavanadato de amônio (NH₄VO₃).

3.1.2 Solução de Brometo de 1-butilpiridínio

Inicialmente foram preparadas soluções aquosas com concentrações pré-determinadas variando de 1,0 mg/L até 100,0 mg/L de forma a determinar qual a concentração com maior grau de toxicidade. As soluções, com volume inicial de 1,0 L, foram armazenadas em frascos âmbar a temperatura ambiente. O pH de trabalho foi o pH natural da solução (pH \approx 5,0). A concentração experimental no processo UV/H₂O₂ foi a concentração com maior grau de toxicidade, determinada pelo resultado dos testes de CE₅₀ nos organismos aquáticos *Daphnia magna*, *Lactuca sativa* e *Triticum aestivum* L. A CE₅₀ representa a concentração da solução de [EtPy]Br que levará a morte de 50% dos organismos, sendo o parâmetro controle para a liberação de [EtPy]Br em corpos d'água.

3.2 ANÁLISES TOXICOLÓGICAS

A toxicidade da solução do LI [EtPy]Br foi avaliada por meio de testes toxicológicos, antes e após o processo oxidativo. Os testes que antecederam o processo oxidativo foram utilizados como parâmetro para definir a concentração inicial de projeto. Os testes após o processo UV/H₂O₂ foram utilizados para avaliar a eficácia do tratamento proposto. Os testes ocorreram com organismos distintos, a fim de simular situações de estresse toxicológico.

3.2.1 Toxicidade com *Daphnia magna*

Os ensaios de toxicidade aguda com os microcrustáceos *Daphnia magna* foram realizados no Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Os procedimentos foram realizados de acordo com a metodologia da NBR 12.713.

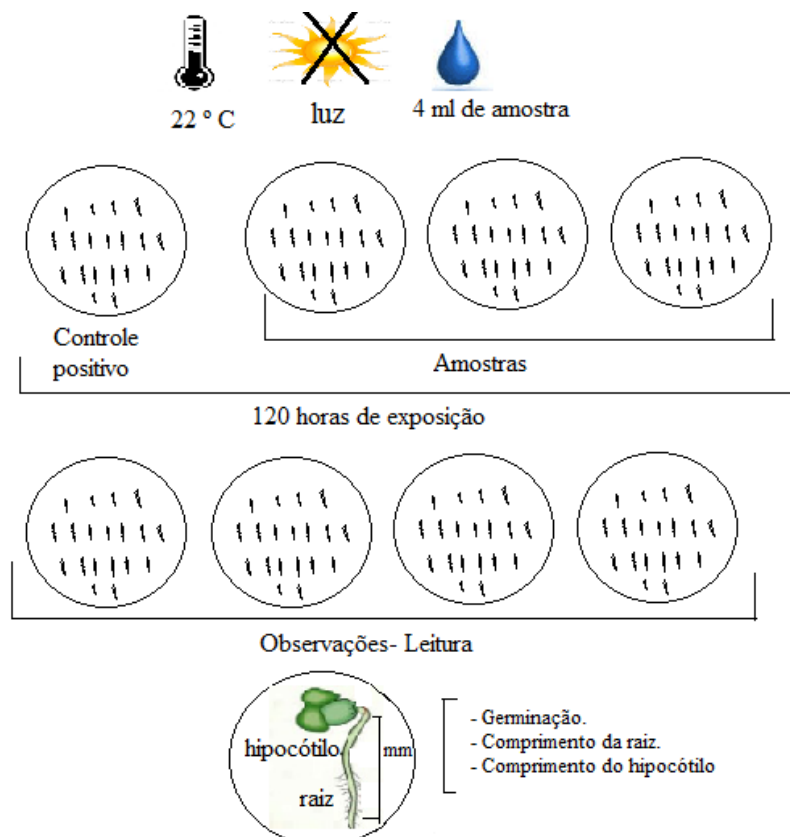
Neonatos de *Daphnia magna* com 2 a 26 horas de vida foram expostos a diferentes diluições da mesma amostra por um período de 48 h. Os testes foram realizados em duplicata, com a exposição de um total de 20 organismos-teste por diluição (10 organismos por duplicata), mantidos à temperatura de 20,0 a 22,0 °C, sem alimentação e iluminação. Após 24 h e 48 h do início do teste foram realizadas duas observações de imobilidade/mortalidade. O resultado é dado pela Concentração Efetiva que afeta 50% da população dos organismos (CE₅₀) e pelo o 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.

3.2.2 Toxicidade com *Lactuca sativa*

A toxicidade da solução foi avaliada por bioensaio com sementes de *Lactuca sativa* (sementes de alface). Foram analisados os efeitos crônicos e o efeito agudo da exposição, seguindo a metodologia proposta por Sobrero e Ronco (2004). Para o efeito agudo foram considerados os índices de germinação das sementes e para determinação dos efeitos crônicos foi monitorado o desenvolvimento da planta, pelo crescimento da raiz e do hipocótilo. Estas três variáveis possibilitaram a detecção de diferentes níveis de sensibilidade aos compostos tóxicos do LI. O diferencial desse método é a obtenção de resultados rápidos, sem demandar recursos e equipamentos sofisticados.

Inicialmente as placas Petri de borosilicato, foram esterilizadas em autoclave. Discos de papel-filtro Wahtmann número 1, com 5 cm de diâmetro foram colocados em cada placa, sobre estes, depositadas as sementes de alface, em seguida foi adicionado 4,0 mL da solução contendo o líquido iônico para saturação do papel filtro, como é representado na Figura 7, o controle recebeu o mesmo volume de água destilada. Após, as placas foram incubadas por 120 h em temperatura de 25 °C, sob ausência de luz.

Figura 7: Ensaio de toxicidade com *Lactuca sativa*.



Fonte: Giroletti, 2017.

As respostas dos ensaios foram avaliadas a partir dos resultados da inibição de crescimento das sementes e percentual de germinação, obtidos com a média e desvio padrão. A inibição do crescimento foi determinada pelo comprimento do hipocótilo (Equação 2) e da radícula da planta (Equação 3), baseando-se no controle positivo. O critério de avaliação da germinação baseia-se no surgimento efetivo da raiz em relação ao controle positivo (Equação 4).

$$\% ICRH = \frac{MCHC - MCHA}{MCHC} \times 100 \quad (2)$$

$$\% ICRr = \frac{MCrC - MCrA}{MCrC} \times 100 \quad (3)$$

$$\% \text{ Germinação Absoluta} = \frac{n^{\circ} \text{ de sementes germinadas}}{n^{\circ} \text{ de semestres}} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

ICRH = Inibição do crescimento relativo do hipocótilo;

MCHC = média do comprimento do hipocótilo do controle positivo;

MCHA = média do comprimento do hipocótilo na amostra;

ICRr = Inibição do crescimento relativo da radícula;

MCrC = média do comprimento da radícula do controle positivo;

MCrA = média do comprimento na radícula da amostra.

3.2.3 Toxicidade com *Triticum aestivum* L.

A toxicidade também foi avaliada por bioensaio com sementes de *Triticum aestivum* L. (sementes de trigo), seguindo a metodologia proposta por Lamhamdi *et al.* (2011). As sementes de trigo foram esterilizadas com hipoclorito de sódio (NaClO 5%) por 10 min e posteriormente lavadas abundantemente com água destilada. Foram selecionadas 30 sementes que, colocadas em placas Petri (devidamente esterilizadas em autoclave) com papel filtro umedecido com 6,0 ml da solução contendo o [EtPy]Br. Os controles seguiram os mesmos processos, porém o papel filtro foi umedecido com água destilada. As placas foram incubadas sob ausência de luz a $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

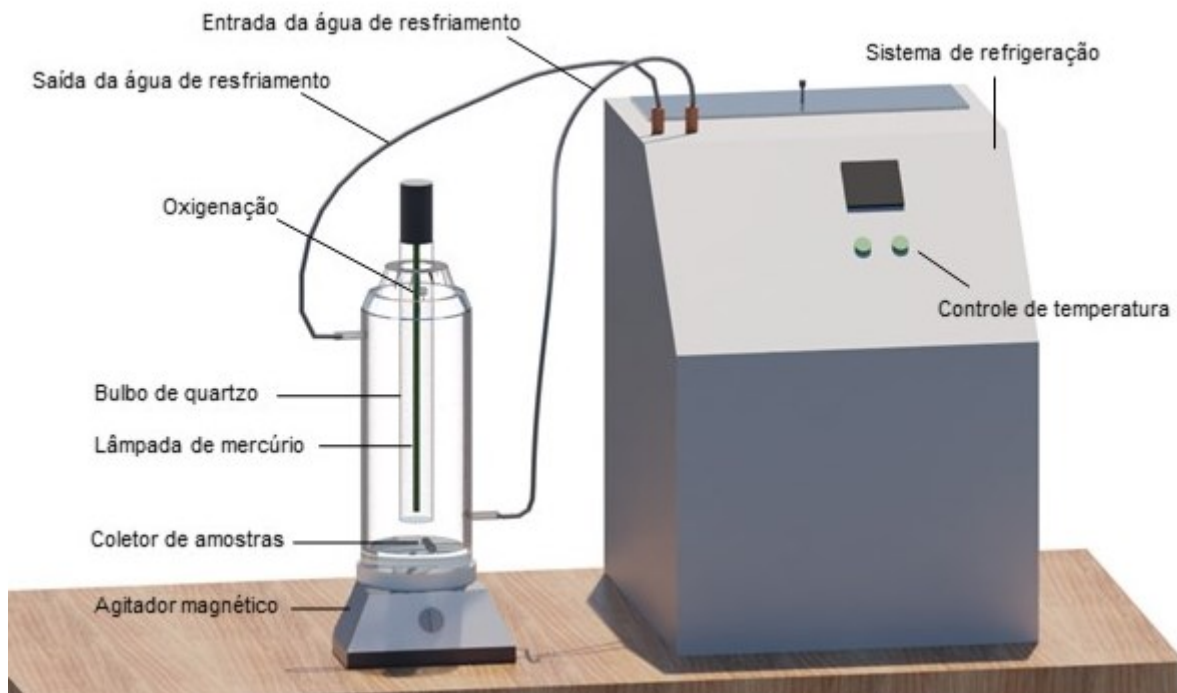
Após três dias, foram contabilizadas as sementes germinadas, foi considerada a germinação quando ambas as plumas e radícula obtiverem mais de 2 mm de comprimento. A taxa de germinação foi calculada de acordo com a Equação 4 citada anteriormente.

3.3 PROCESSO OXIDATIVO UV/H₂O₂

3.3.1 Reator fotoquímico

Para a realização dos ensaios de UV/H₂O₂ foi utilizado um reator fotoquímico de bancada com volume útil de 0,8 L e uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, inserida na amostra por um tubo de quartzo, que tem como finalidade proteger a lâmpada e permitir a passagem da radiação UV. O reator possui parede de vidro dupla para garantir a recirculação de água de resfriamento, possibilitando a manutenção da temperatura dentro do reator em $20 \pm 1^\circ\text{C}$ de forma a evitar o aquecimento da solução. O reator foi instalado sobre um agitador magnético para manter a solução sob agitação constante. As alíquotas foram retiradas pela abertura frontal inferior. A representação esquemática do reator é apresentada pela Figura 8.

Figura 8: Representação esquemática do reator fotoquímico de bancada.



Fonte: Autora, 2022.

Para garantir a estabilização do fluxo da radiação, a lâmpada foi ligada 10 min antes do início de cada ensaio. O reator foi envolto em papel alumínio para evitar a passagem da luz UV para o meio externo.

3.3.2 Variação do pH

A eficiência da degradação do Brometo de 1-butilpiridínio pelo processo UV/H₂O₂ foi avaliada para diferentes pH iniciais da solução, o pH variou entre ácido (pH = 3,0 e 5,5), e básico (pH = 8,0). O pH de projeto foi determinado pelo resultado do Planejamento Fatorial. Para o ajuste do pH foi utilizado Ácido Clorídrico (HCl) a 1,0 Mol/L e Hidróxido de Sódio (NaOH) a 1,0 Mol/L.

3.3.3 Variação do peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

Foram testadas três concentrações conhecidas de peróxido de hidrogênio, 80,0 mg/L, 110,0 mg/L e 150,0 mg/L. A concentração de projeto foi determinada pelo resultado do Planejamento Fatorial.

O peróxido de hidrogênio residual presente na solução ao fim dos experimentos foi neutralizado para encerrar a reação de oxidação. A metodologia proposta por Ribeiro (2009) neutraliza o H₂O₂ utilizando uma solução de sulfito de sódio (Na₂SO₃) conforme a Equação 5.



Com base na Equação 5 e na concentração de peróxido de hidrogênio residual determinado por espectrofotometria UV-Vis, foi calculado o volume necessário da solução de sulfito de sódio para neutralizar o H₂O₂ residual da amostra.

A quantificação de H₂O₂ residual seguiu a metodologia proposta por Oliveira *et al.* (2001), por meio da reação entre o íon vanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido, que proporciona uma coloração vermelha devido à formação do cátion peroxovanádio (VO₂³⁺) (Equação 6).

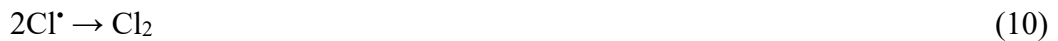
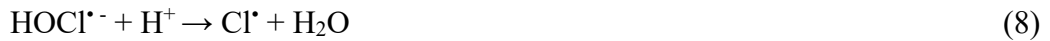


A solução de vanadato de amônio foi preparada dissolvendo 1,17 g de metavanadato de amônio (NH₄VO₃) em 5,56 mL de H₂SO₄ a 9,0 Mol/L em chapa aquecedora. Após diluição, o volume foi completado até 100,0 mL com água destilada. Para a leitura das concentrações de peróxido residual foram adicionados 4,0 mL de solução de vanadato e 2,0 mL de amostra em um tubo de ensaio. A coloração resultante foi analisada em espectrofotômetro *Hach* modelo DR/5000 no comprimento de onda de 446 nm.

3.3.4 Influência do Cloreto de Sódio (NaCl)

Os íons cloreto, quando presentes na solução podem reagir com os radicais hidroxila, formando radicais inorgânicos contendo cloro, que podem gerar ainda mais radicais de cloro

(Equações 7, 8, 9, 10), ou, íons cloreto e radicais cloro podem reagir e formar radicais dicloro. As moléculas de cloro formadas encerram a transferência de radicais livres, prejudicando a eficiência da oxidação pela hidroxila (GU, et al 2020). Íons cloreto são amplamente encontrados em águas oceânicas, salobras e fluviais, além de estarem presentes em águas residuais e industriais, portanto, o efeito da concentração dos íons cloreto foi considerado.



Foram adicionadas na solução inicial de Brometo e 1-butilpiridínio, concentrações conhecidas de NaCl de 50,0 mg/L, 100,0 mg/L e 150,00 mg/L. A concentração de projeto foi determinada pelo resultado do Planejamento Experimental.

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi realizado um estudo de otimização das variáveis do processo por meio de um planejamento fatorial centrado (PFC) composto por três variáveis e dois níveis (N=2 e k=3), realizado em duplicata, com o intuito de validar o PFC. Os ensaios ocorreram de forma aleatória para evitar distorções estatísticas nas variáveis que poderiam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados (BRASIL *et al.*, 2007). Os parâmetros independentes, pH, concentração de H₂O₂ (mg/L) e concentração de NaCl (mg/L), foram selecionados por possivelmente apresentarem o maior grau de interferência na eficiência do tratamento. As concentrações pré-determinadas foram delimitadas com base na literatura (GU *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020; KURATA *et al.*, 2017) e foram testadas previamente em ensaios laboratoriais. Os valores dos parâmetros estão expressos na Tabela 5 e a matriz do delineamento experimental na Tabela 6.

Tabela 5: Variáveis independentes e níveis que serão utilizados para o planejamento fatorial.

<i>Parâmetros</i>	<i>Fatores</i>	<i>Níveis</i>		
		<i>(-1)</i>	<i>(0)</i>	<i>(1)</i>
pH	q ₁	3,00	5,5	8,00
Concentração de H ₂ O ₂ (mg/L)	q ₂	80,0	110,0	140,0
Concentração de NaCl (mg/L)	q ₃	50,0	100,0	150,0

Fonte: Autora, 2022.

Tabela 6: Matriz do delineamento experimental

Ensaio	Fatores					
	<i>q₁</i>	<i>q₂</i>	<i>q₃</i>	<i>q₁</i>	<i>q₂</i>	<i>q₃</i>
1	-1	-1	-1	3,0	80,0	50,0
2	1	-1	-1	8,0	80,0	50,0
3	-1	1	-1	3,0	140,0	50,0
4	1	1	-1	8,0	140,0	50,0
5	-1	-1	1	3,0	80,0	150,0
6	1	-1	1	8,0	80,0	150,0
7	-1	1	1	3,0	140,0	150,0
8	1	1	1	8,0	140,0	150,0
9	0	0	0	5,5	110,0	100,0
10	-1	-1	-1	3,0	80,0	50,0
11	1	-1	-1	8,0	80,0	50,0
12	-1	1	-1	3,0	140,0	50,0
13	1	1	-1	8,0	140,0	50,0
14	-1	-1	1	3,0	80,0	150,0
15	1	-1	1	8,0	80,0	150,0
16	-1	1	1	3,0	140,0	150,0
17	1	1	1	8,0	140,0	150,0
18	0	0	0	5,5	110,0	100,0

Fonte: Autora, 2022.

Os experimentos foram analisados no software Statística® (Statsoft, Inc.) e as respostas avaliadas por meio de diagramas de Pareto e gráficos de superfície de resposta.

3.5 CONTROLE ANALÍTICO

A avaliação do desempenho do sistema UV/H₂O₂ para tratamento da solução Brometo de 1-butilpiridínio foi realizada por meio de análises dos parâmetros apresentados na Tabela 7. Os ensaios foram realizados em triplicata e seguiram as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA (2005).

Tabela 7: Parâmetros e métodos de análise.

<i>Parâmetro</i>	<i>Método</i>	<i>Unidade</i>
pH	Leitura com medidor multiparâmetro, QUALXTRON	-
Condutividade	QX110.	µS/cm
Peróxido de hidrogênio residual	Colorimétrico - Leitura em espectrofotômetro, DR3900. Leitura em espectrofotômetro a 446 nm.	mg/L
Compostos Aromáticos (Abs)	Colorimétrico - Leitura em espectrofotômetro, DR3900. Leitura em espectrofotômetro a 280 nm.	mg/L
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	Analizador de carbono orgânico TOC-L SHIMADZU. Método fundamentado na oxidação catalítica de compostos orgânicos sob elevadas temperaturas e detecção de CO ₂ por espectroscopia na região do infravermelho.	mg/L
Demanda química de Oxigênio (DQO)	Colorimétrico – Kit Alfakit.	mg/L

Fonte: Autora, 2022.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo estão apresentados os testes analíticos realizados para a otimização do processo UV/H₂O₂ e seu detalhamento nas variáveis escolhidas para o estudo, a eficiência do processo de tratamento combinado, a influência dos processos aplicados separadamente, além, do potencial toxicológico da solução de [EtPy]Br bruta e da solução após o tratamento.

4.1 ENSAIOS TOXICOLÓGICOS - PRÉ TRATAMENTO

4.1.1 Toxicidade com *Daphnia magna*

Bioensaios toxicológicos com organismos aquáticos são métodos que avaliam com precisão a toxicidade de contaminantes. Um dos organismos aquáticos mais utilizados em bioensaios é a *Daphnia magna*, devido seu ciclo reprodutivo curto, fácil manutenção e controle laboratorial além da alta sensibilidade (MACÁRIO *et al.*, 2019).

Alguns fatores podem influenciar no teste de toxicidade aguda, como pH, salinidade e temperatura do efluente, sendo necessário a análise de tais parâmetros antes do início do ensaio. Os resultados dessa caracterização estão expostos na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros da amostra de [EtPy]Br que influenciam no teste toxicológico.

<i>Parâmetro</i>	<i>Resultado</i>
Concentração (mg/L)	500,00
pH	5,89
Salinidade (%)	4,68
Temperatura (°C)	19,00 ± 2,00

Fonte: Autora, 2023.

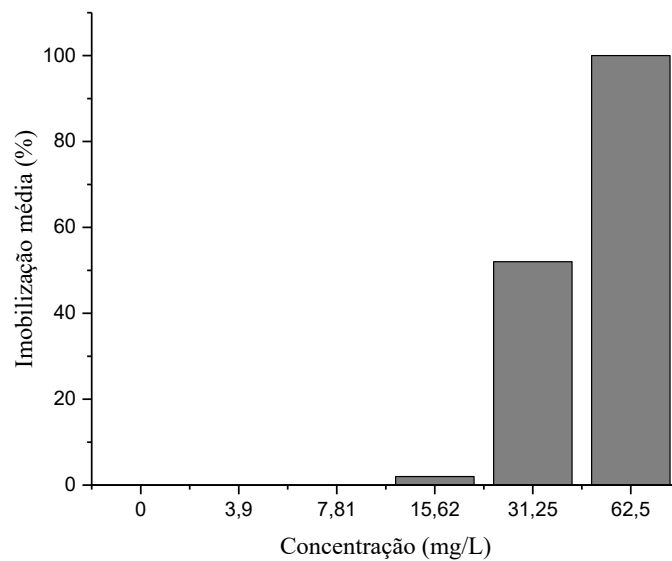
Segundo a NBR 12713 (ABNT, 2003), a solução em pH neutro (entre 6 e 9) e temperatura entre 18 e 22 °C não necessita de ajustes para ensaios toxicológicos. A salinidade deve ser inferior a 6% para não apresentar efeito tóxico aos organismos (CHEN *et al.*, 2020). Dessa forma, a amostra da solução de [EtPy]Br necessitou de uma correção preliminar de pH ao início do teste.

Em testes de toxicidade aguda é observado resultados como a imobilidade dos organismos após 48h de exposição. Por meio desse teste é possível determinar dois parâmetros significativos, a Concentração Efetiva (CE_{50%}) e o Fator de diluição (FD). A CE_{50%} é a concentração da amostra que causa efeito tóxico em 50% dos organismos testados. Assim, os valores numéricos da CE_{50%} demonstram uma relação inversa à toxicidade, ou seja, quanto maior a CE_{50%}, menor será a toxicidade. Já o FD corresponde à diluição da amostra que não apresentou

efeito tóxico aos organismos (MANO *et al.*, 2020; KUDŁAK *et al.*, 2015). Com base nos resultados apresentados pela Figura 9, tem-se que a concentração que causou efeito em 50% dos organismos expostos após 48 h foi 31,25 mg/L. A partir da concentração de 7,81 mg/L (FD=64), não foi mais observado efeito tóxico nos organismos para testes de toxicidade aguda.

Figura 9: Resultado do ensaio toxicológico de imobilização média da *Daphnia magna*.

Condições experimentais: pH = 5,89; Duração = 48 h.



Fonte: Autora, 2022.

Wells *et al.* (2006) estudaram a toxicidade de LI de piridínio para *Daphnia magna* e relatou a $CE_{50\%,48h} = 20,00$ mg/L. Hernández-Fernández *et al.* (2015) realizaram ensaios toxicológicos de LI de piridínio com o organismo *Allivibrio fischeri* e obtiveram a $CE_{50\%,10m} = 7,60$ mg/L. Assim, concentrações da solução de [EtPy]Br superiores à 31,25 mg/L são letais para organismos aquáticos como a *Daphnia magna*.

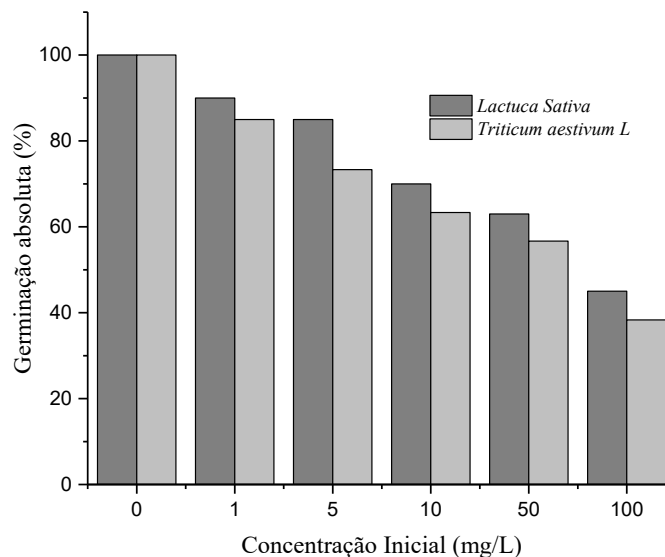
4.1.2 Toxicidade com *Lactuca sativa* e *Triticum aestivum* L.

Ensaio de fitotoxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*) e sementes de trigo (*Triticum aestivum* L.) são utilizados pelo bom desempenho para ensaios toxicológicos em efluentes, a alta sensibilidade ao estresse químico e a rápida germinação são características que contribuem para a representatividade dos resultados (BRITO-PELEGRINI *et al.*, 2009).

A porcentagem de germinação absoluta das sementes de alface e de trigo está representada na Figura 10. A semente de trigo apresentou resultados mais sensíveis para todas

as concentrações da solução de [EtPy]Br em relação a semente de alface. A menor concentração analisada ($C_e = 1,0$ mg/L) apresentou efeitos negativos na germinação das sementes de trigo e alface, contudo, segundo Young *et al.*, (2012), os efeitos tóxicos são considerados nulos quando o ensaio apresenta germinação absoluta superior a 80 %. Assim, concentrações da solução superiores a 10,0 mg/L já apresentaram grau tóxico para as sementes de alface (30,12 %) e trigo (36,67 %).

Figura 10: Resultado do ensaio toxicológico de germinação absoluta das sementes *Lactuca sativa* e *Triticum aestivum* L. Condições experimentais: pH = 5,89; Duração = 120 h.



Fonte: Autora, 2022.

A toxicidade do [EtPy]Br pode ser relacionada ao composto principal do ânion, a piridina, o comprimento da cadeia lateral (C_4), e também a presença do cátion Br^- (COSTA *et al.*, 2017; MAGINA *et al.*, 2021).

Geralmente, os LI são mais tóxicos que seus compostos de origem (CHEN; MU, 2020). Líquidos iônicos de piridínio e imidazólio, por via de regra são mais tóxicos devido ao cátion formado por um anel aromático (KUSUMAHASTUTI *et al.*, 2019). Montalbán *et al.* (2016) explicam que tanto o piridínio quanto o imidazólio são grupos heteroaromáticos planares, tal característica pode promover a interação com a bicamada lipídica da membrana e, consequentemente, aumentar a sua toxicidade. Líquidos iônicos formados por imidazólio apresentam o maior número de estudos toxicológicos (COSTA *et al.*, 2017).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO

Os resultados da caracterização da solução de [EtPy]Br, conforme os parâmetros físico-químicos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Caracterização da solução aquosa de Brometo de 1-butilpiridínio.

<i>Parâmetro</i>	<i>Resultado</i>
COD (mg/L)	33,95 ± 0,24
DQO (mg/L)	55,73 ± 0,12
Compostos Aromáticos ($\lambda = 280$ nm)	1,58 ± 0,00
pH	5,14 ± 0,52
Salinidade (%)	4,70 ± 0,17
Condutividade (mS/cm)	12,65 ± 0,21
Temperatura (°C)	20,00 ± 2,00
Concentração de Brometo de 1-butilpiridínio (mg/L)	50,00 ± 0,50

Fonte: Autora, 2022.

A caracterização do efluente evidenciou pH ácido, variando entre 4,62 e 5,66. O monitoramento do pH é necessário independente do processo de tratamento que será utilizado. Para processos oxidativos o meio ácido favorece a produção de radicais $\bullet\text{OH}$ aumentando seu potencial de redução, de 2,8V para 1,9V em meio alcalino. A faixa de pH entre 2,0 e 5,0 normalmente é utilizada para o processo de UV/H₂O₂ por apresentar maior eficiência na degradação de compostos (MIKLOS *et al.*, 2018; GOGATE; PANDIT, 2004).

A caracterização inicial revelou elevada condutividade, concentração de cloretos baixa e salinidade inferior a 5%, tais características permitiram as análises cromatográficas e os ensaios de DQO, uma vez que, concentrações elevadas de cloretos necessitam de grandes diluições para análises cromatográficas, podendo mascarar os resultados e causar interferências nas análises de DQO (SABESP, 1997). Análises de Cor aparente e Cor verdadeira não foram julgadas necessárias devido a cristalinidade visível da solução.

Os Compostos aromáticos apresentaram um resultado esperado, de 1,55 nm, devido à presença predominante do composto Piridina, que é formada por um anel aromático de seis membros com cinco átomos de carbono e um átomo de nitrogênio (KURATATA *et al.*, 2017).

4.3 PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO

Nessa seção está apresentado o planejamento experimental realizado com o intuito de obter as melhores configurações para o processo UV/H₂O₂ aplicado no tratamento da solução de [EtPy]Br; todos os ensaios nessa seção tiveram duração de 15 min. Foram estudados três variáveis no processo, sendo elas: pH (*q1*), concentração de peróxido de hidrogênio (*q2*) e

concentração de cloreto de sódio (q_3), onde os níveis e variáveis codificadas foram apresentados na sessão Materiais e Métodos (Tabela 5). Quatro variáveis de resposta foram consideradas: Redução da área espectral da região UV (A_{UV}), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono orgânico dissolvido (COD) e Peróxido de Hidrogênio residual ($R-H_2O_2$)

Para analisar os efeitos das variáveis, foi realizado um PFC 2^3 cuja matriz e respostas, valores de redução dos parâmetros citados anteriormente, foram utilizados como dados de entrada no *software Stastisca 7.0*, e estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados do PFC 2^3 .

Ensaio	Fatores			Respostas			
	q_1	q_2	q_3	$R-H_2O_2$ (mg/L)	A_{UV} (nm)	DQO (mg/L)	COD (mg/L)
1	-1	-1	-1	64,87	0,19	140,70	38,37
2	1	-1	-1	86,02	0,09	101,36	34,80
3	-1	1	-1	76,07	0,16	124,39	96,73
4	1	1	-1	83,29	0,18	137,10	86,38
5	-1	-1	1	75,32	0,17	142,05	88,35
6	1	-1	1	66,54	0,17	142,51	70,57
7	-1	1	1	75,43	0,18	130,97	72,82
8	1	1	1	64,77	0,17	119,23	90,67
9	0	0	0	63,91	0,18	143,55	71,21
10	-1	-1	-1	67,37	0,17	142,97	37,26
11	1	-1	-1	85,90	0,09	100,84	34,73
12	-1	1	-1	75,34	0,09	121,89	79,51
13	1	1	-1	84,90	0,17	139,20	37,97
14	-1	-1	1	77,08	0,17	144,76	64,45
15	1	-1	1	65,18	0,07	144,95	79,10
16	-1	1	1	75,36	0,18	131,65	38,22
17	1	1	1	64,56	0,18	120,84	38,38
18	0	0	0	81,00	0,16	146,33	73,00

Fonte: Autora, 2022.

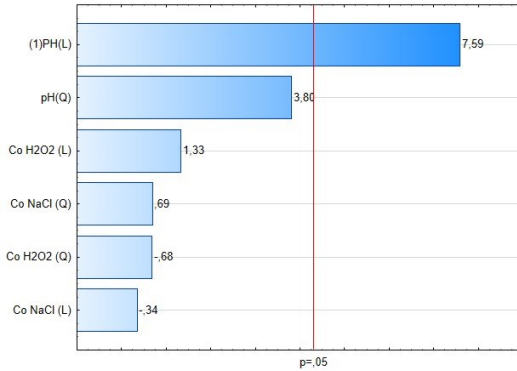
A partir da Tabela 10 é possível observar o comportamento das respostas com relação aos fatores do Planejamento fatorial. Nota-se que foi alcançado mais de 90% (0,9 nm) da redução de Abs_{UV} (área espectral relacionada aos compostos aromáticos) nos ensaios 2 e 11, quando o pH se encontrava em 3,0 e a concentração de NaCl em 100 mg/L. Também nos ensaios 2 e 3 a concentração de Peróxido de Hidrogênio residual foi respectivamente, 86,02 mg/L e 85,90 mg/L quando a concentração inicial de H_2O_2 era de 140,00 mg/L.

O ensaio 6 apresentou a menor redução de Abs_{UV} , 89 % (0,17 nm) e a maior concentração de DQO, 142,51 mg/L, quando a concentração de NaCl estava em seu nível

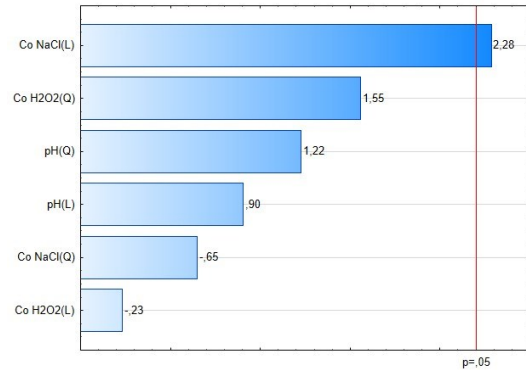
superior (+1). Esse cenário é justificável pela interferência que o processo UV/H₂O₂ sofre na presença de íons cloreto, que reagem com os radicais hidroxilas formando radicais dicloro que prejudicam a eficiência da oxidação pela hidroxila (GU, et al 2020). Respostas similares de baixa redução de Abs_{UV} e concentrações superiores a 130,00 mg/L de DQO são observadas nos ensaios 7 e 16, onde o NaCl estava em seu nível inferior (-1) e o pH encontrava-se em nível superior (+3) evidenciando as condições desfavoráveis para o processo de oxidação por UV/H₂O₂ (MIKLOS *et al.*, 2018; GOGATE; PANDIT, 2004). Os ensaios de DQO em sua totalidade apresentaram concentrações superiores à solução inicial, decorrência da presença dos íons de cloreto (GU, et al 2020).

As análises estatísticas realizadas sobre o planejamento fatorial foram expressas em forma de gráficos de superfície de resposta e Diagramas de Pareto. A Figura 10 apresenta o Diagrama de Pareto, que permite identificar os efeitos significativos a um nível de significância de 95% ($p = 0,05$).

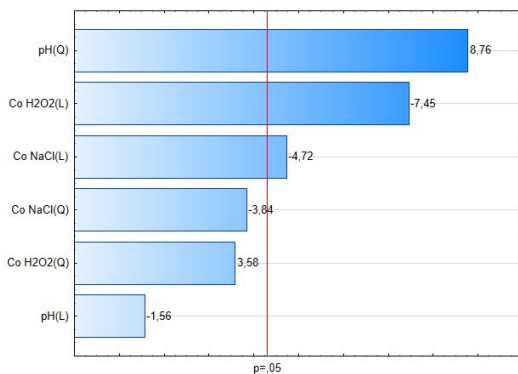
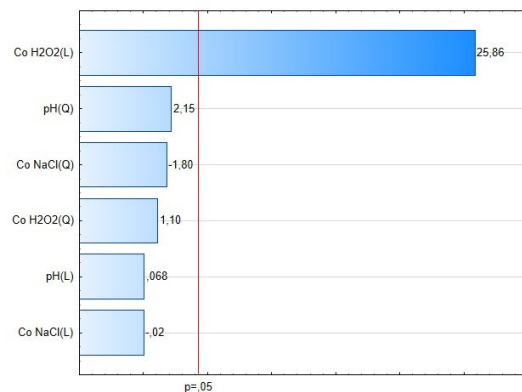
Figura 11: Diagrama de Pareto para os valores absolutos dos efeitos no processo UV/H₂O₂ pela Redução da área espectral do UV (A), Carbono orgânico dissolvido (B), Demanda química de oxigênio (C) e Residual de H₂O₂ (D).

(A) Abs_{UV}

(B) COD



(C) DQO

(D) R- H₂O₂

Fonte: Autora, 2022.

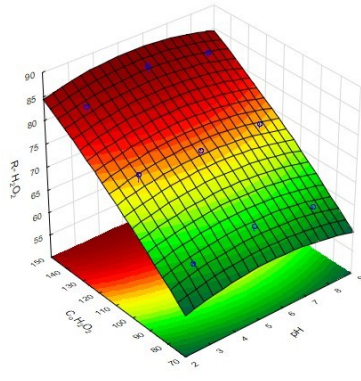
É possível observar que todos os ensaios apresentam interferência de pelo menos um dos parâmetros estudados. O pH foi a única variável que apresentou efeito significativo e positivo na remoção dos compostos aromáticos (Figura 11-A). Para a redução da concentração de Carbono orgânico dissolvido a variável concentração inicial de NaCl foi significativa e positiva (Figura 11-B). A concentração inicial de Peróxido de Hidrogênio condicionou positivamente a concentração de H₂O₂ residual, estando além da linha de significância, como é possível observar na Figura 11-D. Nos ensaios de concentração de DQO, todas as variáveis apresentam interação, o pH teve significância positiva, o oposto do que acontece com a concentração inicial de H₂O₂ e NaCl, como exposto na Figura 11-C.

Os gráficos de superfície de resposta mostram os efeitos das interações de dois fatores, com um terceiro mantido em nível zero. A Figura 12A apresenta o efeito da interação entre a

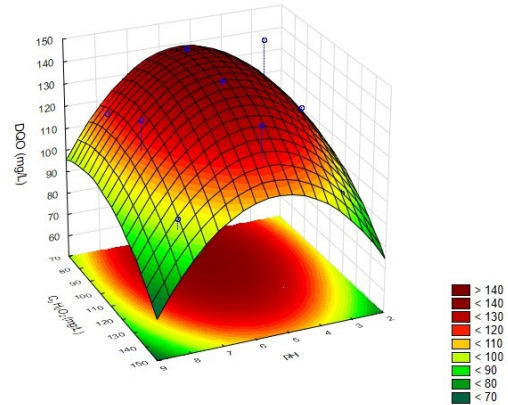
concentração inicial de H_2O_2 e o pH para a resposta da concentração de residual de peróxido de hidrogênio. Uma concentração de R- H_2O_2 superior à 70,00 mg/L é observada após a $C_0H_2O_2$ ser igual a 100,00 mg/L; o pH não apresentou efeito significativo, como foi possível observar no diagrama de Pareto da Figura 11-D. A Figura 12-B apresenta a interação entre a $C_0H_2O_2$ e o pH para a resposta da concentração de DQO, os valores extremos de pH (pH = 9,0 e pH = 2,0) juntamente com as concentrações iniciais de H_2O_2 extremas ($C_0H_2O_2 = 50,0$ mg/L e $C_0H_2O_2 = 150$ mg/L) apresentaram as menores concentrações de DQO, em oposição aos valores centrais, que apresentaram as maiores concentrações de DQO. A superfície resposta da concentração de COD foi mais bem representada pelos parâmetros $C_0H_2O_2$ e pH, onde seus respectivos pontos centrais (110,00 mg/L e 5,5) resultaram em concentrações de COD > 80,00 mg/L, como é possível observar na Figura 12-C.

A redução da área espectral do UV é representada na Figura 12-D por meio da interação entre a C_0NaCl e o pH, evidenciando que o pH é o fator que mais apresenta influência, onde os menores valores de A_{UV} , que representam a maior degradação dos compostos aromáticos, são obtidos em pH ácido (pH <4), independente da interferência que a C_0NaCl causa sobre o sistema de degradação UV/ H_2O_2 .

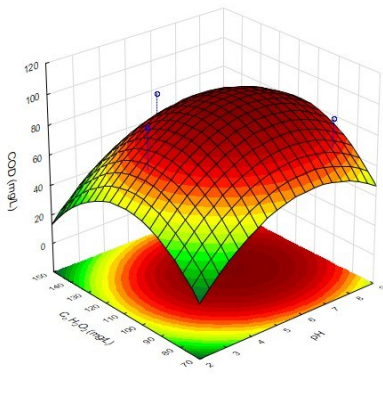
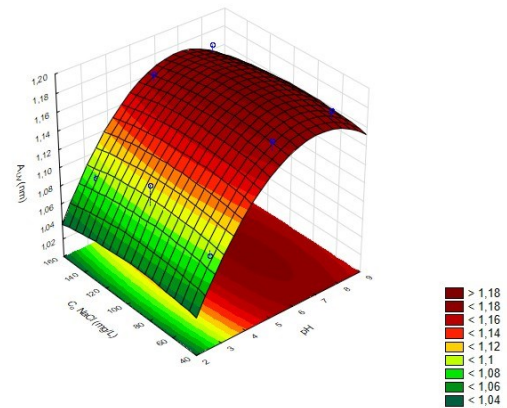
Figura 12: Superfícies de resposta com a interação das variáveis pH, $C_0H_2O_2$ e C_0NaCl para as respostas de Residual de H_2O_2 (A), Demanda química de oxigênio (B), Carbono orgânico dissolvido (C) e Redução da área espectral do UV (D).

(A) R- H_2O_2 

(B) DQO



(C) COD

(D) A_{UV} 

Fonte: Autora, 2022.

Os resultados dos diagramas de Pareto e dos gráficos de superfície de resposta evidenciaram que todos os fatores estudados são importantes para obter um bom desempenho do processo UV/ H_2O_2 e devem ser monitorados. Pesqueira *et al.*, (2021) e Dhangar; Kumar, (2020) sugerem que efluentes que apresentam pH mais ácido proporcionam resultados mais eficientes de degradação quando combinados com oxidantes como o H_2O_2 e a fotólise UV. Boczka; Fernandes, (2017) evidenciou que concentrações altas de H_2O_2 e cloretos podem causar interferências nas análises de DQO, corroborando com os resultados encontrados.

Conforme o exposto, para os ensaios de degradação da solução de [EtPy]Br, adotou-se como melhor pH da solução o valor de 3,0, concentração de NaCl de 100 mg/L e concentração de H_2O_2 de 140,00 mg/L.

4.4 ENSAIOS OXIDATIVOS

Para a realização dos ensaios foto-oxidativos foi utilizado um reator de degradação fotoquímica UV/H₂O₂ (Figura 13). O reator de vidro foi apoiado sobre um agitador magnético que garantiu a agitação constante da solução durante os ensaios. Na parte interna do reator foi inserida a amostra e a lâmpada de mercúrio, que foi revestida por um tudo de quartzo. Ao lado, está o dispositivo de recirculação de água, que manteve a temperatura da solução de [EtPy]Br em ± 20 °C.

Figura 13: Reator de degradação fotoquímica apoiado sobre agitador magnético, e ao lado do dispositivo de refrigeração.



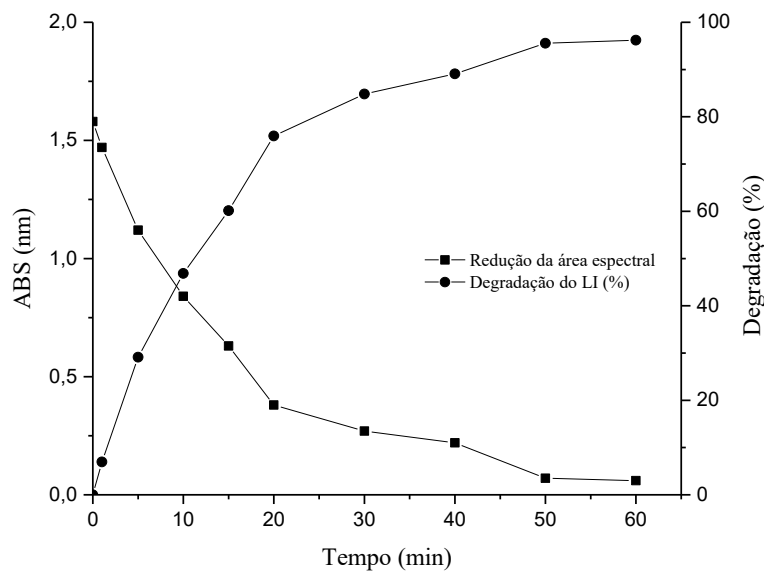
Fonte: Autora, 2022.

A fim de avaliar a eficiência dos oxidantes H₂O₂ e radiação UV, ambos foram testados separadamente. Inicialmente foi realizado o ensaio completo, com a radiação UV e o oxidante H₂O₂ aplicados simultaneamente. Por fim, foram realizados os ensaios para avaliar a influência da radiação UV sem a presença do peróxido de hidrogênio e, posteriormente a influência somente do oxidante peróxido de hidrogênio. Todos os ensaios tiveram duração de 60 min.

4.4.1 Degradação pelo processo UV/H₂O₂

O processo de degradação foto-oxidativo foi realizado utilizando as condições ótimas definidas pelo planejamento fatorial, a solução de [EtPy]Br foi submetida ao sistema de tratamento UV/ H₂O₂ e a eficiência do sistema foi estudada por meio dos parâmetros: Redução da área espectral do UV (Abs_{UV}), Redução do Carbono orgânico dissolvido (COD) e da demanda química de oxigênio (DQO) ao longo do tempo. Nas figuras 14, 15 e 16 estão expostas as concentrações de cada parâmetro e suas respectivas reduções.

Figura 14: Redução da área espectral do UV em função do tempo de reação. Condições experimentais: Tempo = 60 min; Abs = 280 nm; C₀[EtPy]Br = 50,0 mg/l; pH = 3; C₀NaCl = 100 mg/L; C₀H₂O₂ = 140 mg/L.

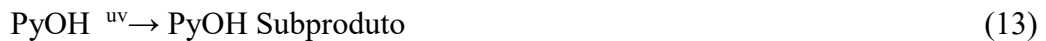
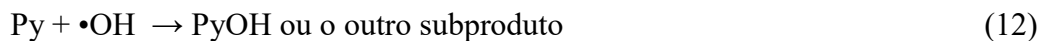


Fonte: Autora, 2022.

Na figura 14 é possível observar que a redução da absorbância é inversamente proporcional a degradação do [EtPy]Br. A degradação atinge quase 30% nos primeiros 5 min de reação e passa dos 60% após os primeiros 15min, aos 20 min de reação, mais de 75% da amostra já foi degradada e a absorbância fica próxima a 0,40 nm. É observado também que a faixa de tempo determinante da reação são os primeiros 30 min, justificado pela concentração maior de H₂O₂ no início da reação e pela concentração maior de compostos aromáticos da Piridina (LIU, *et al.* 2020).

Estudos realizados por Kuratata *et al.* (2017) também relataram a degradação de líquidos iônicos que continham piridina em suas composições; para os autores, a degradação completa da piridina ocorreu após 6 hs de reação com a adição de 0,2% (v/v) de H₂O₂ e irradiação UV (254 nm). Os autores Li *et al.* (2016) e Liu *et al.* (2020) também obtiveram resultados significativos, remoção superior a 80 % em 60 min, na aplicação do sistema UV/H₂O₂ para a degradação de líquidos iônicos a base de piridina.

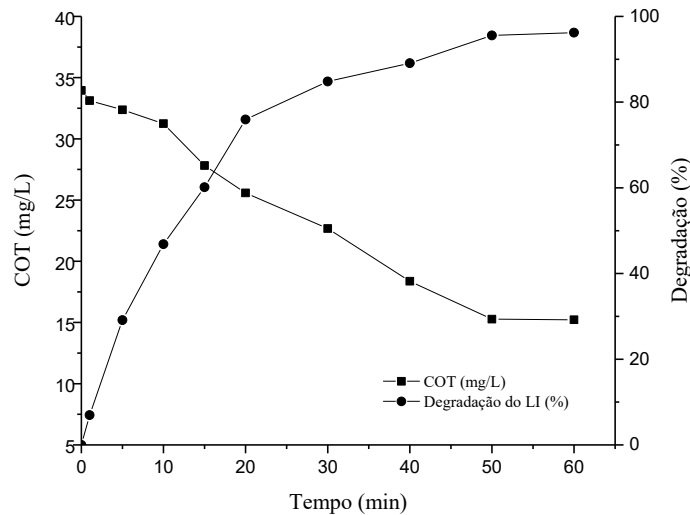
Liu *et al.* (2020) estudaram a degradação da piridina por sistemas de foto-oxidação e apresentaram taxas de decaimento da concentração superiores a 70% em 60 min de reação, com concentrações de 200 mg/L de H₂O₂. Os autores relataram também quais são as principais reações que ocorrem durante o tratamento de Piridina por UV/H₂O₂; a piridina pode ser degradada por três reações (Equação 11, 12, 14 e 15), e vários subprodutos podem ser mineralizados (Equação 13 e 16).



4.4.2 Concentração de Carbono Orgânico Dissolvido

A concentração do carbono orgânico dissolvido é um parâmetro de resposta importante para avaliar a eficiência do processo UV/ H₂O₂, uma vez que, o COD é a medida direta da matéria orgânica carbonácea existente em uma amostra líquida, sem distinguir se essa matéria é biodegradável ou não. A presença de carbono orgânico em águas residuárias corresponde à diversidade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação, representando uma das maiores reservas de carbono orgânico ativo na biosfera (AMON e BENNER, 1996). A redução da concentração de COD ao longo da reação de degradação da solução de [EtPy]Br está representada na Figura 15.

Figura 15: Redução do COD em relação ao tempo de reação. Condições experimentais: Tempo = 60 min; $C_0[\text{EtPy}]\text{Br} = 50,0 \text{ mg/}$; $\text{pH} = 3$; $C_0\text{NaCl} = 100\text{mg/L}$; $C_0 \text{H}_2\text{O}_2 = 140\text{mg/L}$.



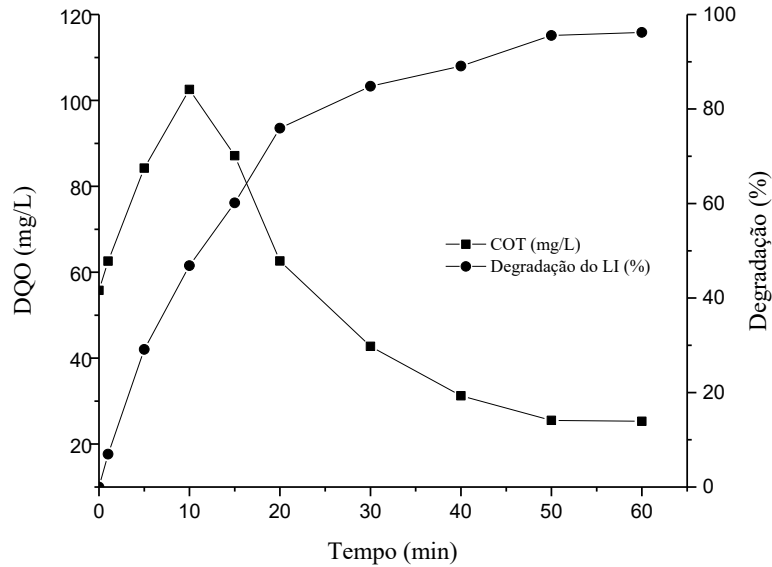
Fonte: Autora, 2022.

A concentração de carbono orgânico dissolvido teve uma redução superior a 55%, de 33,95 mg/L para 15,22 mg/L. Nos primeiros 15 min a porcentagem de redução de COD foi discreta, inferior a 10 %, contudo no intervalo de tempo entre 20 e 50 min a porcentagem de redução evoluiu de 18,06 % para 55,01 %. Para a taxa de degradação do COD foi de 60 % ao final do tratamento de piridina com UV/H₂O₂ em uma solução com pH ácido (pH = 2,8).

4.4.3 Redução da Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) também é um parâmetro de resposta fundamental para avaliar o processo UV/ H₂O₂ pois ele corresponde à quantidade de oxigênio consumido por substâncias orgânicas e minerais que sofreram oxidação sob condições experimentais definidas. É um parâmetro que permite estimar o potencial poluidor, sendo ele, o consumo de oxigênio de águas residuais. A figura 16 apresenta a redução da DQO ao longo da reação de degradação de [EtPy]Br pelo sistema UV/ H₂O₂.

Figura 16: Redução da DQO em função do tempo de reação. Condições experimentais: Tempo= 60 min; $C_0[\text{EtPy}]\text{Br} = 50,0 \text{ mg/}$; $\text{pH} = 3$; $C_0\text{NaCl} = 100\text{mg/L}$; $C_0\text{H}_2\text{O}_2 = 140\text{mg/L}$.



Fonte: Autora, 2022.

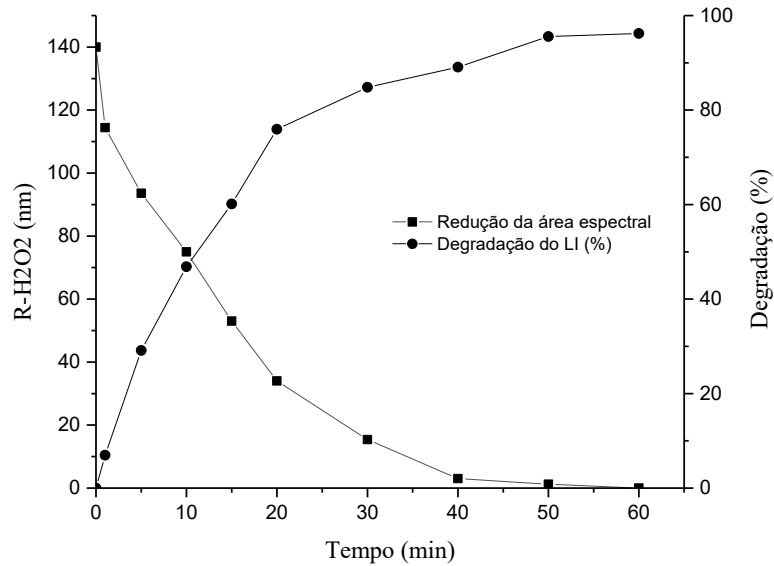
Em relação a DQO, é possível observar um aumento significativo na concentração nos primeiros 15min de reação, o pico de concentração se dá aos 10 min de reação, atingindo a concentração de 102,56 mg/L. A redução da DQO em relação a concentração inicial se dá após os 20 min de reação, onde atinge a porcentagem de degradação de 23,35 %. Somente após os 50 min de reação da redução da DQO é superior a 50%, ficando estável com concentração de 25,52 mg/L.

4.4.4 Consumo de Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio desempenha um papel significativo no tratamento $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, uma vez que, é o responsável por fornecer os radicais hidroxilas para a reação. Buscando investigar o comportamento do peróxido de hidrogênio, foi analisado o consumo de H_2O_2 na reação por meio do residual de H_2O_2 contabilizado e neutralizado em cada amostragem do ensaio (Figura 17).

Figura 17: Concentração do peróxido de hidrogênio residual em função do tempo de reação.

Condições experimentais: Tempo= 60 min; $C_0[\text{EtPy}]\text{Br} = 50,0 \text{ mg/}$; $\text{pH} = 3$; $C_0\text{NaCl} = 100\text{mg/L}$; $C_0\text{H}_2\text{O}_2 = 140\text{mg/L}$.



Fonte: Autora, 2022.

A concentração de peróxido de hidrogênio residual permitiu observar o consumo do oxidante ao longo da reação. Por ser o principal fornecedor de radical hidroxila, a concentração inicial afeta naturalmente a eficiência da degradação. Em 1 min de reação o consumo de H_2O_2 foi superior a 18% e em 15 min já havia ultrapassado os 60%. A concentração de H_2O_2 ao longo do tempo é um fator limitante para a reação, uma vez que é necessária a presença do oxidante para que a degradação ocorra de maneira eficiente, entretanto, continuar a adicionar H_2O_2 na reação não aumentará o rendimento da degradação, porque a concentração de H_2O_2 excessiva leva a “reação de eliminação automática”, que leva a degradação de radicais hidroxilas oxidados (NASIRPOUR, *et al.*, 2020; LIU, *et al.* 2020).

A fim de obter a velocidade média de decomposição do H_2O_2 para a concentração de 140,0 mg/L, foi realizado um cálculo da razão entre a variação da concentração de H_2O_2 pelo intervalo de tempo de radiação (Equação 17). Estudar a velocidade de reação nos proporciona saber o quão rápido um número de mols de uma espécie química está sendo consumida para formar outra (FOGLER, 2013). De acordo com Nogueira (2010) as equações ou leis de velocidade determinadas por experimentos cinéticos apontam a variação da concentração de uma espécie molecular em relação ao tempo como uma função matemática da constante de

velocidade e da concentração da espécie. Por meio da Equação 17 foi encontrada a ordem da cinética de reação.

$$\frac{1}{C_o} - \frac{1}{C_f} = k * t - \quad (17)$$

Onde:

C_o = concentração final do H_2O_2 (mg/L).

C_f = concentração inicial do H_2O_2 (mg/L).

k = constante de velocidade.

t = tempo da reação (s).

Os cálculos revelaram que a constante cinética da reação do H_2O_2 é de segunda ordem, a partir desta informação foi calculada as constantes de velocidades, dadas pela Equação 18.

$$-ra = k * C_o^2 \quad (18)$$

Onde:

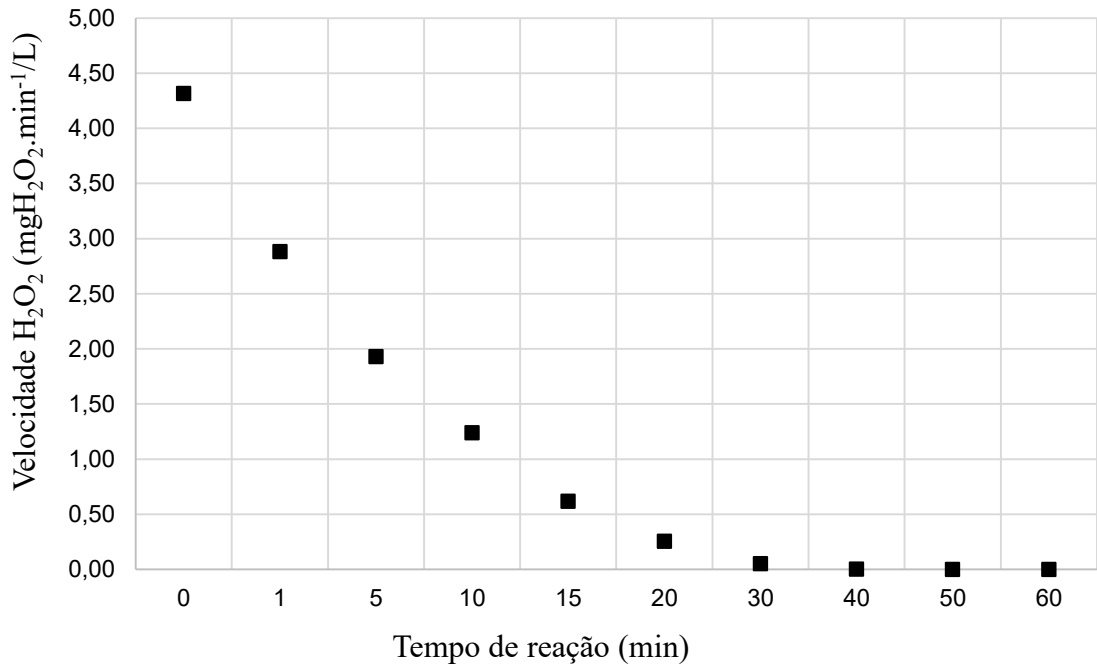
$-ra$ = velocidade da reação ($mgH_2O_2 \cdot min^{-1}/L$).

k = constante específica da reação.

C_a = concentração final do H_2O_2 (mg/L).

A Figura 18 apresenta a velocidade média de decomposição do H_2O_2 durante os 60 min de irradiação. Os cálculos da constante específica de reação (k) mostraram que a velocidade de decomposição do H_2O_2 foi maior nos primeiros minutos de tratamento, seguindo uma tendência de linearidade. Nos primeiros 5 min de ensaio a velocidade média foi de 1,92 $mgH_2O_2 \cdot min^{-1}/L$, já no tempo de 20min a velocidade média caiu para 0,25 $mgH_2O_2 \cdot min^{-1}/L$. Estes resultados eram previstos, pois a velocidade das reações químicas é maior quando há maior disponibilidade do reagente (FOGLER, 2003).

Figura 18: Velocidade da decomposição do H_2O_2 ao longo do tempo de irradiação. Condições experimentais: Tempo= 60 min; $C_0[\text{EtPy}]\text{Br} = 50,0 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 3$; $C_0\text{NaCl} = 100\text{mg/L}$; $C_0\text{H}_2\text{O}_2 = 140\text{mg/L}$.



Fonte: Autora, 2022.

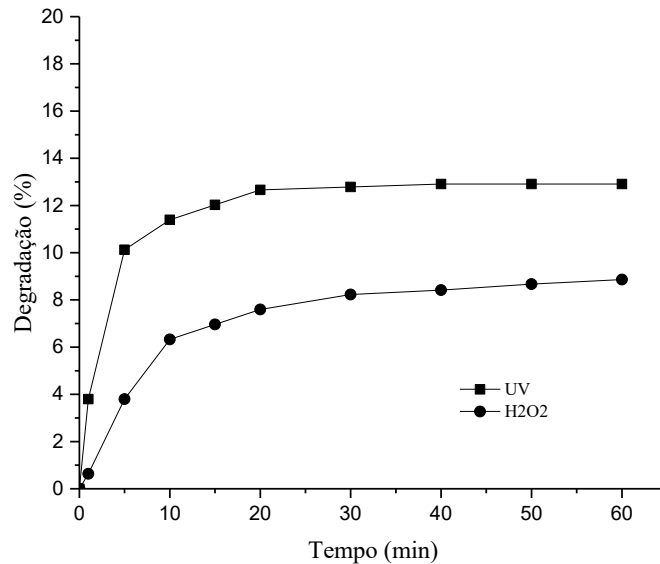
4.4.5 Aplicação isolada da radiação UV e do H_2O_2

Com a finalidade de observar o potencial de degradação isolado dos oxidantes, foram realizados ensaios de degradação da solução de $[\text{EtPy}]\text{Br}$ de maneira independente, onde foi analisado o potencial de degradação utilizando somente a radiação UV e somente o H_2O_2 , os ensaios estão representados na Figura 19.

A ação isolada da radiação UV foi mais eficiente na degradação do que a ação do radical H_2O_2 , atingindo uma degradação superior a 12% aos 60 min, enquanto o H_2O_2 não chegou a mais que 10% de degradação. Ambas os processos apresentaram um resultado maior no início da reação até os primeiros 10 min, sendo superior a 11% para UV superior a 6% para H_2O_2 .

Para a reação isolada de UV, após os 20 min a degradação não variou de maneira significativa, mantendo-se até o final do ensaio em $\pm 12\%$. Para a ação do radical UV, a degradação, mesmo baixa, foi crescente até os 30 min de reação, ficando estável nos últimos 10 min de ensaio (8,67%).

Figura 19: Degradação de [EtPy]Br pela radiação UV e pelo oxidante H₂O₂. Tempo= 60 min;
C₀[EtPy]Br = 50,0 mg/L; pH = 3; C₀NaCl = 100mg/L; C₀H₂O₂ = 140mg/L.



Fonte: Autora, 2022.

4.5 ENSAIOS TOXICOLÓGICOS - APÓS O TRATAMENTO

Após o tratamento da solução de [EtPy]Br pelo sistema UV/H₂O₂, os ensaios toxicológicos foram realizados novamente, afim de analisar se o sistema proposto proporcionou uma redução na toxicidade da solução. Para esse estudo foram utilizados os organismos *Lactuca sativa* e *Triticum aestivum* L.

4.5.1 Toxicidade com *Lactuca sativa*

A espécie *Lactuca sativa* mostrou-se eficiente para determinar a toxicidade da solução antes e após o tratamento proposto, apresentando efeitos letais (inibição da germinação) e sub-letais (inibição do desenvolvimento das raízes e das radículas). Os resultados de germinação relativa estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Percentual de Germinação das sementes de *L. sativa*. Condições experimentais:

Duração = 120 h; pH = 5,89.

<i>Ensaio</i>	<i>Germinação absoluta (%)</i>
Controle ($C_0 = 0,00\text{mg/L}$)	100
Solução pré-tratamento ($C_0 = 50,00\text{mg/L}$)	60
Solução pós tratamento	95

Fonte: Autora, 2022.

Em relação ao controle, o índice de germinação dos organismos testes, submetidos a solução após o tratamento por UV/H₂O₂ apresentou resultados satisfatórios, com germinação absoluta de 95% das sementes, atingindo o limite mínimo de germinação de 80%, sugerido por Sobrero e Ronco (2004). Os autores Bystrzanowska *et al.* (2019) e CHEN e MU (2021), relatam que o percentual de germinação quando encontra-se abaixo de 40%, indica a sensibilidade à inibição das sementes. Já percentuais de germinação entre 40% a 80% representam uma leve inibição e valores entre 80% e 120% indicam que não há considerações significativas, por fim, acima de 120% sugerem que esses percentuais representam estímulos crescentes.

Outros indicativos de toxicidade da solução diante da exposição a *L. Sativa* foram avaliados em função da inibição de crescimento relativo da radícula (ICRr) e da inibição de crescimento relativo do hipocótilo (ICRH) das plantas (Tabela 12).

Tabela 12: Percentual de inibição de crescimento das sementes de *L. sativa*. Condições experimentais: Duração = 120 h; pH = 5,89.

<i>Ensaio</i>	<i>ICRr (%)</i>	<i>ICRH (%)</i>
Controle ($C_0 = 0,00\text{mg/L}$)	-	-
Solução pré-tratamento ($C_0 = 50,00\text{mg/L}$)	41,8	43,2
Solução pós tratamento	2,3	3,8

Fonte: Autora, 2022.

O processo de tratamento UV/ H₂O₂ foi capaz de reduzir a toxicidade do líquido iônico Brometo de 1-butilpiridínio, apresentando percentuais de inibição de crescimento do hipocótilo e da radícula inferiores a 5%. Segundo Garcia *et al.* (2009) a avaliação do crescimento de raízes e brotos de mudas permite avaliar o efeito tóxico de compostos solúveis presentes em níveis baixos de concentração insuficientes para inibir a germinação, mas altos o suficiente, para possivelmente retardar ou inibir completamente o crescimento de raízes e brotos. Assim, o crescimento de raiz e da radícula são indicadores sub-letais promissores e sensíveis aos efeitos

tóxicos de efluentes em vegetais, e complementam as informações sobre os efeitos na germinação.

4.5.2 Toxicidade com *Triticum aestivum L.*

Os resultados obtidos com a espécie *Triticum aestivum L.* foram similares aos testes realizados com a espécie *Lactuca sativa*, que também se mostrou eficiente para determinar a toxicidade da solução antes e após o tratamento proposto, apresentando efeitos letais de inibição da germinação. Os resultados de germinação relativa estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Percentual de Germinação das sementes de *Triticum aestivum L.* Condições experimentais: Duração = 120 h; pH = 5,89.

<i>Ensaio</i>	<i>Germinação absoluta (%)</i>
Controle ($C_0 = 0,00\text{mg/L}$)	100
Solução pré-tratamento ($C_0 = 50,00\text{mg/L}$)	50
Solução pós tratamento	90

Fonte: Autora, 2022.

Como observado nos ensaios pré-tratamento, as sementes de trigo apresentam maior sensibilidade em relação às sementes de alface, apresentando uma germinação de 90% e corroborando os resultados satisfatórios de redução da toxicidade obtidos pelo tratamento UV/H₂O₂.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A avaliação dos resultados obtidos no estudo do processo UV/H₂O₂ aplicado no tratamento de soluções contendo o líquido iônico Brometo de 1-butilpiridínio permitiu as seguintes conclusões:

- ✓ Concentrações de Brometo de 1-butilpiridínio superiores à 50 mg/L são tóxicas para organismos como *Daphnia magna*, *Lactuca sativa* e *Triticum aestivum L.*;
- ✓ A melhor configuração experimental encontrada por meio do planejamento fatorial foi de pH = 3,0; concentração de NaCl = 100,0 mg/L e Concentração de H₂O₂ = 140 mg/L;
- ✓ O processo oxidativo UV/H₂O₂ mostrou-se eficiente na degradação da solução de [EtPy]Br, atingindo uma degradação de 96,2 % aos 60 min de ensaio;
- ✓ A degradação por UV/H₂O₂ foi efetiva na oxidação de substâncias orgânicas, apresentando uma redução de COT superior a 55%, de 33,95 mg/L para 15,22 mg/L, e uma redução da DQO superior a 50,0%, de 55,77 mg/L para 25,31 mg/L;
- ✓ O consumo de H₂O₂ seguiu uma constante cinética da reação de segunda ordem, e apresentou uma redução de concentração de 100% de 140 mg/L para 0,00 mg/L em 60min;
- ✓ A aplicação isolada dos oxidantes, radiação UV e H₂O₂ apresentaram uma degradação do líquido iônico Brometo de 1-butilpiridínio menor que 20%, corroborando os resultados de que o processo combinado do UV/H₂O₂ apresenta maior eficiência;
- ✓ A solução de Brometo de 1-butilpiridínio quando submetida ao tratamento com UV/H₂O₂ reduz mais de 80% do seu potencial toxicológico para organismos como *Daphnia magna*, *Lactuca sativa* e *Triticum aestivum L.*.

Algumas sugestões para trabalhos futuros da aplicação de sistemas oxidativos avançados UV/H₂O₂ para o tratamento de líquidos iônicos, são:

- ✓ Investigar e identificar a presença de possíveis compostos intermediários formados durante a aplicação do processo por meio de análises de cromatografia líquida;
- ✓ Aplicar o processo para o tratamento de um efluente real contendo líquidos iônicos;
- ✓ Avaliar o uso de lâmpadas com potencial de radiação distintos.

REFERÊNCIAS

- AMDE, M.; LIU, J.; PANG, L.. Environmental Application, Fate, Effects, and Concerns of Ionic Liquids: a review. **Environmental Science & Technology**, v. 49, p. 12611-12627, 2015.
- APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
- ASIM, A. M.; UROOS, M.; MUHAMMAD, N.; HALLETT, J. P. Production of Food-Grade Glucose from Rice and Wheat Residues Using a Biocompatible Ionic Liquid. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, p. 8080-8089, 2021.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Ecotoxicologia aquática-Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Cladocera, Crustacea): NBR 12.713. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.
- ARNING, J.; STOLTE, S.; BÖSCHEN, A.; STOCK, F.; PITNER, W.; WELZ-BIERMANN, U.; JASTORFF, B.; RANKE, J. Qualitative and quantitative structure activity relationships for the inhibitory effects of cationic head groups, functionalised side chains and anions of ionic liquids on acetylcholinesterase. **Green Chemistry**, v. 10, p. 47-58, 2008.
- BERNARDELLI, P. V.. **Processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado como pré-tratamento do sistema biobed para degradação do agrotóxico tebuconazole com e sem mistura com clorpirifós**. 2020. 118 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020
- BRASIL, J.L.; VAGHETTI, J.C.P.; SANTOS JR., B.R.A.; SIMON, N.M.; PAVAN, F.A.; DIAS, S.L.P.; LIMA, E.C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes-pecã como biossorvente. **Química Nova**, v. 30, p. 548-553, 2007.
- BRITO-PELEGRINI, N.N.; PATERNIANI, J.E.S.; BROTA, G.A.; SANTOS, E.M.; SILVA, N.B. Ensaio biológicos com sementes para avaliar a redução da toxicidade do chorume tratado por processo fotoquímico. **Minerva**, v.6 (3), p. 219-228, 2009.
- BHADANI, A.; MISONO, T.; SINGH, S.; SAKAI, K.; SAKAI, H.; ABE, M.. Structural diversity, physicochemical properties and application of imidazolium surfactants: recent advances. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 231, p. 36-58, 2016.
- BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017.
- BYSTRZANOWSKA, M.; PENA-PEREIRA, F.; MARCINKOWSKI, L.; TOBISZEWSKI, M. How green are ionic liquids? – A multicriteria decision analysis approach. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, v. 174, p. 455-458, 2019.
- COSTA, S. P. F.; AZEVEDO, A. M. O.; PINTO, P. C. A. G.; SARAIVA, M. L. M. F. S. Environmental Impact of Ionic Liquids: recent advances in (eco)toxicology and (bio)degradability. **Chemosuschem**, v. 10, p. 2321-2347, 2017.

CHEN, Y.; MU, T. Revisiting greenness of ionic liquids and deep eutectic solvents. **Green Chemical Engineering**, v. 2, p. 174-186, 2021.

CHEN, Y.; CAI, Y.; THOMSEN, K.; KONTOGEOGRIS, G. M.; WOODLEY, J. M. A group contribution-based prediction method for the electrical conductivity of ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 509, p. 112462, 2020;

DALARI, B. L. S. K. **Utilização de esferas de quitosana no processo foto-fenton heterogêneo no tratamento de efluente têxtil**. 2018. 104 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

DHANGAR, K.; KUMAR, M.. Tricks and tracks in removal of emerging contaminants from the wastewater through hybrid treatment systems: a review. **Science of The Total Environment**, v. 738, p. 140320, 2020.

DUTTA, R.; KUNDU, S.; SARKAR, N.. Ionic liquid-induced aggregate formation and their applications. **Biophysical Reviews**, v. 10, p. 861-871, 2018.

DONG, X.; FAN, Y.; ZHANG, H.; ZHONG, Y.; YANG, Y.; MIAO, J.; HUA, S. Inhibitory effects of ionic liquids on the lactic dehydrogenase activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 86, p. 155-161, 2016.

FLORIO, W.; BECHERINI, S.; D'ANDREA, F.; LUPETTI, A.; CHIAPPE, C.; GUAZZELLI, L. Comparative evaluation of antimicrobial activity of different types of ionic liquids. **Materials Science and Engineering**, v. 104, p. 109- 117, 2019.

FOGLER, H.S.; **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4 ed. Rio de Janeiro. LTC, 2013.

GARCIA, M. T; SINGER, R. D. Phosphonium ionic liquids: Design, synthesis and evaluation of biodegradability. **Green Chemistry**, v. 11, n. 10, p. 1595–1604, 2009.

GIROLETTI, C. L. **Processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado como pós-tratamento de águas residuárias da indústria de papel e celulose**. 2017. 113 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.

GU, J.; ZANG, H.; YAO, S.; WANG, X.; ZHU, M.; SONG, H.. Study on Degradation of Benzothiazolium-Based Ionic Liquids by UV-H₂O₂. **Applied Sciences**, v. 10, p. 894, 2020

HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, F.J.; BAYO, J.; RÍOS, A. P. L.; VICENTE, M.A.; BERNAL, F.J.; QUESADA-MEDINA, J. Discovering less toxic ionic liquids by using the Microtox® toxicity test. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, v. 116, p. 29-33, 2015.

HE, D.; LIU, Z.; HUANG, L. Progress in Ionic Liquids as Reaction Media, Monomers and Additives in High-Performance Polymers. **Solvents, Ionic Liquids and Solvent Effects**, p. 1-26, 2019.

JOHNSON, I.; ALI, M. A. S.; KUMAR, M. Cyanobacteria/Microalgae for Distillery Wastewater Treatment - Past, Present and the Future. **Microbial Wastewater Treatment**, p. 195-236, 2019.

KANG, Y. M.; KIM, M. K.; ZOH, K. D. Effect of nitrate, carbonate/bicarbonate, humic acid, and H₂O₂ on the kinetics and degradation mechanism of Bisphenol-A during UV photolysis. **Chemosphere**, v. 204, p. 148–155, 2018.

KUDLAK, B.; OWCZAREK, K.; NAMIENIK, J. Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents — A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 11975-11992, 2015.

KHOO, K. S.; TAN, X.; OOI, C. W.; CHEW, K. W.; LEONG, W. H.; CHAI, Y. H.; HO, S.; S., Pau L. How does ionic liquid play a role in sustainability of biomass processing? **Journal Of Cleaner Production**, v. 284, p. 124772, 2021.

KURATA, A.; SHIMIZU, S.; SHIRAISHI, Y.; ABE, M.; NAITO, N.; SHIMADA, M.; KISHIMOTO, N. Degradation of ionic liquids by a UV/ H₂O₂ process and CMCase from novel ionic liquid-tolerant alkaliphilic *Nocardopsis* sp. SSC4. **Biotechnology & Biotechnological Equipment**, v. 31, p. 1-7, 2017.

KUSUMAHASTUTI, D. K. A.; SIHTMÄE, M.; KAPITANOV, I. V.; KARPICHEV, Y.; GATHERGOOD, N.; KAHRU, A. Toxicity profiling of 24 l-phenylalanine derived ionic liquids based on pyridinium, imidazolium and cholinium cations and varying alkyl chains using rapid screening *Vibrio fischeri* bioassay. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, v. 172, p. 556-565, 2019.

LIU, W.; ZHU, L.; DU, Z.; LI, B.; WANG, J.; WANG, J.; ZHANG, C.; ZHU, L. Acute toxicity, oxidative stress and DNA damage of three task-specific ionic liquids ([C₂NH₂MI]BF₄, [MOEMIm]BF₄, and [HOEMIm]BF₄) to zebrafish (*Danio rerio*). **Chemosphere**, v. 249, p. 119-126, 2020.

LI, D.; TANG, J.; ZHOU, X.; LI, J.; SUN, X.; SHEN, J.; WANG, L.; HAN, W.. Electrochemical degradation of pyridine by Ti/SnO₂-Sb tubular porous electrode. **Chemosphere**, v. 149, p. 49-56, 2016.

LAMHAMDI, M.; BAKRIM, A.; AARAB, A.; LAFONT, R.; SAYAH, F. L.; phytotoxicity on wheat (*Triticum aestivum* L.) seed germination and seedlings growth. **Comptes Rendus - Biologies**, v. 334, n. 2, p. 118–126, 2011.

MAGINA, S.; BARROS-TIMMONS, A.; VENTURA, S. P. M.; EVTUGUIN, D. V. Evaluating the hazardous impact of ionic liquids – Challenges and opportunities. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 412, p. 115-225, 2021.

MACÁRIO, I. P. E.; OLIVEIRA, H.; MENEZES, A. C.; VENTURA, S. P. M.; PEREIRA, J. L.; GONÇALVES, A. M. M.; COUTINHO, J. A. P.; GONÇALVES, F. J. M. Cytotoxicity profiling of deep eutectic solvents to human skin cells. **Scientific Reports**, v. 9, p. 3932-3945, 2019.

MANO, B.; JESUS, F.; GONÇALVES, F. J. M.; VENTURA, S. P. M.; PEREIRA, J. L. Applicability of heuristic rules defining structure–ecotoxicity relationships of ionic liquids: an integrative assessment using species sensitivity distributions (ssd). **Green Chemistry**, v. 22, p. 6176-6186, 2020.

MENON, B. C. **Avaliação do processo de eletrocoagulação associado ao processo oxidativo UV/H₂O₂ aplicados no tratamento de efluente têxtil**. 2017. 105 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

MORTON, M. D.; HAMER, C. K. Ionic liquids – The beginning of the end or the end of the beginning? – A look at the life of ionic liquids through patent claims. **Separation and Purification Technology**, v. 196, p. 3-9, 2018.

MONTALBÁN, M. G.; HIDALGO, J. M.; COLLADO-GONZÁLEZ, M.; BAÑOS, F. G. D.; VÍLLORA, G. Assessing chemical toxicity of ionic liquids on *Vibrio fischeri*: correlation with structure and composition. **Chemosphere**, v. 155, p. 405-414, 2016.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K.G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

NAGEL-HASSEMER, M.E.; CORAL, L.A.; LAPOLLI, F.R.; AMORIM, M.T.S. Pessoa de Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 35, p. 900-904, 2012.

NAGEL-HASSEMER, M. E. **Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂- para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. 175 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

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

PESQUEIRA, J. F. J. R.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. A life cycle assessment of solar-based treatments (H₂O₂, TiO₂ photocatalysis, circumneutral photo-Fenton) for the removal of organic micropollutants. **Science Of The Total Environment**, v. 761, p. 143-258, 2021.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; GOMES NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, n.2, v.24, p. 188-190, 2001.

RIBEIRO, K. **Estudo experimental e modelagem matemática de reator solar híbrido para degradação de fenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton**. 185f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Norma Técnica Interna, NTS 004. Demanda Química de Oxigênio. São Paulo, 1997

SIGMA-ALDRICH (Alemanha). **1-Butylpyridinium bromide**. 2021. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/00285>. Acesso em: 10 ago. 2021

SOBRERO, M. S.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga. In: Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de calidad de Aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. **Facultad de Ciencias Físicas e Matemáticas** Ed. Chile, cap. 4, 2004.

SKORONSKI, E; FERNANDES, M; MALARET, F. J.; HALLETT, J. P. Use of phosphonium ionic liquids for highly efficient extraction of phenolic compounds from water. **Separation And Purification Technology**, v. 248, p. 117069-117089, 2020.

TEIXEIRA, B. A. P. C.; JARDIM, F. W. **Caderno Temático**. Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p.485, 2004.

VENTURA, S. P. M.; BARROS, R. L. F.; SINTRA, T.; SOARES, C. M. F.; LIMA, Á. S.; COUTINHO, J. A. P. Simple screening method to identify toxic/non-toxic ionic liquids: agar diffusion test adaptation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 83, p. 55-62, 2012.

VIEIRA, N. S. M.; STOLTE, S.; ARAJO, J. M. M.; REBELO, L. P. N.; PEREIRO, A. B.; MARKIEWICZ, M. Acute Aquatic Toxicity and Biodegradability of Fluorinated Ionic Liquids. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, p. 3733-3741, 2019.

WELLS, A. S.; COOMBE, V., T. On the Freshwater Ecotoxicity and Biodegradation Properties of Some Common Ionic Liquids. **Organic Process Research & Development**, v. 10, p. 794-798, 2006.

YOKOO, T.; MIYAFUJI, H. Reaction behavior of wood in an ionic liquid, 1-ethylpyridinium bromide. **Journal Of Wood Science**, v. 60, p. 339-345, 2014.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, n.76, p.182-186, 2012.

ZACKIEWICZ, J.; JAKUBOWSKA, A.; GRABIŃSKA-SOTA E. Toxicity of quaternary ammonium ionic liquids to aquatic organisms. **Chemik**, v. 69, p. 477-484, 2015.

ZHANG, C.; DU, Z.; WANG, J.; WANG, J.; ZHOU, T.; LI, B.; ZHU, L.; LI, W.; HOU, K. Exposed zebrafish (*Danio rerio*) to imidazolium-based ionic liquids with different anions and alkyl-chain lengths. **Chemosphere**, v. 203, p. 381-386, 2018.