



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

Elessandra Aparecida De Oliveira Silva

Aplicação de solvente eutético profundo natural (NADES) na extração líquido-líquido
de poluente orgânico em efluente sintético

Florianópolis - SC
2024

Elessandra Aparecida De Oliveira Silva

Aplicação de solvente eutético profundo natural (NADES) na extração líquido-líquido de poluente orgânico em efluente sintético

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Orientador(a): Dr.^a Aline Alves Freitas
Coorientadores: Prof.^aDr.^a Maria Eliza Nagel Hassemer e Jorge Coelho da Silva Júnior

Florianópolis - SC

2024

Aparecida De Oliveira Silva, Elessandra
Aplicação de solvente eutético profundo natural (NADES)
na extração líquido-líquido de poluente orgânico em
efluente sintético / Elessandra Aparecida De Oliveira
Silva ; orientadora, Aline Alves Freitas, coorientadora,
Maria Eliza Nagel Hassemer, coorientador, Jorge Coelho da
Silva Júnior, 2024.
62 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro
Tecnológico, Graduação em Engenharia Sanitária e
Ambiental, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2. Solvente
eutético profundo. 3. Sustentabilidade. 4. Remoção de
poluentes. 5. Efluente. I. Alves Freitas, Aline . II.
Eliza Nagel Hassemer, Maria. III. Coelho da Silva Júnior,
Jorge IV. Universidade Federal de Santa Catarina.
Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. V. Título.

Elessandra Aparecida De Oliveira Silva

Título: Aplicação de solvente eutético profundo natural (NADES) na extração líquido-líquido de poluente orgânico em efluente sintético

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título Bacharela em Engenharia Sanitária e Ambiental e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental

Florianópolis, 05 de julho de 2024.



Coordenação do Curso

Banca examinadora



Aline Alves Freitas, Dr.(a)

Orientadora

Prof. Nelson Libardi Junior, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ramon Lucas Dalsasso, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis - SC, 2024.

Este trabalho é dedicado aos meus pais e irmãos, cujo incondicional apoio e incentivo foram essenciais para que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela minha vida e por me ajudar a superar todos os obstáculos encontrados ao longo da minha jornada, mostrando-me que sempre há um caminho a seguir.

Agradeço aos meus pais que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida. Em especial, à minha mãe, cuja força e determinação me inspiram a buscar e perseguir os meus sonhos, sempre me ensinando que a educação é o nosso passaporte para o futuro.

Agradeço aos meus irmãos pelo apoio, carinho e suporte, e por estarem ao meu lado em todos os momentos, compartilhando tanto os bons quanto os desafiadores.

Aos meus orientadores, Aline, Jorge e à professora Maria Eliza, pela paciência, atenção, dedicação e, principalmente, pela oportunidade de me acolherem para a realização do meu TCC. Sou profundamente grata a vocês pela ajuda neste trabalho.

Aos amigos que fiz durante a graduação, que compartilharam comigo esta jornada, agradeço o apoio, companheirismo e pelos momentos de descontração e risadas. Saibam que levarei nossa amizade comigo para sempre.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), instituição pública de qualidade, em especial a todos os professores do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, meu sincero agradecimento.

“The only thing that separates women of color from anyone else is opportunity”.

(Viola Davis)

RESUMO

Com o contínuo desenvolvimento das indústrias e o aumento populacional desenfreado, um grande volume de poluentes orgânicos é lançado nos corpos hídricos devido ao despejo inadequado de efluentes urbanos, comprometendo a qualidade desses recursos e ameaçando a segurança ecológica e a saúde humana. Os métodos convencionais de tratamento de efluentes são insuficientes para promover a remoção eficaz de diversos contaminantes, tornando-se necessário o desenvolvimento de novas abordagens. Dentre as técnicas emergentes podemos destacar a extração líquido-líquido, principalmente quando associada aos solventes eutéticos profundos, que surge como uma alternativa promissora, oferecendo eficiência, baixa toxicidade e custo acessível. Portanto, esse trabalho apresenta a aplicação de um solvente eutético natural, composto por mentol e ácido caprílico, na extração líquido-líquido de poluente orgânico em efluente sintético, utilizando o azul de metileno como analito padrão. A caracterização do solvente eutético natural foi realizada por meio de análise de espectroscopia no infravermelho, que permitiu comprovar a formação do solvente. A curva de calibração do analito apresentou uma boa correlação na faixa de concentração estudada, evidenciada por um coeficiente de determinação satisfatório, sendo utilizada para quantificar o azul de metileno e calcular os índices de remoção nas etapas subsequentes. A metodologia de extração foi otimizada através dos seguintes parâmetros: tempo de separação (30 s), proporção de volume de fase (2:1 efluente/solvente), concentração inicial do poluente (6 mg L^{-1}), pH do meio (6,0) e número de ciclos de extração (2 ciclos), resultando em uma eficiência de remoção na faixa de 79 a 86%. Desta forma, a metodologia proposta demonstrou ser uma solução sustentável e eficiente para a remoção de contaminantes orgânicos em efluentes.

Palavras-chave: Solvente eutético profundo. Sustentabilidade. Remoção de poluentes. Efluente.

ABSTRACT

With the continuous development of industries and the unrestricted population growth, a large volume of organic pollutants is being released into water bodies due to inadequate discharge of urban effluents, compromising the quality of these resources and threatening ecological safety and human health. Conventional wastewater treatment methods are insufficient to promote the removal of various contaminants, and new approaches need to be developed. Among the emerging techniques we can highlight liquid-liquid extraction, mainly when associated with deep eutectic solvents, which emerges as a promising alternative, offering efficiency, low toxicity and cost-effectiveness. Therefore, this work presents the application of a natural eutectic solvent, composed of menthol and caprylic acid, in the liquid-liquid extraction of an organic pollutant in synthetic effluent, using methylene blue as standard analyte. The natural eutectic solvent was characterized through infrared spectroscopy analysis, which confirmed the formation of the solvent. The calibration curve of the analyte showed good correlation within the studied concentration range, evidenced by a satisfactory determination coefficient, being used to quantify the methylene blue and calculate the removal rates in subsequent stages. The extraction methodology was optimized through the following parameters: separation time (30 s), phase volume ratio (2:1 effluent/solvent), initial pollutant concentration (6 mg L⁻¹), medium pH (6.0), and number of extraction cycles (2 cycles), resulting in a removal efficiency ranging from 79% to 86%. Thus, the proposed methodology has proven to be a sustainable and efficient solution for the removal of organic contaminants in effluents.

Keywords: Deep eutectic solvent. Sustainability. Removal of pollutants. Effluent.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO.	24
FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	27
FIGURA 3. DIAGRAMA DE FASES PARA UMA MISTURA DE DOIS COMPONENTES FORMANDO UM DES.....	30
FIGURA 4. ESTRUTURA MOLECULAR DO ÁCIDO CAPRÍLICO E MENTOL, PRECURSORES SELECIONADOS PARA SÍNTESE DO NADES.	32
FIGURA 5. ESTRUTURA MOLECULAR DO AZUL DE METILENO.	34
FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SÍNTESE DO NADES.....	36
FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.	37
FIGURA 8. (A) SOLUÇÕES DE AZUL DE METILENO NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 2,0 A 12,0 MG L ⁻¹ . (B) CURVA DE CALIBRAÇÃO EXTERNA.	40
FIGURA 9. (A) IMAGEM DO NADES SINTETIZADO. (B) SEPARAÇÃO DE FASES ENTRE NADES E EFLUENTE SINTÉTICO.....	41
FIGURA 10. REPRESENTAÇÃO DA LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO ENTRE O ÁCIDO CAPRÍLICO E O MENTOL.	42
FIGURA 11. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO MENTOL, ÁCIDO CAPRÍLICO E NADES.....	42
FIGURA 12. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE CENTRIFUGAÇÃO NOS SEGUINTE TEMPOS: (A) 15, (B) 30, E (C) 45 SEGUNDOS, UTILIZANDO UMA SOLUÇÃO DE AM (2,0 MG L ⁻¹).	44
FIGURA 13. ESTUDO DA VARIAÇÃO DO VOLUME DE FASES ENTRE EFLUENTE SINTÉTICO E NADES NAS SEGUINTE PROPORÇÕES, RESPECTIVAMENTE: (A) 1:1, (B) 2:1 E (C) 3:1, UTILIZANDO UMA SOLUÇÃO DE AM (2,0 MG L ⁻¹).	45
FIGURA 14. PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO POLUENTE (%) EM FUNÇÃO DA PROPORÇÃO DE EFLUENTE SINTÉTICO: NADES, UTILIZANDO UMA SOLUÇÃO DE AM (2,0 MG L ⁻¹).	46
FIGURA 15. PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO POLUENTE (%) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO NA FAIXA DE 2 A 8 MG L ⁻¹	47
FIGURA 16. (A) ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO AZUL DE METILENO (6,0 MG L ⁻¹) EM DIFERENTES VALORES DE PH. (B) VALORES DE ABSORÇÃO EM FUNÇÃO DO PH NO COMPRIMENTO DE ONDA (λ) = 665 NM.	48

FIGURA 17. REPRESENTAÇÃO DAS DIFERENTES ESTRUTURAS MOLECULARES DO AZUL DE METILENO EM RESPOSTA AO PH: (A) MOLÉCULA PROTONADA. (B) MOLÉCULA PARCIALMENTE DESPROTONADA. (C) MOLÉCULA DESPROTONADA.	49
FIGURA 18. PERCENTUAL DE REMOÇÃO (%) DO POLUENTE EM FUNÇÃO DO PH, UTILIZANDO UMA SOLUÇÃO DE AM (6,0 MG L ⁻¹).	50
FIGURA 19. PERCENTUAL DE REMOÇÃO (%) EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CICLOS DE EXTRAÇÃO, UTILIZANDO UMA SOLUÇÃO DE AM 6,0 MG L ⁻¹).	51
FIGURA 20. COMPARAÇÃO VISUAL DA COR INICIAL (A) DO AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA (TUBO À DIREITA) E EM SOLVENTE EUTÉTICO (TUBO À ESQUERDA); E SUA DEGRADAÇÃO APÓS 5 DIAS EM TUBOS AO ABRIGO DA LUZ (B) E TUBOS EXPOSTOS A LUZ NATURAL (C).	54

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1. FORMAS DE CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA.	21
QUADRO 2. CLASSIFICAÇÃO GERAL DE PERIGO DOS SOLVENTES ORGÂNICOS.	28
QUADRO 3. RELAÇÃO DE EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS.	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DES	Solvente eutético profundo (do inglês, “deep eutectic solvent”)
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
ELL	Extração líquido-líquido
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, Fourier-transform infrared spectroscopy)
HBA	Aceitador de Ligação de Hidrogênio (do inglês, “hydrogen bond acceptor”)
HBD	Doador de Ligação de Hidrogênio (do inglês, “hydrogen bond donor”)
NADES	Solventes eutéticos profundos naturais (do inglês, “natural deep eutectic solvent”)
POAs	Processos Oxidativos Avançados
UV	Radiação Ultravioleta
Vis	Radiação Visível

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PONTOS DE FUSÃO DOS COMPONENTES PRECURSORES E DO NADES SINTETIZADO.	33
TABELA 2. PROPORÇÕES TESTADAS DE EFLUENTE SINTÉTICO E SOLVENTE EUTÉTICO EMPREGADAS NA REMOÇÃO DO POLUENTE, UTILIZANDO UMA SOLUÇÃO DE AM (2,0 MG L ⁻¹).....	45

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1:.....	38
EQUAÇÃO 2 :.....	50

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS	21
3.2 TRATAMENTO DE ESGOTO	22
3.2.1 Tratamento por Processos Oxidativos Avançados	24
3.2.2 Tratamento por Processos Físicos	25
3.3 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	26
3.4 SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO	29
3.5 SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO NATURAL	31
3.6 AZUL DE METILENO	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	35
4.2 INSTRUMENTAÇÃO	35
4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NADES	35
4.4. PREPARO DO EFLUENTE SINTÉTICO	36
4.5 CURVA DE CALIBRAÇÃO	37
4.6. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	37
4.8 EFEITO DO VOLUME DE FASES	38
4.9 TESTE DE OTIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO	38
4.10 TESTE DE OTIMIZAÇÃO DO PH	38
4.11 INFLUÊNCIA DOS CICLOS DE EXTRAÇÃO	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO	40
5.2 SÍNTESE DO NADES	40
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO NADES POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO	41
5.4 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO	43
5.5 EFEITO DO VOLUME DE FASES	44
5.6 EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO EM RELAÇÃO A CONCENTRAÇÃO	46

5.7 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO PH	47
5.8 INFLUÊNCIA DOS CICLOS DE EXTRAÇÃO	51
6. CONCLUSÃO	53
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	54
8. REFERÊNCIAS.....	55

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos, a preocupação com a poluição ambiental tem crescido em proporções alarmantes devido a uma série de fatores, incluindo o aumento desenfreado da população, o planejamento urbano inadequado, a expansão das indústrias e o crescimento da produção agrícola. Esses elementos têm desencadeado uma degradação significativa dos recursos hídricos e uma redução na qualidade geral do meio ambiente. (LANGANKE, 2017). Nesse contexto, TUCCI et al. (2008) destacam que as áreas urbanas desempenham um papel crucial na contaminação das águas, devido ao despejo de esgoto doméstico, industrial e pluvial, resultando em impactos ambientais adversos nos corpos hídricos. O efluente, veículo desses contaminantes, transporta uma variedade de poluentes, incluindo compostos orgânicos, metais, nutrientes, patógenos e outras substâncias nocivas.

A intensificação da urbanização tem promovido a instauração de um ciclo de contaminação, no qual as águas residuais produzidas pela população urbana, desprovidas de tratamento adequado, acabam por ser despejadas nos rios comprometendo a qualidade desse sistema hídrico (FLORÊNCIO AND MALPASS et al., 2014). Aproximadamente um terço de todos os compostos orgânicos produzidos no mundo têm como destino o meio ambiente. Cerca de 800 compostos químicos têm sido detectados em diferentes amostras de água e, entre eles, 118 são considerados mundialmente como prioritários para efeito de controle ambiental (SIMÕES, 2013). Essas substâncias, sejam sintéticas ou naturais, têm o potencial de interagir com diversos ecossistemas, podendo causar danos tanto para os seres humanos quanto para o meio ambiente (CARNEIRO, 2016).

A Resolução CONAMA 357, complementada pela Resolução 430/11, estabelece parâmetros, padrões e diretrizes para o descarte de efluentes em corpos de água receptores, vedando o despejo de poluentes orgânicos (CONAMA, 2011). Embora a legislação imponha limites, ela aborda apenas uma fração destes poluentes (como, por exemplo, pesticidas), deixando de abranger diversas outras classes, como fármacos, hormônios, corantes e outros contaminantes emergentes.

No Brasil, o tratamento de esgoto é tradicionalmente realizado em tanque de aeração, seguido de decantação e finalizado pela desinfecção por ultravioleta (em pequenas cidades o uso de hipoclorito de sódio é bastante comum nesta etapa do tratamento). Porém, os efluentes industriais são bastante diversificados na sua

composição química, podendo conter poluentes potencialmente tóxicos e resistentes aos sistemas convencionais de tratamento (BITTENCOURT et al., 2016; CARNEIRO, 2016). A ineficiência destes processos em remover contaminantes pode ser confirmada pela constante presença destes compostos na água, solos e em lodos de efluentes domésticos e industriais. No caso dos lodos, a contaminação por poluentes orgânicos impossibilita que estes resíduos possam ser utilizados na agricultura ou reciclados para outras aplicações. Este mesmo efeito danoso se estende a solos e especialmente a água, que são de amplo uso em atividades agrícolas, domésticas e industriais (BITTENCOURT et al., 2016).

Sendo assim, torna-se fundamental o estudo e desenvolvimento de novas metodologias para a remoção destes contaminantes. Atualmente, as técnicas utilizadas para a remoção e degradação de poluentes orgânicos em efluentes incluem o uso de membranas de filtração (SHI et al.; 2023), filtros biológicos (GUO et al., 2023), adsorção em carvão ativado (IDRIS et al., 2024) e processos oxidativos avançados (KHAN et al.; 2023), entre outros. No entanto, apesar de apresentarem eficiência na remoção de algumas classes de contaminantes, estas metodologias possuem desvantagens como alto custo operacional e energético, necessidade de manutenção regular e mão de obra especializada, e a possibilidade de geração de subprodutos tóxicos do tratamento. Neste sentido, a técnica de extração líquido-líquido se mostra como uma alternativa vantajosa devido a sua eficiência e seletividade, principalmente quando aliada a utilização de solventes verdes como, por exemplo, os solventes eutéticos.

Os solventes eutéticos profundos consistem em uma mistura de dois ou mais compostos que produzem um produto com um ponto de fusão muito inferior ao dos componentes individuais, e são uma alternativa aos solventes orgânicos tradicionais. Suas características incluem estabilidade térmica e baixa volatilidade, juntamente com um custo acessível e um processo de síntese simples, exigindo apenas agitação e aquecimento (SARKAR AND PANDEY et al., 2023; SMITH et al., 2014). O uso de componentes naturais como açúcares e ácidos orgânicos na mistura eutética formam os chamados solventes eutéticos profundos naturais (NADES) (SMITH et al., 2014), que conferem baixa toxicidade, biocompatibilidade e capacidade de biodegradação às misturas eutéticas resultantes. A diversidade de combinações disponíveis para a formação de solventes eutéticos permite também a modulação das propriedades físico-químicas de acordo com as necessidades de aplicação.

O presente estudo apresenta o uso de solvente eutético profundo natural à base de ácido caprílico e mentol, como fase extratora para a técnica de extração líquido-líquido, aplicada à remoção de poluente orgânico em efluente sintético.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a aplicação de solvente eutético profundo natural (NADES) a base de mentol e ácido caprílico na extração líquido-líquido de poluente orgânico em efluente sintético.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o solvente eutético profundo natural a partir de mentol e ácido caprílico;
- Caracterizar o solvente eutético profundo natural através da análise de espectroscopia de infravermelho;
- Construir a curva de calibração externa para o azul de metileno (AM);
- Otimizar os parâmetros de extração líquido-líquido do efluente sintético a base de azul de metileno (utilizado como padrão de poluente orgânico) incluindo: tempo de separação, volume de fase (proporção solvente eutético/poluente), concentração inicial do poluente, pH do meio reacional, e avaliação dos ciclos de extração, utilizando a metodologia proposta.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS

As águas superficiais são aquelas que não penetram no solo, acumulam-se na superfície, escoam e dão origem a rios, riachos, lagoas e córregos (ANA, 2020), sendo uma das principais fontes de abastecimento de água potável do planeta. Com o crescimento da população, houve um aumento na utilização das águas superficiais, isso porque estas são usadas para realização das mais diversas atividades em diferentes setores da economia, tais como de bens e serviços, comércio, indústria, produção de energia e agronegócio. Devido ao intenso uso, as águas superficiais têm recebido uma crescente descarga de produtos químicos perigosos ao meio ambiente o que tem afetado o equilíbrio dos ecossistemas naturais (WHITE et al., 1998; SHAO et al., 2019; BAILÃO et al., 2020ab).

O Brasil possui uma distribuição pouco uniforme dos recursos hídricos, a região amazônica, que comporta menos de 5% da população, concentra 70% da água doce disponível no país. O aumento populacional e a poluição hídrica representam ameaças à segurança hídrica, sendo esta última uma das principais causas da redução da disponibilidade de água potável (IBGE, 2023).

As atividades humanas são as principais responsáveis pela contaminação das águas. Água contaminada ou poluída é aquela que sofre alterações em sua composição até ficar imprópria para uso (LANA, 2013; GOMES et al., 2018; CAVALCANTE, 2020; MENDES, 2020). Há três formas principais de contaminação de um corpo ou curso d'água: física, biológica e química, conforme o Quadro 1.

Quadro 1. Formas de contaminação da água.

Tipo de contaminação	Consequência
Forma física	Altera as características físicas da água, como temperatura e cor.
Forma biológica	Consiste na introdução de organismos ou microrganismos estranhos àquele ecossistema, ou então no aumento danoso de determinado organismo ou microrganismo já existente.
Forma química	Presença de substâncias químicas tóxicas na água.

Fonte: Adaptado Mendes et al., (2020).

A poluição da água pode manifestar-se de duas formas: pontual ou difusa. A contaminação pontual é originada pela liberação de resíduos industriais e de estações de tratamento de esgoto, sendo localizada e facilmente identificável. Por outro lado, a contaminação difusa resulta do escoamento urbano superficial, das atividades agrícolas e da deposição atmosférica. Quando difusa, a poluição se dispersa pela região, tornando-se mais desafiadora de detectar, monitorar e remediar (SODRÉ, 2012; YOGUI; LEONEL; COMBI, et al., 2020; MENDES, 2020 PUIATTI, 2022).

A contaminação da água pode ser causada por uma variedade de compostos, incluindo substâncias inorgânicas e orgânicas. Os poluentes inorgânicos incluem metais, como chumbo, mercúrio e arsênico, bem como nutrientes, como nitrogênio e fósforo, que podem levar à eutrofização e à proliferação de algas prejudiciais. Os poluentes orgânicos, por outro lado, são compostos que contêm átomos de carbono e podem ser derivados de fontes naturais ou sintéticas (EMBRAPA,2018; BERNSTEIN et al., 2022; SOUSA,2023; BAIRD et al., 2002). Os chamados poluentes orgânicos se constituem num grupo de substâncias químicas que, dependendo de sua concentração no meio ambiente, seja ar, água ou solo, podem causar danos significativos (CAVALCANTE et al., 2020; YOGUI; LEONEL; COMBI et al., 2020). A sua resistência à biodegradação amplifica esses efeitos, tornando-os uma preocupação ambiental devido à persistência e potencial impacto prolongado (SOUSA,2023; BAIRD et al., 2002).

De acordo com a Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA,2020), grandes volumes de esgoto tratado de maneira inadequada e efluentes industriais e agrícolas são despejados diariamente nos corpos d'água em todo o mundo, ocasionando sua contaminação por organismos patogênicos, metais traço e produtos químicos potencialmente tóxicos. Atualmente, a maioria dos efluentes é tratada em estações por meio dos métodos convencionais; entretanto, a crescente complexidade dos efluentes pode ser um fator limitante da eficiência de alguns dos processos de tratamento (NOGUEIRA et al., 2007).

3.2 TRATAMENTO DE ESGOTO

As Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) desempenham um papel fundamental na minimização da poluição, removendo parcialmente as cargas de poluentes antes que os efluentes sejam lançados no corpo hídrico receptor (VON

SPERLING, 2007). Dentro dessas estações, uma variedade de métodos e processos são empregados, sendo eles físicos, químicos e biológicos (JORDÃO; PESSOA, 2011). Abaixo são exemplificados os métodos convencionais de tratamento de esgoto.

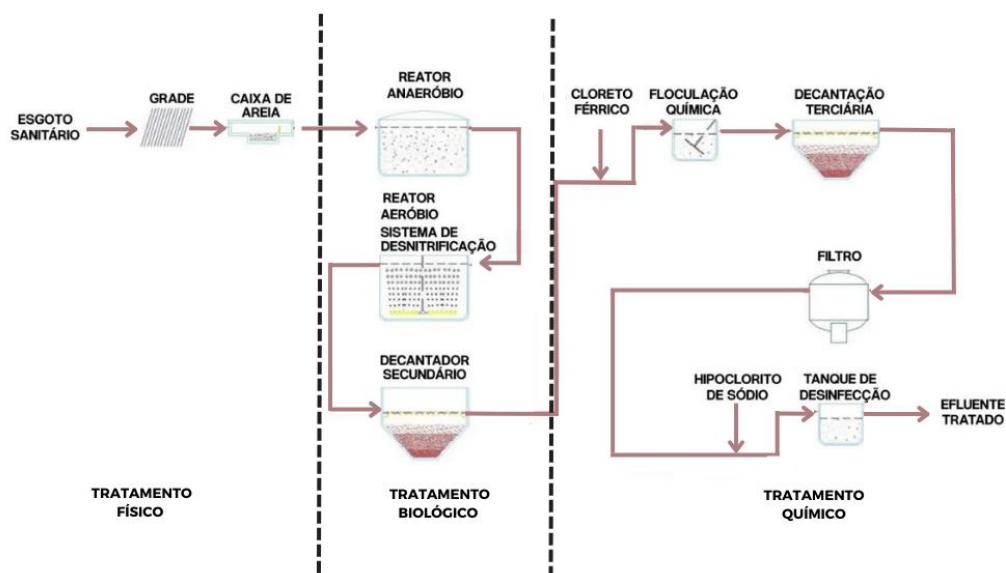
Nas operações físicas, predomina a aplicação de forças físicas, através do uso de grades, sedimentação, floculação, filtração, misturas, entre outros (LANA, 2013; FLORINDO, et al., 2017). O processo de tratamento do efluente começa com a etapa de gradeamento ou peneiras rotativas, onde ocorre a separação de sólidos de grandes dimensões. Após o desarenamento em caixas de areia, onde a areia é removida por sedimentação, o esgoto passa pelo processo de desengorduramento, onde a gordura é separada em uma caixa específica para esse fim, chamada caixa de gordura. Após essa fase, o esgoto é encaminhado para a pré-aeração, onde ocorre a equalização de cargas de poluentes e caudais. Por último, nos sedimentadores primários ocorre a separação da matéria poluente da água, através do processo de sedimentação (SILVA, 2013; SILVA, 2020).

Nas operações químicas, são utilizados métodos onde a remoção ou conversão de contaminantes se dá através da adição de produtos químicos ou em decorrência de reações químicas, como por exemplo, métodos de adsorção, precipitação e desinfecção (LANA, 2013; FLORINDO, et al., 2017). De acordo com Silva (2013), este processo visa aprimorar a eficácia do sistema, uma vez que, no processo físico, a adição de agentes químicos muitas vezes auxilia na promoção da floculação. Isso resulta na formação de grandes flocos de matéria orgânica, facilitando a sedimentação. A eficiência do sistema de tratamento pode atingir até 60% nessa etapa, podendo ser ainda maior, dependendo da operação da ETE.

Já as operações biológicas consistem em métodos nos quais a remoção dos contaminantes é realizada pela ação de microrganismos nos reatores biológicos, onde estes consomem a matéria orgânica (FLORINDO, et al., 2017; MENDES, 2020). Estes reatores contêm tanques que armazenam grande quantidade de microrganismos aeróbicos, requerendo aeração. Dependendo do modo de operação da ETE esse tratamento pode ter eficiência de até 95% (SILVA, 2013). O tratamento biológico é muito utilizado, porém pode apresentar problemas operacionais dependendo das características do efluente, do meio em que se encontra e da presença de materiais tóxicos e não biodegradáveis. A grande quantidade de biomassa gerada para que haja a completa oxidação da matéria orgânica também é uma desvantagem, além de apresentar uma faixa estreita de pH e dificuldade de acomodar o lodo (TEIXEIRA;

JARDIM, 2004; SILVA,2020). Na Figura 1, é ilustrado o esquema de funcionamento de uma ETE, demonstrando os processos de tratamento físico, químico e biológico.

Figura 1. Esquema de funcionamento de uma Estação de Tratamento de Esgoto.



Fonte: Mendes, (2020).

Estudos recentes destacam uma crescente preocupação com a presença de contaminantes orgânicos nos efluentes de ETEs, devido à persistência dessas substâncias mesmo após o tratamento convencional (MELO et al., 2010; SILVA,2020). A diversidade de compostos químicos no efluente representa um desafio significativo para sua completa remoção, especialmente porque os compostos orgânicos tendem a ser mais resistentes à degradação biológica (DIAS, 2011; SILVA,2020). Sendo assim, é de extrema importância o desenvolvimento e a aplicação de novas tecnologias mais eficazes para degradação e/ou remoção desses poluentes.

3.2.1 Tratamento por Processos Oxidativos Avançados

Uma alternativa eficaz para a degradação de diversos compostos orgânicos presentes em águas residuais é o tratamento por Processos Oxidativos Avançados (POAs) (DIAS, 2011). Os POAs são baseados na geração de radicais livres, em especial o radical hidroxil ($\text{OH}\cdot$). Este radical possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos orgânicos (NOGUEIRA & JARDIM,

1998; SOUZA et al., 2010; TIBURTIUS & PERALTA-ZAMORA, 2004). O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando assim início a uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies inócuas, como CO₂ e H₂O (DAVIS, 2013; SILVA, 2020).

Nos diversos Processos Oxidativos Avançados, são aplicados diferentes reagentes químicos oxidantes como o ozônio (O₃) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) associados à radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), e catalisadores como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA et al., 2007), podendo envolver sistemas homogêneos ou heterogêneos.

Dentre os POAs heterogêneos, destacam-se os processos de ozonização (sistemas gás-líquido) e os processos semicondutores/UV (sistemas sólido-líquido). Porém, de forma geral, os processos heterogêneos apresentam sérias limitações devido aos fenômenos de transferência de massa. Por outro lado, dentre os POAs homogêneos, pode-se destacar os sistemas que envolvem a combinação entre íons de ferro e peróxido de hidrogênio, na ausência e na presença de radiação UV-Vis, sendo denominados como processo Fenton e processo foto-Fenton, respectivamente. Esses processos apresentam significativas taxas de degradação, além de não apresentarem limitações por transferência de massa, uma vez que todas as espécies químicas já estão na fase aquosa (AGUENA, 2021, SOUZA, 2010; NOGUEIRA et al., 2007).

Sendo assim, apesar de sua elevada eficiência no tratamento de efluentes, os POAs ainda se apresentam como uma técnica com elevado custo (COMNINELLIS et al., 2008), especialmente em efluentes com alto grau de poluição (SCOTT & OLLIS, 1997). Além disso, a complexidade e os recursos exigidos pelos POAs constituem outra desvantagem, a necessidade de um controle meticuloso dos parâmetros requer uma atenção constante e uma infraestrutura adequada, o que pode resultar em uma operação mais complexa e com custos mais elevados, especialmente em escala industrial (ANDREOZZI et al., 2003).

3.2.2 Tratamento por Processos Físicos

Os métodos de adsorção e filtração em membrana são amplamente aplicados para a remoção de poluentes encontrados nos efluentes. De acordo com Kunz (2002), a adsorção com carvão ativado é um dos processos físicos mais empregados no

tratamento de efluentes e na remoção de corantes têxteis. Além disso, o uso de tecnologias de membranas, como osmose reversa, microfiltração, nanofiltração e ultrafiltração, tem se mostrado altamente atrativo devido à possibilidade de reutilização da água no processo industrial.

O processo de adsorção envolve a transferência de massa e fenômenos físico-químicos, onde o poluente estando em fase líquida será absorvido por uma superfície em fase sólida. A superfície sólida é chamada de adsorvente enquanto os poluentes que se aderem nela são chamados de adsorvatos (PEREIRA et al., 2008). Embora seja altamente eficaz, a adsorção pode ser considerada dispendiosa, dependendo do tipo de adsorvente utilizado (SIMÕES, 2013).

Já o tratamento por filtração em membrana ocorre pela passagem dos efluentes em alta pressão em um sistema contendo filtros com membranas específicas. Para cada tipo de contaminante é escolhida uma membrana, conforme a porosidade e composição química, tendo como foco o constituinte que se deseja remover. A nanofiltração, a microfiltração e a ultrafiltração podem ser aplicadas para remoção de diferentes tipos de contaminantes, porém podem apresentar problemas quanto ao rompimento ou o entupimento das membranas. Os poluentes ficam aderidos nas membranas após o tratamento, o que gera resíduos no final do processo, não sendo ideal para tratamentos em grande escala (METCALF & EDDY, 2016; SALIH, 2021).

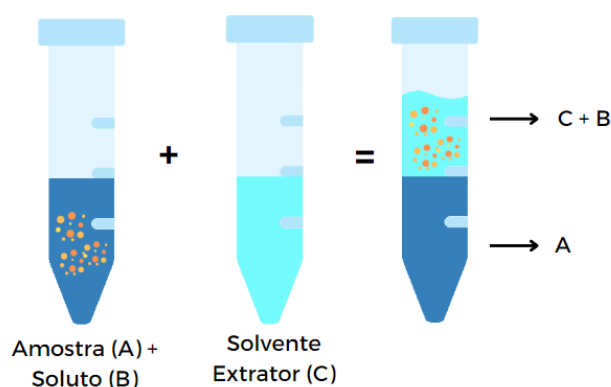
Neste contexto, torna-se crucial o desenvolvimento de novas técnicas aplicadas à remoção de contaminantes em efluentes. Dentre os métodos alternativos, podemos destacar o processo de extração líquido-líquido, conhecido por sua simplicidade operacional e capacidade de remoção de diferentes classes de poluentes orgânicos.

3.3 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A extração líquido-líquido (ELL) é um processo de separação amplamente utilizado na indústria química e de processos, com o objetivo de transferir seletivamente uma ou mais substâncias de uma fase líquida para outra. Esse método de extração é baseado na diferença de solubilidade das substâncias alvo entre duas fases imiscíveis, geralmente uma fase aquosa e uma fase orgânica (TREYBALL, 1980; VELASCO, 2019;). O resultado deste contato é a obtenção de duas frações

após a separação das fases: um extrato - que é o solvente utilizado, impregnado com o soluto (analito), e um refinado - a amostra inicial sem o soluto (MOURA, 1997; MOURA, 2023). Na Figura 2 é representado o esquema do processo de extração líquido-líquido.

Figura 2. Representação do processo de extração líquido-líquido.



Fonte: Autora (2024).

Solventes a base de hidrocarbonetos são frequentemente utilizados como agentes extratores no processo de ELL devido à sua habilidade em dissolver compostos apolares e facilitar separações de fase. Por outro lado, apresentam desafios como inflamabilidade, além da volatilidade desses solventes contribuir para a poluição do ar. Além disso, a reutilização destes solventes nem sempre é economicamente viável, sendo muitos deles tóxicos, representando riscos para a saúde humana e ao meio ambiente. Um estudo conduzido por Prat, Hayler e Wells et al., (2014) classificou os solventes em seis categorias, variando de "recomendado" a "altamente perigoso" (Quadro 2). Esta classificação destaca a complexidade na escolha de solventes, pois muitas vezes é necessário equilibrar a eficiência da reação com os potenciais impactos adversos.

Quadro 2. Classificação geral de perigo dos solventes orgânicos.

Classificação	Solvente
Recomendado	Água, EtOH, i -PrOH, n -BuOH, EtOAc, i -PrOAc, n -BuOAc, anisol, sulfolano.
Recomendado ou problemático?	MeOH, t -BuOH, álcool benzílico, etilenoglicol, acetona, MEK, MIBK, ciclohexanona, MeOAc, AcOH, Ac ₂ O.
Problemático	Me-THF, heptano, Me-ciclohexano, tolueno, xilenos, clorobenzeno, acetonitrila, DMPU, DMSO.
Problemático ou perigoso?	MTBE, THF, ciclohexano, DCM, ácido fórmico, piridina.
Perigoso	Éter diisopropílico, 1,4-dioxano, DME, pentano, hexano, DMF, DMAc, NMP, metoxietanol, TEA.
Altamente perigoso	Éter dietílico, benzeno, clorofórmio, CCl ₄ , DCE, nitrometano.

EtOH - Etanol, **i-PrOH** -Isopropanol, **n-BuOH** - n-Butanol, **EtOAc** -Acetato de etila, **i-PrOAc** -Acetato de isopropila, **n-BuOAc** - Acetato de n-butila, **MeOH** - Metanol, **MEK** - Metiletilcetona, **MIBK** – Metilisobutilcetona, **MeOAc** - Acetato de metila, **AcOH** - Ácido acético, **Ac₂O** - Anidrido acético, **Me-THF** - 2-Metiltetraidrofurano, **DMPU** - N,N'-Dimetilpropilenoúrea, **DMSO** – Dimetilsulfóxido, **MTBE** - Metil-terc-butil-éter, **THF** -Tetraidrofurano, **DCM** – Diclorometano, **DME** - Dimetil éter, **DMF** - Dimetilformamida, **DMAc** – Dimetilacetamida, **NMP** - N-Metil-2-pirrolidona, **TEA** – Trietilamina, **CCl₄** -Tetracloroeto de carbono e **DCE** -1,2-Dicloroetano.

Fonte: Prat D, Hayler J, Wells A. et al., (2016).

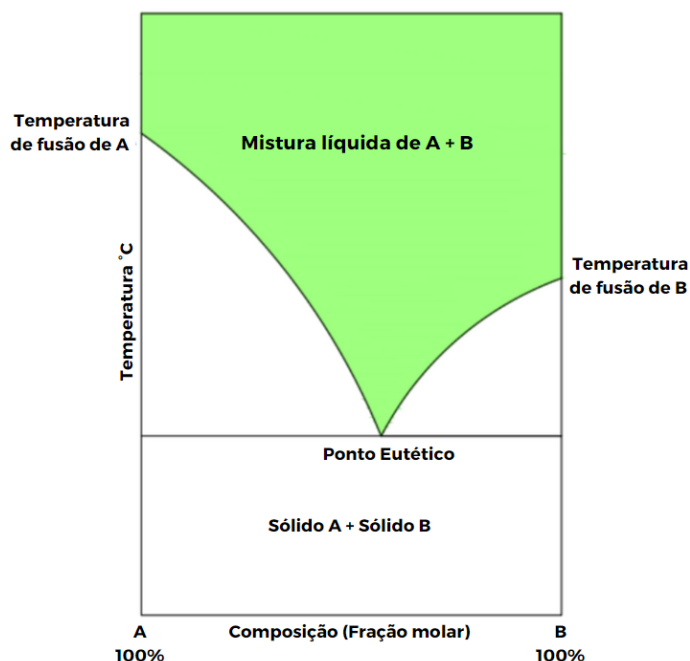
O regulamento europeu conhecido como 'Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos' (REACH) (Prat D, Hayler J, Wells A al., (2014) estabeleceu restrições ao tolueno, clorofórmio e diclorometano, solventes comumente utilizados na metodologia de extração líquido-líquido, devido aos seus perigos específicos. Nesse contexto, os solventes eutéticos profundos (DES) têm recebido significativa atenção como uma alternativa aos solventes orgânicos tradicionais aplicados nos processos de extração. (DAI et al., 2013).

3.4 SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO

Os solventes eutéticos profundos (DES, do inglês “deep eutectic solvent”) são formados pela interação entre uma molécula capaz de doar ligação de hidrogênio (HBD, do inglês “hydrogen bond donor”) e outra capaz de aceitar (HBA, do inglês “hydrogen bond acceptor”) (DAI et al., 2013; HADDAD, 2023, p. 15). As ligações de hidrogênio são interações intermoleculares onde um átomo de hidrogênio está posicionado entre dois átomos fortemente eletronegativos, geralmente flúor (F), oxigênio (O) ou nitrogênio (N). Esses átomos eletronegativos atraem fortemente os elétrons de suas ligações covalentes, deixando o átomo de hidrogênio quase desprovido de sua nuvem eletrônica. Devido ao seu pequeno tamanho, o hidrogênio consegue se aproximar bastante de outros átomos eletronegativos em moléculas adjacentes (ATKINS, 2008). Nesse contexto, o hidrogênio, com sua carga parcial positiva, interage fortemente com um par de elétrons isolados de um átomo eletronegativo próximo, formando uma ligação de hidrogênio.

Por definição, um ponto eutético, que origina o nome destes solventes, ocorre quando dois compostos são misturados em determinada temperatura e proporção exata, resultando em uma fase líquida com ponto de fusão menor que seus componentes individuais (HADDAD, 2023, p. 18). Esta diminuição ocorre devido às interações das ligações de hidrogênio ou interações de Van der Waals entre o HBA e o HBD. A Figura 3 mostra o diagrama de fases de uma mistura eutética e o ponto eutético.

Figura 3. Diagrama de fases para uma mistura de dois componentes formando um DES.



Fonte: Adaptado Sales et al., (2018).

Os DES apresentam qualidades vantajosas, dentre elas pureza elevada, método de preparação simples e com custo reduzido, alta estabilidade, baixa viscosidade, baixa toxicidade, baixo ponto de fusão (líquidos à temperatura ambiente), biodegradabilidade, e potencial reciclabilidade tornando-se assim uma alternativa sustentável em comparação com os solventes orgânicos convencionais derivados do petróleo (OSCH et al., 2015; FLORINDO; BRANCO; MARRUCHO, 2017; LLORENTE et al., 2021 HADDAD, 2023; SARKAR; PANDEY, 2023).

A primeira síntese dos solventes eutéticos foi relatada em 2007, em um estudo conduzido por Abbott et al 2007. Neste trabalho pioneiro, os pesquisadores demonstraram a síntese dos solventes eutéticos aquecendo uma mistura de sal (cloreto de colina) com um doador de hidrogênio (glicerol) em uma placa de aquecimento a 50°C, resultando na formação de um líquido transparente e homogêneo. Desde então, os solventes eutéticos têm sido amplamente explorados em diversas áreas da química, especialmente em catálise verde, extração de compostos bioativos e síntese de materiais avançados. Em relação à catálise verde, Smith et al. (2014) faz uma revisão de diversos estudos que demonstram a eficácia dos DES em diferentes reações catalíticas. No campo da extração de compostos bioativos, os DES mostram-se ideais devido à sua capacidade de dissolver uma ampla

gama de compostos. O estudo de Dai et al. (2013) explora o potencial dos DES como novos meios para tecnologias verdes, destacando sua eficácia na extração de compostos bioativos de plantas e materiais naturais. Além disso, os DES têm sido aplicados com sucesso na síntese de materiais avançados, como polímeros e nanomateriais, oferecendo uma abordagem mais sustentável para a fabricação desses materiais (ZHANG et al., 2012).

No contexto da remoção de poluentes, os solventes eutéticos emergem como uma solução promissora. Em um estudo conduzido por Mateusz et al. (2023), foi realizada uma revisão abrangente de pesquisas que exploram essa aplicação. Os resultados dessa análise revelaram que os solventes eutéticos têm sido empregados com sucesso na remoção de uma variedade de poluentes orgânicos emergentes, tais como produtos farmacêuticos (incluindo antibióticos como ciprofloxacina, sulfametoxazol, trimetoprim e vasoprotetor como dobesilato de cálcio), pesticidas (neon-icotinóides como imidaclopride, tiametoxam, nitenpiram, acetamipride), compostos fenólicos, íons metálicos, entre outros. Apesar do crescente interesse nos solventes eutéticos nos últimos anos, existem poucos estudos reportados sobre as aplicações dos DES na extração líquido-líquido para o tratamento de água e efluentes, e a maioria desses estudos permanece predominantemente teórica. Essa constatação ressalta a necessidade de mais pesquisas experimentais para avaliar a viabilidade e eficácia dos solventes eutéticos nesse contexto específico.

3.5 SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO NATURAL

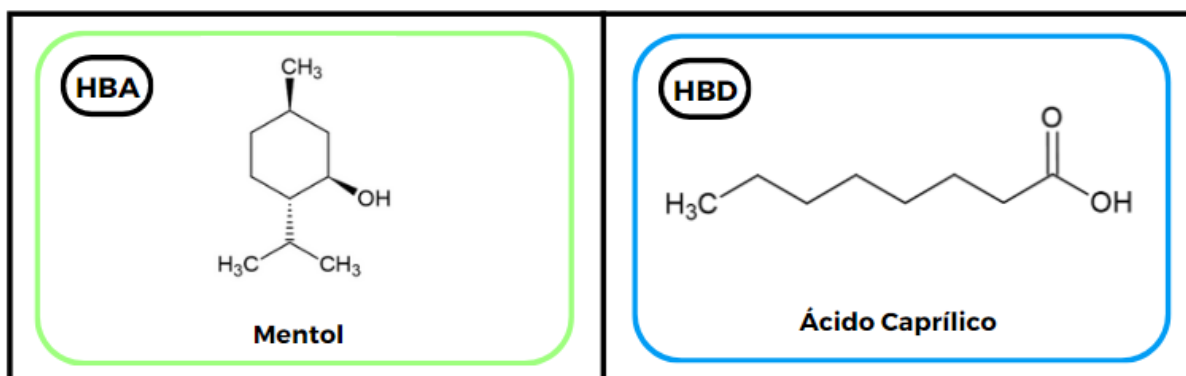
A utilização de compostos naturais como, por exemplo, aminoácidos, carboidratos, aminas e açúcares na formação de DES foi sugerida por Choi e colaboradores (CHOI et al., 2011), como forma de tornar o processo mais ecológico. A formação dos solventes eutéticos profundos naturais (NADES, do inglês “natural deep eutectic solvent”) ocorre da mesma maneira que os DES (SMITH et al., 2014; DAI et al., 2013, DIAS, 2016), e geralmente no preparo são utilizados aminas e aminoácidos como HBA e ácidos orgânicos e carboidratos como HBD ((DIAS, 2016).

Os NADES se destacam por suas propriedades vantajosas, incluindo biodegradabilidade, manipulação simples (sem necessidade de purificação durante a síntese) e baixo custo, características que estão alinhadas com os preceitos da Química Verde. Este campo da Química busca desenvolver tecnologias e reações

químicas que reduzam a poluição e protejam o meio ambiente (RAMOS, 2009; SANDRI; FILHO, 2019; AMORIM, 2021). A síntese de NADES adere aos princípios da Química Verde como, por exemplo, a economia atômica e redução dos resíduos gerados, a utilização de solventes e reagentes mais seguros, a preferência por reagentes de fontes renováveis, a eficiência energética e a minimização do risco de acidentes (RAMOS, 2009; SCHAFFEL et al., 2019; SANDRI; FILHO, 2019; DIAS, 2020).

Um exemplo de NADES é a combinação do ácido caprílico (Figura 4A) com o mentol (Figura 4B) (FAN et al.;2021), sendo o primeiro um ácido graxo e o segundo um álcool. A Figura 4 representa a estrutura molecular de ambos os compostos.

Figura 4. Estrutura molecular do ácido caprílico e mentol, precursores selecionados para síntese do NADES.



Fonte: Autora (2024).

Outro aspecto que caracteriza uma mistura eutética é o ponto de fusão significativamente inferior ao de seus componentes individuais. No estudo conduzido por Haddad (2023), foi caracterizado o NADES composto por mentol e ácido caprílico através da análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a qual revelou que o ponto de fusão do NADES sintetizado é notavelmente menor do que o de seus precursores individuais. Os valores de ponto de fusão dos componentes usados na síntese dos NADES estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Pontos de fusão dos componentes precursores e do NADES sintetizado.

Compostos	Ponto de Fusão (°C)
Ácido Caprílico	15,92
Mentol	8,20
NADES	-16,81

Fonte: Adaptado Haddad et al., (2023).

O ácido caprílico, também conhecido como ácido octanóico, é um ácido graxo saturado de cadeia curta, que possui oito átomos de carbono. Leite bovino, leite materno humano e determinados óleos específicos, como óleo de coco, por exemplo, são fontes naturais de ácido caprílico. Esse ácido, por ser um ácido graxo, está relacionado a muitos benefícios para a saúde, como por exemplo a diminuição da chance do risco de câncer e doenças cardíacas, entre outras (NAIR et al., 2005; RAHROVANI et al., 2018; HADDAD, 2023). Além de desempenhar papel essencial no metabolismo celular, os ácidos graxos que compõe o ácido caprílico, podem ser usados como intermediários químicos para a síntese de múltiplos produtos valiosos empregados na indústria química, como hidrocarbonetos alcano/alceno, álcoois graxos e ésteres alquílicos de ácidos graxos (MANCIULEA; DUMITRESCU, 2016; BAVISOTTO; RANA; HOPPER et al.; 2021; HADDAD, 2023).

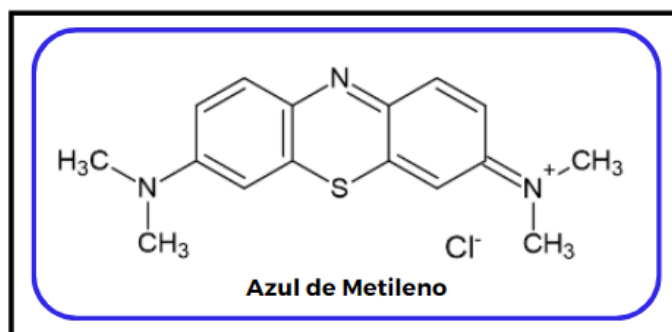
O mentol é um álcool (presença do grupo -OH) cíclico monoterpênico e apresenta propriedades bactericidas e fungicidas. É um composto abundante e de baixo custo (aproximadamente 300 reais /kg), extraído das espécies *Mentha* (POSSENTI et al., 2013, p. 8), e possui uso popular como condimento aromático na alimentação e como chás medicinais, além da sua aplicação em indústrias químicas e agroquímicas, e na área farmacêutica, sendo utilizado para diminuir os sintomas da bronquite, sinusite, gripe e condições análogas (LEE et al. 2019, POSSENTI et al., 2013; BRICHI, 2019). O mentol tem se destacado como um candidato promissor para a preparação de solventes sustentáveis, baratos e hidrofóbicos. Na literatura, a aplicação de misturas eutéticas contendo mentol têm sido relatadas em diversas referências (RIBEIRO ET AL.; 2015; NOLLA, SEVERO E MIGOTT, 2005; E HADDAD, 2023). O primeiro NADES hidrofóbico baseado em compostos naturais foi proposto por Florindo et al. (2019), tendo combinado L-mentol com vários ácidos carboxílicos.

Essa característica apolar dos NADES hidrofóbicos contribui para uma maior eficiência do método de extração, devido à ausência de lixiviação da fase orgânica para a fase aquosa e alta interação com compostos orgânicos de cadeia longa, tornando-se uma excelente alternativa para remoção de poluentes como fármacos, pesticidas e corantes.

3.6 AZUL DE METILENO

O cloreto de metiltionínio, mais conhecido como azul de metileno (AM) é um corante aromático heterocíclico solúvel em água ou em álcool (SANTOS, 2010), e possui diversas aplicações nas áreas química e biológica, sendo usado por exemplo como indicador redox, na reação de Fehling, na técnica de coloração Gram e na coloração de Jenner (DIAS, 2016; ANTONIASSI, 2021). Na Figura 5 é possível observar a estrutura química desse composto.

Figura 5. Estrutura molecular do Azul de Metileno.



Fonte: Autora (2024).

O azul de metileno é frequentemente empregado como o corante principal em testes de extração, pois funciona como um composto representativo para investigar a remoção de compostos orgânicos e corantes em soluções aquosas, e por isso será utilizado neste trabalho como um padrão de poluente para aplicação da metodologia proposta.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional e todas as soluções aquosas foram preparadas em água deionizada. Para a síntese do solvente eutético natural foram utilizados como precursores o reagente de grau de síntese ácido caprílico ≥ 99 % da marca SIGMA ALDRICH e o reagente de grau analítico mentol puríssimo 99,4 % da marca NEON.

Para o preparo do efluente sintético foi utilizada uma solução estoque de azul de metileno (12 mg L^{-1}) da marca QHEMIS. Foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico (marca NEON) para ajuste do pH nos testes de extração.

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

Os equipamentos que foram empregados para o desenvolvimento deste trabalho estão relacionados no Quadro 3.

Quadro 3. Relação de equipamentos utilizados nos experimentos.

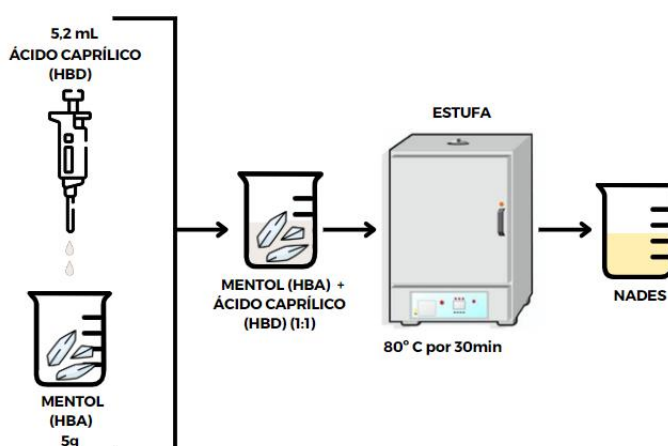
Equipamento	Marca
Balança analítica	Katashi
Agitador vórtex	Phoenix
Microcentrífuga	MiniSpin Plus
Espectrofotômetro Vis	BELPhotonics
Estufa	Quimis
pHmetro	Akso

Fonte: Autora (2024).

4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NADES

A síntese do NADES foi realizada conforme o método descrito por Fan et al. (2021), utilizando a proporção massa de 1:1 de mentol e ácido caprílico. Para isso, 5g de mentol foram pesados e adicionados a 5,2 mL de ácido caprílico em um béquer de 25 mL. A mistura foi então aquecida a 80°C por 30 minutos em uma estufa até a formação de um líquido homogêneo. Após esse processo, a mistura foi deixada para esfriar lentamente até atingir a temperatura ambiente. Na Figura 6, é possível observar o esquema de preparação do solvente.

Figura 6. Representação esquemática da síntese do NADES.



Fonte: A autora (2024).

Para a caracterização estrutural do NADES e dos seus precursores puros foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. A análise foi realizada na Central de Análise do Departamento de Química da UFSC, utilizando o Espectrofotômetro de Infravermelho da marca Bruker, modelo Alpha. Para o preparo de amostras foi utilizada pastilha de KBr (para análise de amostra sólida) e o acessório de Atenuação Total da Reflexão - ATR (para análise de amostras líquidas). Os espectros foram obtidos na região espectral de 4000 a 600 cm^{-1} .

4.4. PREPARO DO EFLUENTE SINTÉTICO

Para preparo da solução de efluente sintético, 0,0012 g de azul de metileno foram pesados em uma balança analítica e dissolvidos em um balão volumétrico de 100 ml, resultando em uma solução estoque com concentração de 12 mg L^{-1} .

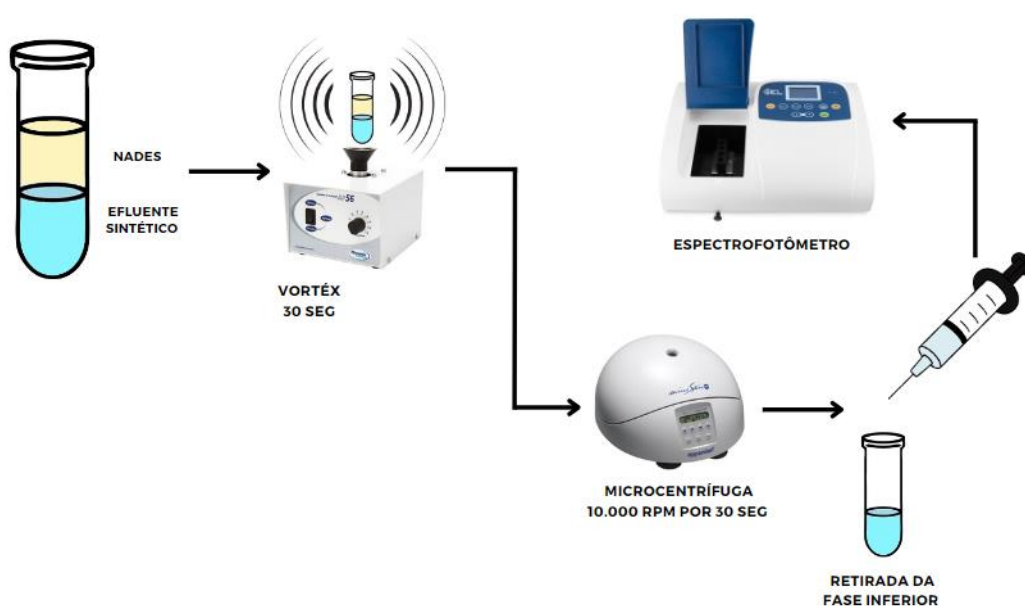
4.5 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para construção da curva de calibração do poluente azul de metileno (AM) foram preparadas seis soluções, a partir da diluição da solução estoque, com concentrações que variaram de 2 a 12 mg L⁻¹. As medições foram realizadas usando um espectrofotômetro-VIS no comprimento de onda (λ) de 665 nm.

4.6. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

O processo de extração foi realizado transferindo-se 1,30 mL da solução de efluente sintético e 0,65 mL de NADES para um tubo Eppendorf. A mistura foi agitada em vórtex por 30 segundos para garantir a completa interação entre os componentes, sendo posteriormente centrifugada a 10.000 rpm por 30 segundos para separação das fases. A porção aquosa inferior foi cuidadosamente removida com auxílio de uma seringa e submetida à análise no espectrofotômetro. Na Figura 7 é ilustrado o esquema do processo de extração líquido-líquido para remoção do poluente orgânico no efluente sintético.

Figura 7. Representação esquemática do processo de extração líquido-líquido.



Fonte: A autora (2024).

A eficiência de extração (E%) foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Onde C_0 (mg L⁻¹) e C_f (mg L⁻¹) representam a concentração inicial e a concentração final de azul de metileno no efluente sintético, respectivamente.

4.7 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO

O procedimento adotado consistiu em otimizar o tempo de centrifugação para a separação das fases. Inicialmente, a agitação das amostras foi realizada por 30 segundos utilizando um vórtex, garantindo uma mistura homogênea. Em seguida, as amostras foram centrifugadas em diferentes tempos: 15, 30 e 45 segundos com a velocidade de 10.000 rpm.

4.8 EFEITO DO VOLUME DE FASES

A metodologia adotada neste estudo consistiu em variar os volumes de efluente sintético e do solvente eutético nas proporções de 1:1, 2:1 e 3:1 (volume: volume).

4.9 TESTE DE OTIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO

O efeito da concentração do poluente foi avaliado usando diferentes soluções de concentrações na faixa de 2,0 a 8,0 mg L⁻¹, preparadas a partir da diluição da solução estoque. O procedimento de extração foi realizado nas condições previamente otimizadas.

4.10 TESTE DE OTIMIZAÇÃO DO PH

A influência do pH foi avaliada utilizando uma solução de efluente sintético de 6 mg L^{-1} , preparada a partir da diluição da solução estoque. O pH do efluente foi ajustado à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), variando na faixa de 2 a 12 com auxílio de soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), conforme necessário. Foram realizadas extrações líquido-líquido empregando o NADES e soluções de efluente sintético nos valores de pH 4, 9, e 11. Os dados de eficiência de remoção foram calculados a partir das medidas de concentração de azul de metileno na fase aquosa, obtidas em espectrofotômetro.

4.11 INFLUÊNCIA DOS CICLOS DE EXTRAÇÃO

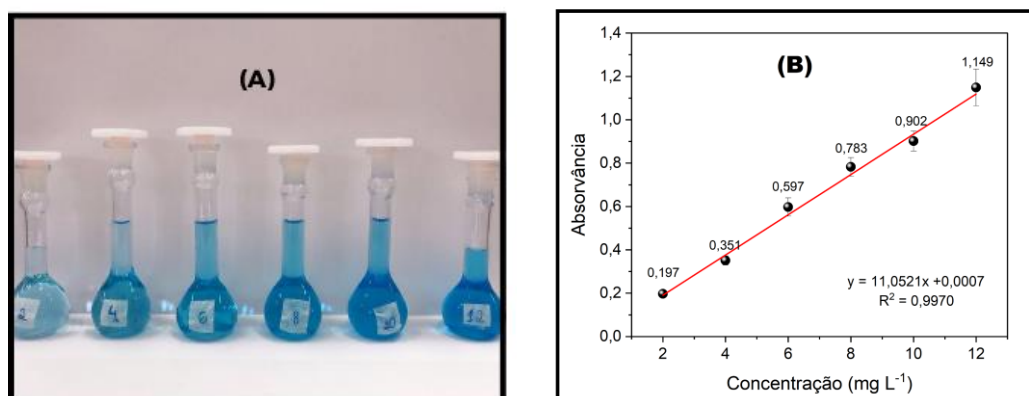
O procedimento adotado neste estudo envolveu a realização de duas extrações consecutivas, empregando $1,30 \text{ mL}$ de solução de efluente sintético (6 mg L^{-1}) e $0,65 \text{ mL}$ de solvente eutético, utilizando metade do volume de NADES em cada etapa, nas condições otimizadas anteriormente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração do azul de metileno foi construída a partir das medidas de soluções na faixa de concentração de 2,0 a 12,0 mg L⁻¹ (Figura 8A), feitas em espectrofotômetro no comprimento de onda de absorção máxima do composto ($\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$). A Figura 8B representa a equação de reta obtida ($y = 11,0521x + 0,0007$) com índice R² igual a 0,9970, indicando que os valores apresentam uma boa correlação na faixa de concentração estudada. A curva de calibração externa foi utilizada para quantificar o AM e calcular os índices de remoção nas etapas posteriores.

Figura 8. (A) Soluções de azul de metileno na faixa de concentração de 2,0 a 12,0 mg L⁻¹. (B) Curva de calibração externa.



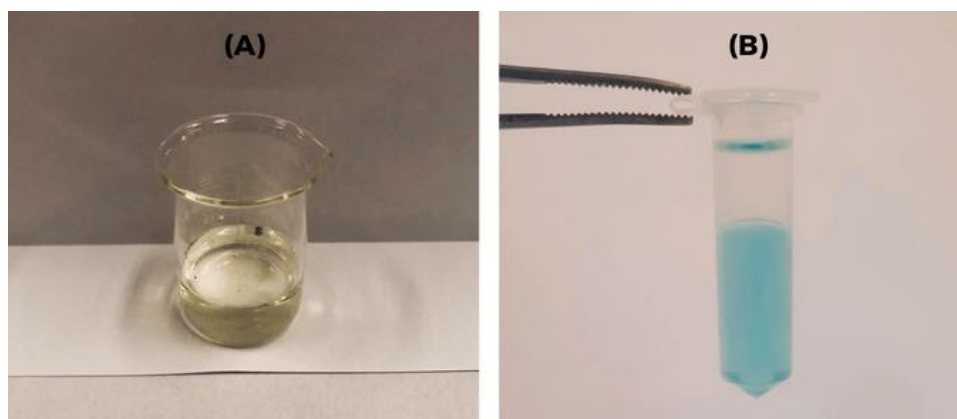
Fonte: A autora (2024).

5.2 SÍNTESE DO NADES

O NADES foi sintetizado através da mistura equimolar (1:1) de ácido caprílico e mentol, se apresentando como um líquido amarelo quase transparente à temperatura ambiente, com odor característico de mentol. Devido à sua natureza hidrofóbica, quando misturado à água, formam-se duas fases distintas. Na Figura 9A, apresenta-se o NADES sintetizado, enquanto na Figura 9B, observa-se o NADES dentro de um tubo eppendorf juntamente com o efluente sintético, evidenciando a

formação das fases devido à sua hidrofobicidade e densidade em relação ao efluente aquoso.

Figura 9. (A) Imagem do NADES sintetizado. (B) Separação de fases entre NADES e efluente sintético.

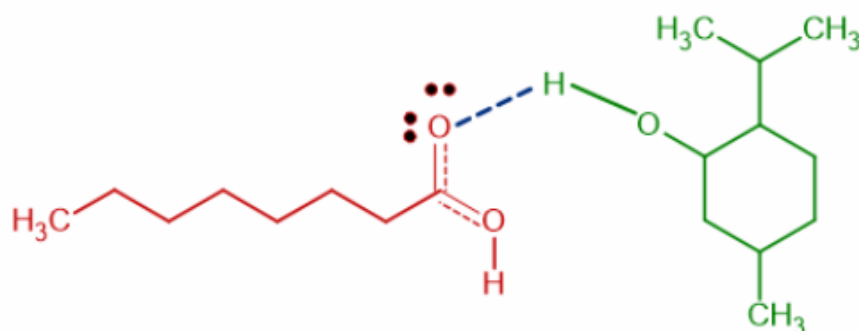


Fonte: A autora (2024).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO NADES POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR (do inglês, Fourier-transform infrared spectroscopy) tem como objetivo auxiliar na identificação dos grupos funcionais químicos de uma molécula. Essa técnica foi utilizada não apenas para caracterizar os grupos funcionais presentes no NADES e seus precursores, mas também para identificação da formação da ligação de hidrogênio entre o mentol e o ácido caprílico (Figura 10), comprovando a síntese do solvente eutético.

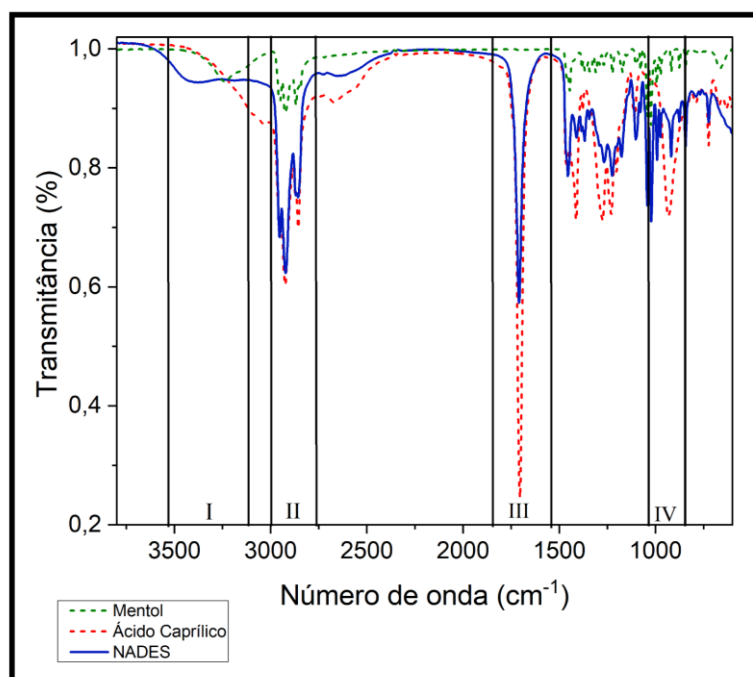
Figura 10. Representação da ligação de hidrogênio entre o ácido caprílico e o mentol.



Fonte: A autora (2024).

A formação de um solvente eutético é caracterizada pelas interações intermoleculares (forças de interação de Van der Waals, e, principalmente, ligações de hidrogênio) que podem ser realizadas devido à presença de grupos carboxílicos e hidroxilas dos reagentes precursores (RIBEIRO et al., 2015). A Figura 11 mostra os espectros de infravermelho do NADES, assim como dos seus precursores, e suas bandas características divididas em quatro regiões de interesse.

Figura 11. Espectros de infravermelho do mentol, ácido caprílico e NADES.



Fonte: A autora (2024).

Na faixa entre 3200 e 3400 cm^{-1} (I), evidenciou-se uma banda característica do estiramento do grupo O-H do mentol, nessa mesma faixa para o NADES observou-se uma banda de menor intensidade deslocada para a esquerda, sugerindo a possibilidade de interação entre este grupamento e a molécula de ácido caprílico.

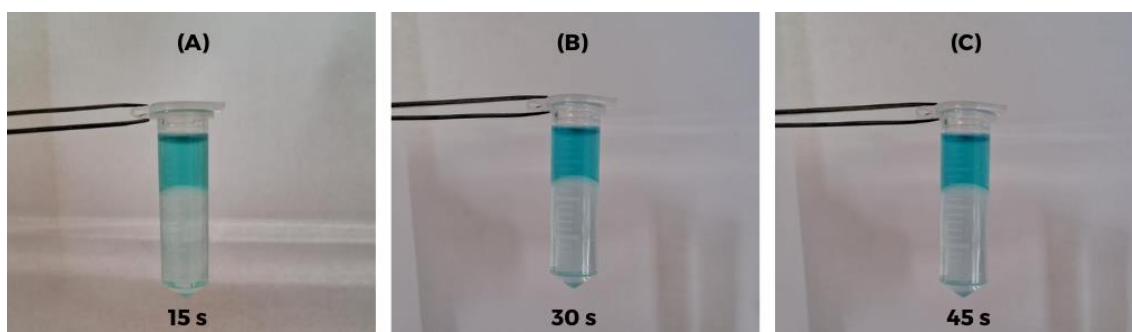
A faixa espectral de 2850 a 2950 cm^{-1} (II) apresentou bandas características do estiramento de grupos CH/CH₂. O perfil dessa banda se manteve o mesmo para o NADES e ácido caprílico, visto que a formação do solvente eutético não interfere na estrutura da cadeia carbônica.

Na faixa (III), para o espectro do ácido caprílico observa-se uma banda em 1715 cm^{-1} referente à ligação C=O de ácidos carboxílicos. Nesta mesma faixa para o NADES é possível observar uma diminuição significativa na intensidade dessa banda, isto ocorre devido à ligação de hidrogênio formada entre o grupo O-H do mentol e o grupo C=O do ácido caprílico. Resultados similares foram observados por Haddad (2023) na síntese deste mesmo solvente eutético, indicando que a alteração da intensidade desta banda reforça a evidência da formação do NADES. A formação da ligação de hidrogênio também promove o deslocamento da densidade eletrônica do grupo carboxílico do ácido, promovendo a diminuição da intensidade da banda de rotação da ligação O-H, aproximadamente em 920 cm^{-1} na faixa (IV).

5.4 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO

Para a otimização do processo de extração, foram realizados testes de variação do tempo de centrifugação, de modo a determinar a configuração mais eficaz para a separação das fases. Na Figura 12 são apresentados os tempos de centrifugação testados e os resultados obtidos.

Figura 12. Otimização do processo de centrifugação nos seguintes tempos: (A) 15, (B) 30, e (C) 45 segundos, utilizando uma solução de AM ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$).



Fonte: A autora (2024).

A centrifugação por 15 segundos resultou em uma separação de fases menos eficiente, apresentando uma interface menos distinta. As amostras centrifugadas por 30 e 45 segundos apresentaram uma boa separação, indicando que esse período foi eficaz para obtenção de duas fases. Sendo assim, 30 segundos foi identificado como o menor tempo necessário para uma separação eficiente e, portanto, foi escolhido para os testes subsequentes.

5.5 EFEITO DO VOLUME DE FASES

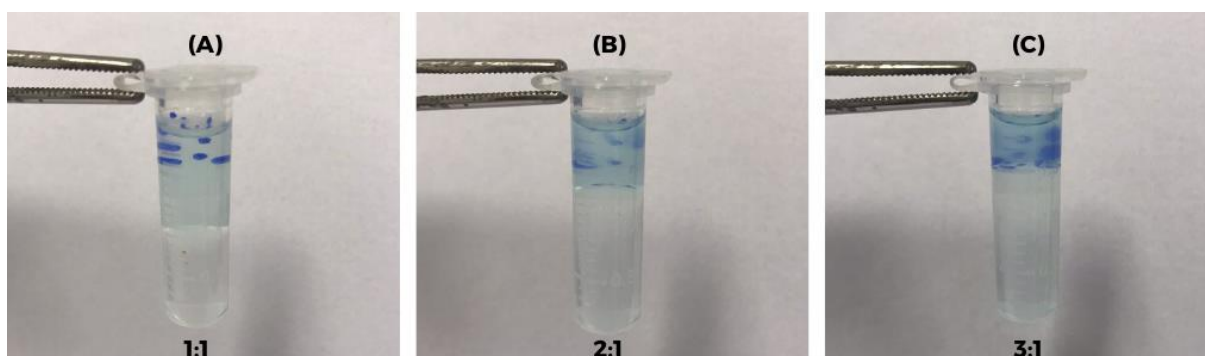
Para identificar a proporção ideal entre solvente eutético e o efluente sintético no processo de extração foram realizados testes de volume de fase, de modo a determinar a configuração mais eficiente para a remoção do poluente. As proporções e os volumes testados estão presentes na Tabela 2 e Figura 13.

Tabela 2. Proporções testadas de efluente sintético e solvente eutético empregadas na remoção do poluente, utilizando uma solução de AM ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$).

Proporção	Efluente sintético (mL)	NADES (mL)
1:1	1	1
2:1	1,30	0,65
3:1	1,5	0,5

Fonte: A autora (2024).

Figura 13. Estudo da variação do volume de fases entre efluente sintético e NADES nas seguintes proporções, respectivamente: (A) 1:1, (B) 2:1 e (C) 3:1, utilizando uma solução de AM ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$).

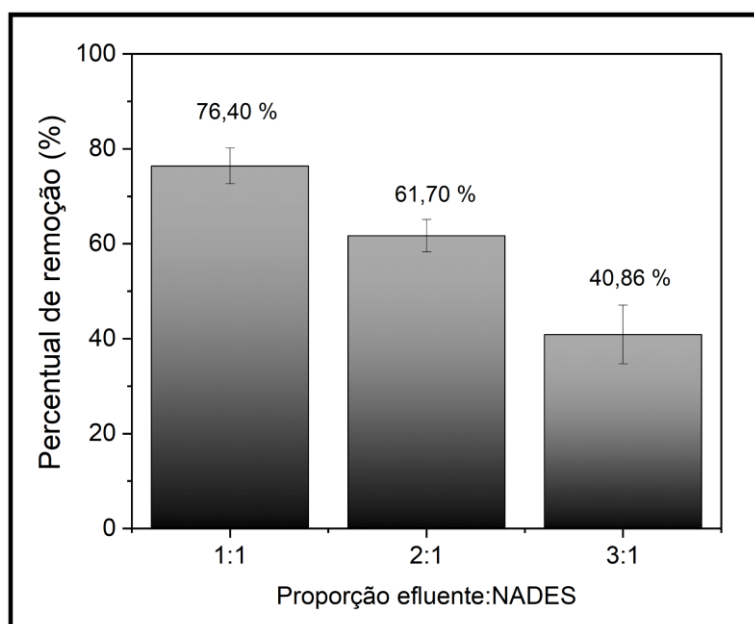


Fonte: A autora (2024).

A Figura 14 apresenta os percentuais de remoção obtidos na extração do poluente utilizando as proporções testadas. Analisando os dados, é possível verificar que a proporção 1:1 oferece a melhor remoção, com uma eficiência de 76,39%. No entanto, observa-se que a remoção não aumenta proporcionalmente com o aumento do volume de solvente. Do ponto de vista econômico e ambiental, a proporção 2:1 pode ser considerada mais eficiente, pois utiliza menos solvente para a extração de volumes maiores de efluente, resultando em uma eficiência de remoção de 61,70%. Embora essa eficiência seja menor que a obtida com a proporção 1:1, ela ainda é aceitável dentro do contexto de um uso mais racional e sustentável dos recursos, além de também estar alinhado com os princípios da química verde, que promove a redução

da geração de resíduos. Portanto, a proporção 2:1 foi escolhida e fixada para ser aplicada nos ensaios de remoção posteriores.

Figura 14. Percentual de remoção do poluente (%) em função da proporção de efluente sintético: NADES, utilizando uma solução de AM ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$).

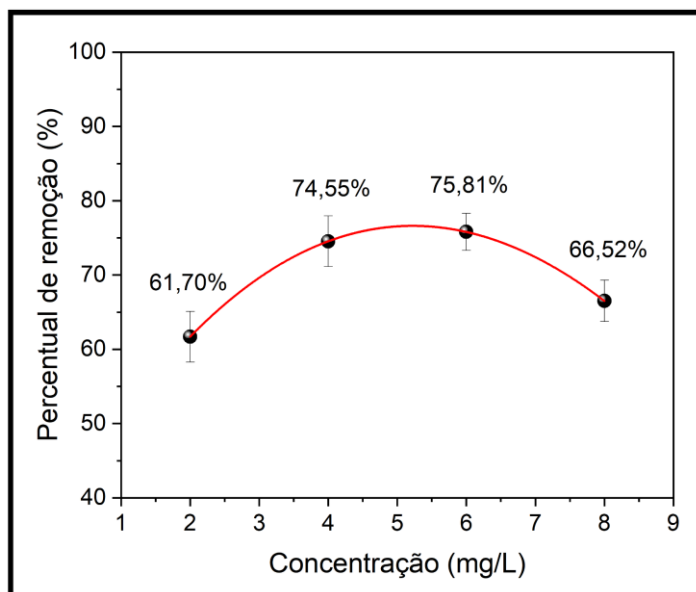


Fonte: A autora (2024).

5.6 EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO EM RELAÇÃO A CONCENTRAÇÃO

A eficiência de remoção foi avaliada em diferentes concentrações (2, 4, 6 e 8 mg L^{-1}), com o intuito de estudar a influência da concentração do poluente no processo de extração líquido-líquido. Os resultados dessa avaliação estão ilustrados na Figura 15, que apresenta o percentual de remoção do poluente em função da concentração no efluente sintético.

Figura 15. Percentual de remoção do poluente (%) em função da concentração do efluente sintético na faixa de 2 a 8 mg L⁻¹.



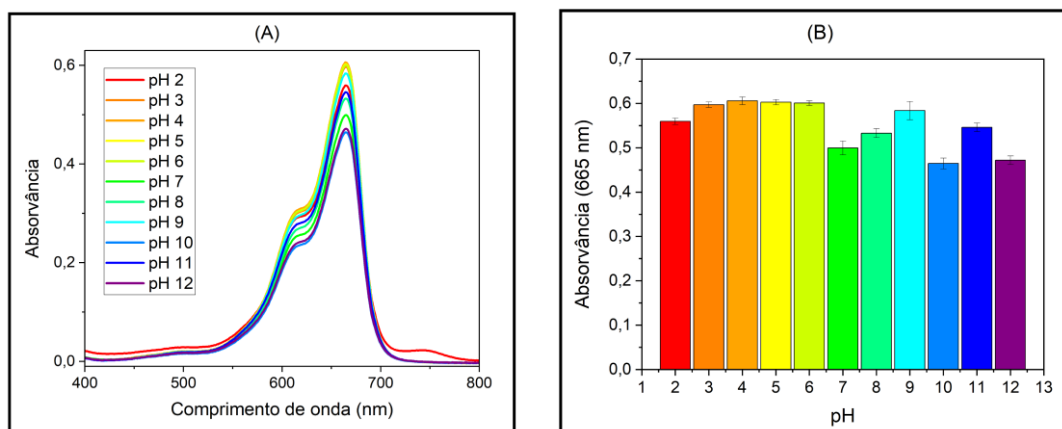
Fonte: A autora (2024).

Comparando os dados, observamos que a eficiência de remoção aumentou da concentração de 2 mg L⁻¹ (61,70%) para a concentração de 4 mg L⁻¹, porém não apresenta uma diferença significativa entre 4 mg L⁻¹ (74,55%) e 6 mg L⁻¹ (75,81%), sugerindo que a concentração de 6 mg L⁻¹ está próxima da capacidade máxima de remoção do sistema. Além disso, em concentração superior (8 mg L⁻¹), a eficiência de remoção diminuiu (66,52%), indicando uma possível saturação do solvente eutético. Portanto, a concentração de 6 mg L⁻¹ foi escolhida para ser empregada nos demais testes.

5.7 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO PH

Inicialmente foi investigado o comportamento químico da molécula de azul de metileno em relação ao pH, através de espectros de varredura do composto na faixa de pH de 2 a 12, conforme mostrado na Figura 16A.

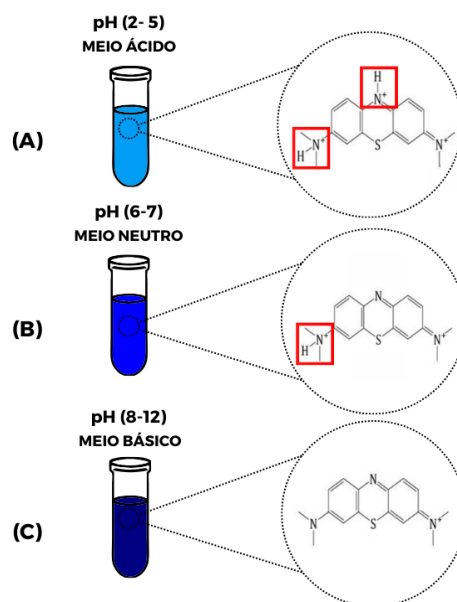
Figura 16. (A) Espectros de absorção do azul de metileno ($6,0 \text{ mg L}^{-1}$) em diferentes valores de pH. (B) Valores de absorção em função do pH no comprimento de onda (λ) = 665 nm.



Fonte: A autora (2024).

A variação no comportamento de absorção do azul de metileno conforme o pH (Figura 16B) ocorre devido às mudanças em sua estrutura molecular em resposta a ambientes ácidos ou básicos. Em soluções ácidas, o excesso de íons H_3O^+ provoca a protonação dos grupos amina do composto. À medida que o pH aumenta, ocorre a desprotonação da molécula, que pode perder um ou dois prótons (H^+) ao interagir com o meio. A Figura 17 apresenta as estruturas químicas do azul de metileno conforme o pH.

Figura 17. Representação das diferentes estruturas moleculares do azul de metileno em resposta ao pH: (A) Molécula protonada. (B) Molécula parcialmente desprotonada. (C) Molécula desprotonada.

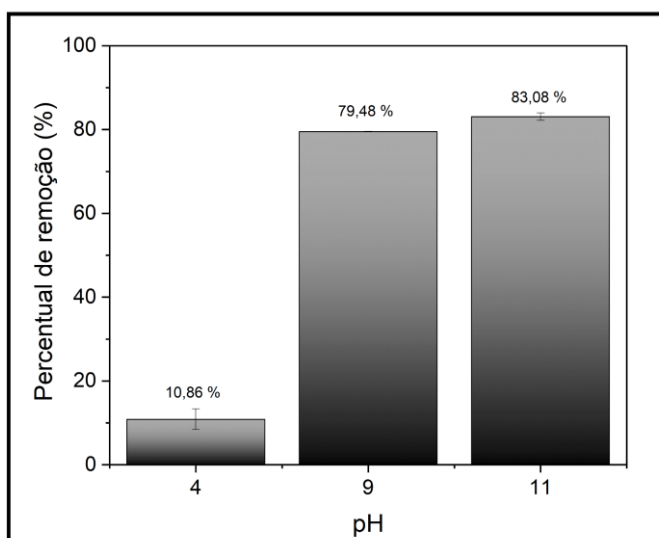


Fonte: A autora (2024).

A variação dos valores de absorção dos espectros do azul de metileno em função do pH da solução também se reflete nas diferentes tonalidades que o composto exibe. Em soluções fortemente ácidas, a cor tende a ser azul-celeste na (Figura 17A), enquanto em soluções fracamente ácidas a neutras é azul na (Figura 17B), e em meios alcalinos fortes, assume um tom de azul-marinho (Figura 17C).

A fim de compreender melhor a interação do NADES com as diferentes formas estruturais do azul de metileno, foi realizada uma análise para verificar a eficiência de remoção do poluente em valores de pH 4 (forma protonada), 9 (forma parcialmente desprotonada) e 11 (forma desprotonada). A Figura 18 apresenta os percentuais de remoção obtidos nas condições avaliadas.

Figura 18. Percentual de remoção (%) do poluente em função do pH, utilizando uma solução de AM (6,0 mg L⁻¹).



Fonte: A autora (2024).

A Figura 18 apresenta uma diminuição na porcentagem de remoção do poluente em ambientes ácidos. Em um ambiente ácido, os grupos amina do corante estão protonados, gerando cargas positivas. Esta protonação aumenta a polaridade da molécula, o que facilita a solvatação pelas moléculas de água e aumenta a interação com a fase aquosa, interferindo na eficiência da remoção do azul de metileno pela fase orgânica (NADES). Por outro lado, obteve-se alta eficiência de remoção em pH alcalino, com valores muito próximos para pH 9 (79,48%) e 11 (83,08%), respectivamente. A fim de otimizar a melhor condição de extração, verificou-se a diferença estatística entre estes valores através do teste de comparação de Tukey. O cálculo foi conduzido conforme a Equação 2 descrita abaixo:

$$\Delta_{teórico} = q \frac{\sqrt{QME}}{n} \quad (2)$$

No qual “q” é um valor tabelado considerando o número de graus de liberdade e o número de variáveis, “QME” é o quadrado médio do resíduo obtido através da análise dos parâmetros por ANOVA e “n” é o número de repetições das medidas. Considerando o valor de q tabelado para a amostra (5,91), a diferença entre as médias

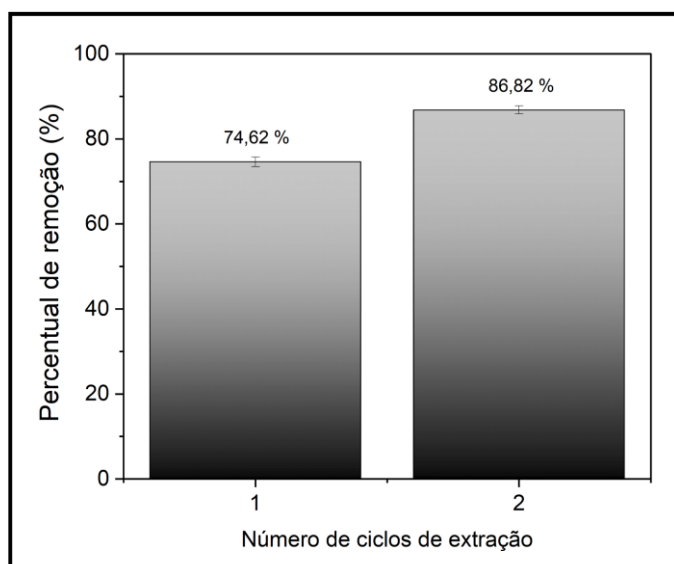
dos percentuais de remoção ($2,64 \times 10^{-2}$) foi menor do que o valor teórico ($\Delta = 3,16 \times 10^{-2}$), indicando que não há diferença significativa entre os dados.

Desta forma, foi escolhido o pH 9,0 como parâmetro para os demais testes. Essa escolha se alinha aos princípios da Química Verde, pois implica selecionar uma condição reacional menos extrema (comparativamente ao pH 11), resultando em processos que demandam menos produtos corrosivos e/ou tóxicos para ajuste do pH, e contribuindo para reduzir o impacto ambiental e o risco à saúde humana.

5.8 INFLUÊNCIA DOS CICLOS DE EXTRAÇÃO

Foram realizadas extrações consecutivas, com o intuito de otimizar o método proposto e avaliar o impacto de múltiplos ciclos na eficiência de remoção. Para o teste, foram realizadas duas extrações, utilizando metade do volume total de solvente eutético em cada etapa. Os resultados estão apresentados na Figura 19.

Figura 19. Percentual de remoção (%) em função do número de ciclos de extração, utilizando uma solução de AM $6,0 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: A autora (2024).

Como demonstrado no tópico anterior (5.7), o uso de um ciclo de extração resulta em uma eficiência de remoção de aproximadamente 79%. Ao dividir o volume da fase extratora (NADES) em dois ciclos consecutivos (Figura 19), ocorre um

aumento de aproximadamente 12,2% na eficiência de remoção do segundo ciclo em comparação com o primeiro. Este valor também indica um aumento na eficiência de remoção de cerca de 7,3% em comparação com a remoção obtida por um ciclo de extração único. Assim, pode-se afirmar que ao utilizar o volume final de NADES, previamente otimizado, dividido em dois ciclos de extração, foi obtida uma maior eficiência de remoção do azul de metileno do efluente.

6. CONCLUSÃO

A utilização de mentol e ácido caprílico na formação do solvente eutético (NADES) apresentou resultados satisfatórios na extração líquido-líquido de azul de metileno. A formação do NADES foi confirmada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), que evidenciou a presença de interações eletrônicas específicas entre os precursores, indicando a síntese do solvente.

A avaliação da eficiência de remoção do azul de metileno foi realizada por meio de uma curva de calibração, que apresentou um bom coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9970$), permitindo o monitoramento da concentração do poluente por espectrometria ao longo do trabalho. A otimização das condições de extração resultou em um valor de concentração de 6 mg L^{-1} de azul metileno e uma proporção ideal entre o efluente sintético e o solvente eutético de 2:1.

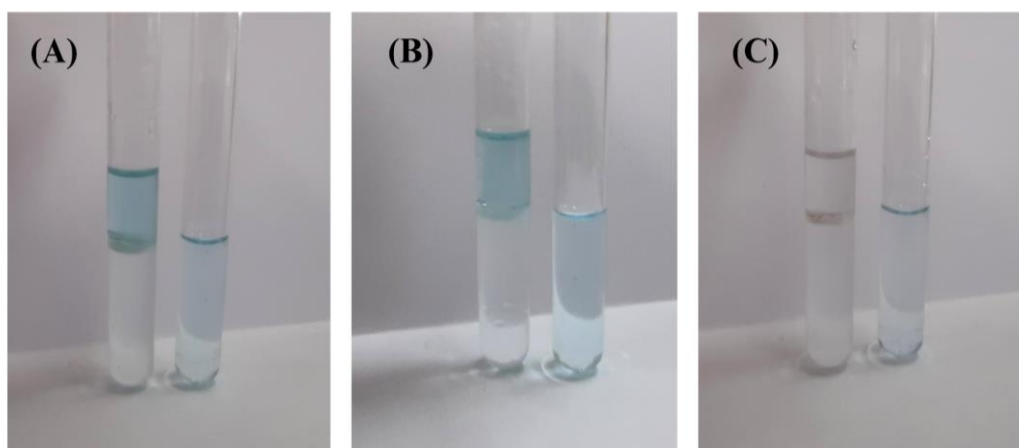
Adicionalmente, o comportamento químico do azul de metileno foi investigado através da variação de pH, demonstrando a melhor eficiência de remoção em condições mais alcalinas. O fracionamento do volume otimizado do NADES aplicado a extrações consecutivas resultou em um aumento significativo na eficiência, com a realização de dois ciclos de remoção. Este procedimento não apenas melhorou o rendimento do processo, mas também promoveu um uso mais sustentável do solvente.

Em síntese, a metodologia proposta de extração líquido-líquido utilizando NADES revelou-se uma abordagem sustentável e eficiente para a remoção de contaminantes emergentes em efluentes, oferecendo vantagens ambientais e econômicas, em conformidade com os princípios da química verde.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Ao longo dos experimentos foi observado que o azul de metileno em contato com o NADES apresentava uma perda da sua coloração característica de forma mais rápida que em solução aquosa. Os testes realizados (Figura 20) indicaram que a alteração da cor é mais proeminente em conjunto com a incidência da luz natural.

Figura 20. Comparação visual da cor inicial (A) do azul de metileno em solução aquosa (tubo à direita) e em solvente eutético (tubo à esquerda); e sua degradação após 5 dias em tubos ao abrigo da luz (B) e tubos expostos a luz natural (C).



Fonte: A autora (2024).

Considerando essas observações, a autora sugere para trabalhos futuros uma avaliação mais aprofundada dos fatores que influenciam a aceleração da perda de coloração nas condições avaliadas e dos subprodutos formados nesse processo. A combinação do processo de extração com o solvente eutético e a exposição à luz pode resultar em uma metodologia integrada para a remoção e degradação de contaminantes orgânicos, especialmente corantes.

8. REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A.P.; CULLIS, P. M.; GIBSON, M. J.; HARRIS, R.C.; RAVEN, E. Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid. **Green Chemistry**, 2007.
- AGUENA, LARYSSA MIWAH. **Tratamento de efluentes da indústria farmacêutica via aplicação dos processos oxidativos avançados**. (Trabalho de Conclusão de Curso) - Bacharelado em Química Industrial. Universidade Federal de São Paulo. Diadema, 2021.
- AMORIM, G.C. **Química verde: A produção de sabão ecológico e compostagem**. Palmas, p. 27, 2021.
- ANDREOZZI, ROBERTO. Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation. **Journal of Hazardous Materials**, 103 v. 3, p.233–246, 2003.
- ANTONIASSI, MARIA ALICE. **Separação dos compostos bioativos dos grãos crus de café arábica empregando extração líquido-líquido baseada em solventes verdes**. 2021. 115p. (Dissertação) – Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná – UFP. Curitiba, 2021.
- BAILÃO, E. F. C.; et al. Urban Occupation Increases Water Toxicity of an Important River in Central Brazil. *Fronteiras: Journal of Social, Technological and Environmental Science*, v. 9, n.1, p. 73–86, 2020.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. Tradução: Maria Angeles Lobo Recio e Liz Carlos M. Carrera. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Acordo de Paris. Brasília.
- BAVISOTTO, R.; RANA, R.; HOPPER, N.; TYSOE, W. T. Structure and reaction pathways of octanoic acid on copper. **Surface Science**, [S.L.], v. 711, p. 121875, 2021.
- BERNSTEIN, Any. Contaminantes emergentes na água. *Revista Educação Pública*, Rio de Janeiro, v. 22, nº 34, 2022.
- BITTENCOURT, S. et al. **Sorção de poluentes orgânicos emergentes em lodo de esgoto**. Poluentes emergentes em lodo de esgoto. *Eng Sanit Ambient*, v. 21, n. 1, p. 1-10, 2016.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2011.
- BRASIL. Ministério da Integração e do Desenvolvimento Regional. Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA). **Conjuntura Recursos Hídricos - Informe Anual**, 2023. Brasília/DF, 2024.
- BRICHI, Glauca Silveira. **Avaliação de diferentes rotas de encapsulamento de aromas em nanofibras poliméricas**. 2019. 70p. (Dissertação) – Mestrado em Química. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos/SP, 2019.

CARNEIRO, J. V. O. **Construção de microrreatores nanoestruturado para a degradação de diclofenaco sódico mediante fotocatalise heterogênea.** 2016. 70p. (Dissertação) Mestrado em Química. Universidade Federal de Pernambuco. Pernambuco /PE, 2016.

CAVALCANTE, R.M. Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos. Livro: **Coleção de Estudos da Pós-Graduação**, Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.
COMNINELLIS, C. et al. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 769–776, 2008.

COSTA, W.A. **Uso de Solventes eutéticos profundos na recuperação de bioativos obtidos a partir de Rhodotorula mucilaginosa e aplicação em sistemas Nanoemulsionados.** 2020. 127 p. (Dissertação) – Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2020.

D. PRAT, A. WELLS, J. HAYLER, SNEDDON, C. R. MCELROY, S. ABOU-SHEHADA AND P. J. DUNN. CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents, **Green Chemistry**, v. 18 , p. 288–296, 2016.

DAI, Y.; SPRONSENB, J.; WITKAMPB, G.J.; VERPOORTEA, R.; CHOI, Y.H. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. **Analytica Chimica Acta**, 2013, p. 61–68.

DIAS, D.L. **Química verde.** Manual de Química aplicada, 2020.

DIAS, J. A. F. **Tratamento de efluentes da indústria farmacêutica por processos oxidativos avançados.** 2011. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Politécnico de Bragança, São Paulo, 2011.

DIAS, M.C.G.C. **Caracterização do solvente eutético profundo aplicado em extração líquido-líquido.** 2016. 103 p. (Dissertação) – Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná – UFP. Curitiba, 2016.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 35, p. 1381-1387, 2012.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Contaminantes emergentes**, 2018.
FAN, T., YAN, Z., YANG, C., QIU, S., PENG, X., ZHANG, J., HU, L., & CHEN, L. Preparation of menthol-based hydrophobic deep eutectic solvents for the extraction of triphenylmethane dyes: Quantitative properties and extraction mechanism. **Analyst**, p. 146, v. 6, 2008.

FLORÊNCIO, T. M.; MALPASS, G. R. P. A brief explanation about environmental licenses in Brazil. The Nexus – **American Chemical Society**, 2014.

FLORINDO, C.; BRANCO, L.C.; MARRUCHO, I.M. Development of hydrophobic deep eutectic solvents for extraction of pesticides from aqueous environments. **Fluid Phase Equilibria**, p. 135-142, 2017.

GOMES, R.N.; LIMA, P.S.; KURIYAMA, S.N.; NETO, F.; AUGUSTO A. Desenvolvimento da química verde no cenário industrial brasileiro. **Revista Fitos**, edição especial, Rio de Janeiro, p. 80-89, 2018.

GUO, D.; WANG, M.; ZHANG, J.; SU, J.; SHAO, Y.; ZHANG, B.; YANG, L.; MA, Y.; REN, Y. Simultaneous removal of macromolecular microbial metabolites and nitrogen in a receiving river of wastewater treatment plants lacking ecological base flow via the combination of anaerobic and aerobic biofilters. **Journal of Cleaner Production**, v. 427, 2023.

HADDAD, V.F. **Preparação, caracterização e aplicação de solvente eutético profundo natural composto por mentol e ácido caprílico na extração de compostos bioativos de resíduos da indústria alimentícia**. 2023. 62 p. (Dissertação) – Mestrado em Química Analítica. a Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2023.

IBGE. Área territorial brasileira. **Relatório de Pesquisa**, 2023. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/organizacao-do-territorio/estrutura-territorial/15761-areas-dos-municipios.html.3%ADcie%20do%20Brasil,21%2023>. Acesso em: 23 mar. 2024.

IDRIS, Y.J.; TIJANI, J.O.; MUSTAPHA, S.; NDAMITSO, M.M.; ABDULKAREEM, A.S.; EGBOSIUBA, T.C.; SAGADEVAN, S. Effective Removal of Organic and Inorganic Pollutants from Abattoir Wastewater using Magnesium Oxide/Activated Carbon Nanocomposites, **Ceramics International**, 2024.

Jardim, W. F.; Canela, M. C. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação do solo**. Caderno Temático – Universidade Estadual de Campinas, v. 1, p. 1-10, 2004.

JONES, Loretta; ATKINS, Peter William. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

JORDÃO, E.P e PESSÔA, C.A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 6ª edição. Rio de Janeiro: ABES, p. 969, 2011.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, vol. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LANA, L.C.O. **Remoção de poluentes em um sistema alagado construído de escoamento vertical com alimentação em pulso**. 2013. 125 p. (Dissertação) – Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte, 2013.

LANGANKE, R. Conservação, biodiversidades, **Biomassas do Brasil**. Artigos USP, 2017.

LEE, J., JUNG, D. & PARK, K. Hydrophobic deep eutectic solvents for the extraction of organic and inorganic analytes from aqueous environments. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. v. 118, p. 853–868, 2019.

LLORENTE, D.R.; NAVARRO, P.; SANTIAGO, R.; AGUEDA, V.I.; TORRELLAS, S.A.; GARCÍA, J.; LARRIBA, M. Extractive removal and recovery of bisphenol A from aqueous solutions using terpenoids and hydrophobic eutectic solvents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, 2021.

MANCIULEA, I.; DUMITRESCU, L. Poluentes Orgânicos Persistentes. **Learning toxicology through open educational**, 2016.

MARCHEL, M.; RAYAROTH, M.P.; WANG, C.; KONG, L.; KHAN, J.A.; BOCZKAJ, G. Hydrophobic (deep) eutectic solvents (HDESs) as extractants for removal of pollutants from water and wastewater – A review. *Journal Pre-proofs*, 2023.

MATEUSZ, A., & JOHNSON, D. Advancements in Deep Eutectic Solvents for Sustainable Chemical Processes." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 8, p.7103-7124, 2020.

MATEUSZ, A., & SMITH, B. Applications of Deep Eutectic Solvents in Green Chemistry." *Green Chemistry*, v. 20, p. 1121-1134, 2018.

MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ.I.R.; NOGUEIRA.R.F.P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 1, p.188-197, 2010.

MENDES, P.R.A. **Tratamento de águas residuárias**. E-Disciplinas EEL-USP, 2020. METCALF & EDDY. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5ª ed, Porto Alegre: AMGH Editora Ltda, p. 1986, 2016.

MOURA, AMMARY VIRGÍNIA DA SILVA. **Extração líquido-líquido no tratamento de efluentes da indústria de petróleo utilizando microemulsões**. Trabalho de conclusão de curso, UFRN, Departamento de Engenharia Química. 2023, Natal/RN, Brasil.

MOURA, M. C. **Otimização do Processo de Recuperação do Cromo de Efluentes de Curtumes por Microemulsões no Extrator Morris**. (Tese) - Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1997.

NAIR, M.K.M.; JOY, J.; VASUDEVAN; Et al. Antibacterial Effect of Caprylic Acid and Monocaprylin on Major Bacterial Mastitis Pathogens. *Journal Of Dairy Science*, [S.L.], v. 88, n. 10, p. 3488- 3495, 2005.

NOGUEIRA, RAQUEL F. PUPO, ET AL. 2007. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, 2007.

NOLLA, D; SEVERO, B. M. A; MIGOTT, A. M. B. **Plantas medicinais**. 2 ed. Passo Fundo: UPF, p. 72, 2005.

OLIVEIRA, Clélia Aparecida da Silva. **Tratamento de corante têxtil por eletrólise, fotólise e fotocatalise utilizando LED UV.** (Dissertação) - Mestrado em Tecnologia, área de concentração Tecnologia e Inovação. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Tecnologia, Limeira. Campinas, 2013.

OLIVEIRA, Sílvia M.A.; VON SPERLING, Marcos. **Avaliação de 166 ETEs em operação no país, compreendendo diversas tecnologias,** Parte 1 - Análise de desempenho. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 10, n. 04, p. 347-357, 2007.

OSCH, D.J.G.P.; ZUBEIR, L.F; BRUINHORST, A.; ROCHA, M.A.A.; KROON, M.C. Hydrophobic deep eutectic solvents as waterimmiscible extractants. Cite this: **Green Chemistry**, p. 17, 2015.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L.C.A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1296 – 1300, 2008.

POSSENTI, C. G. R.; Et al. **Aplicações e uso popular da Mentha spp. Anais... XV Seminário Internacional de Educação no Mercosul**, Unicruz, 2013.

PUIATTI, G.A. **Remoção de poluentes orgânicos em sistemas aquosos por materiais à base de ferro.** 2022. 150p. (Tese) – Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte, 2022.

RAHROVANI, F.; JAVANBAKHT, M. H.; EHSANI, A. H.; et al. Erythrocyte membrane saturated fatty acids profile in newly diagnosed Basal Cell Carcinoma patients. **Clinical Nutrition ESPEN**, 23, 107–111, 2018.

RAMOS, M.A.F. **Química Verde: potencialidades e dificuldades da sua introdução no ensino básico e secundário.** 2009. 117. (Dissertação) – Mestrado em Química para o ensino - Universidade de Lisboa. Lisboa/PT, 2009.

RIBEIRO, B. D. Menthol-based Eutectic Mixtures: Hydrophobic Low Viscosity Solvents. **ACS Sustainable Chemistry e Engineering**, v. 3, p. 2469-2477, 2005.

Ribeiro, B. D., Florindo, C., Iff, L. C., Coelho, M. A. Z. & Marrucho, I. M. Menthol-based eutectic mixtures: Hydrophobic low viscosity solvents. **ACS Sustainable Chemistry e Engineering**, v. 3, p. 2469–2477, 2015.

SALIH, I.K. et al. A Mini-Review of Enhancing Ultrafiltration Membranes (UF) for Wastewater Treatment: Performance and Stability. **Chemical Engineering**, v. 5, p. 34, 2021.

SANDRI, M. C. S.; FILHO, O. S. Os modelos de abordagem da Química Verde no ensino de Química, **Revista Educación Química**, México. V. 30, n. 4, p. 34-46, 2019. SANTOS, M. R. G. A.; Et al. Uso do azul de metileno na reversão de vasoplegia refratária ao uso de catecolaminas após bypass aortobifemoral. **Jornal Vasc Bras**, v. 9, n. 1, 2010.

SARKAR, A.; PANDEY, S. Líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos no tratamento de águas residuais: esforços recentes. **Jornal Internacional de Ciência e Tecnologia Ambiental**, 2023.

SCHAFFEL, I. F.; RODRIGUES, I. L.; BOZI, N. S.; VINDILINO, R. A. B.; CARVALHO, R. A.; SANTOS, W. N. S.; DIAS, M. C. A Química Verde aplicada na reciclagem do óleo residual de fritura em um projeto social na região do rio Aribiri, Vila Velha/ES. **Revista Ifes Ciência**, V. 5, N. 1, 2019.

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment II: recent illustrations and experiences. **Journal of Advanced Oxidation Technology**, v 2, p. 374–381, 1997.

SHAO, Y.; et al. Integrating bioassays, chemical analysis and in silico techniques to identify genotoxicants in surface water. **Science of The Total Environment**, v. 650, 2019.

SHI, Y.; CHEN, X.; WU, Q.; ZHEN, H.; WANG, S.; DONG, H.; WANG, J.; LI, Y. Enhance organic pollutants removal of wastewater by a PVDF/PDA-TiO₂ composite membrane with photocatalytic property. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 11, 5, 2023.

SILVA, JÚLIA SAMPAIO. **Parâmetros físico-químicos no controle de qualidade da água**. (Trabalho de Conclusão de Curso) - Graduação em Engenharia Química – Centro Universitário Anhanguera de Niterói - UNIAN, Niterói, 2020.

SILVA, R. **Tratamento convencional de esgotos sanitários e o banheiro seco**. Disponível em: < unaerp.br/documentos/1454-127-402-1-sm/file >.

SIMÕES, ANDERSON SÁVIO DE MEDEIROS. **Estudo da degradação de microcontaminantes em efluentes por radiação ultravioleta e processo oxidativo foto Fenton**. 2013. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa, PB, Brasil.

SMITH, E. L., ABBOT, A. P., & RYDER, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chemical Reviews**, 114(21), 11060–11082.

SODRÉ, F.F. Fontes Difusas de Poluição da Água: Características e métodos de controle. **Artigos Temáticos do AQQUA**, v. 1, p. 9-16, 2012.

SOUZA, K. V.; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Química Nova**, v. 31, n. (5), p. 1145–1149, 2008.

SOUZA, N. C. **Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais**. Fortaleza, 2010. 183f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos**. Caderno Temático Volume 3, UNICAMP, Campinas-SP, 2004.
TREYBALL, R. E. **Mass-transfer operations**. New York: McGraw-Hill Book Company 1980.

Tucci, Carlos E. M. **Águas urbanas. Estudos Avançados**. Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). v. 22, n. 63, p. 97-112, 2008.

VELASCO, B. T., & OLIVEIRA, F. V. (2019). **Desenvolvimento de ferramenta em VBA para cálculo de colunas de extração**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal Fluminense.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Lodos ativados.**, Vol. 4, 3ª ed, Belo Horizonte: Ed UFMG, 2012.

WHITE, J.B.; RASMUSSIN, J. B. The genotoxic hazards of domestic waste in surface water. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, v. 410, n. 3, p. 223–236, 1998.

YOGUI, G.T.; LEONEL, J.; COMBI, T. Poluentes orgânicos persistentes. **Revista estudos**, Dep. Pós-graduação, UFPE, 2020.