



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



(21) BR 102024020210-4 A2

(22) Data do Depósito: 30/09/2024

(43) Data da Publicação Nacional:
07/04/2026

(54) Título: SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO HIDROFÓBICO (HDES) À BASE DE DLMENTOL, ÁCIDO ACÉTICO E ÁCIDO PIRÚVICO PARA EXTRAÇÃO DE CÁDMIO EM AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO POR TÉCNICAS DE PLASMA

(51) Int. Cl.: B01D 11/04; C02F 1/62.

(52) CPC: B01D 11/04; B01D 11/0492; C02F 1/62.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO.

(72) Inventor(es): MARIO HENRIQUE GONZALEZ; RAFAELA SILVA LAMARCA; ÉDER RAMOS PAGANINI; SABRINA DOS SANTOS FERREIRA.

(57) Resumo: SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO HIDROFÓBICO (HDES) À BASE DE DLMENTOL, ÁCIDO ACÉTICO E ÁCIDO PIRÚVICO PARA EXTRAÇÃO DE CÁDMIO EM AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO POR TÉCNICAS DE PLASMA. O presente pedido de patente de invenção, pertencendo à área de Química, mais especificamente de Química Analítica Verde, compreende o desenvolvimento de um solvente eutético profundo hidrofóbico (HDES) ternário, sintetizado à base de DL-mentol, ácido acético e ácido pirúvico para ser empregado como substituto às soluções ácidas (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HClO_4 , HF e/ou misturas deles) e com elevada eficiência na extração de cádmio em amostras de lodo de esgoto, garantindo assim um solvente sustentável com menores impactos tanto para o meio ambiente quanto para seres vivos.

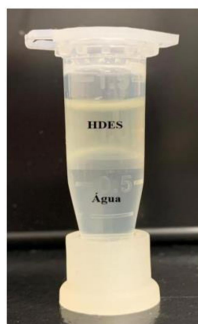


FIGURA 1

SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO HIDROFÓBICO (HDES) À BASE DE DL-MENTOL, ÁCIDO ACÉTICO E ÁCIDO PIRÚVICO PARA EXTRAÇÃO DE CÁDMIO EM AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO POR TÉCNICAS DE PLASMA

BREVE DESCRIÇÃO

[001] O presente pedido de patente de invenção, compreende o desenvolvimento de um solvente eutético profundo hidrofóbico (HDES) ternário, preparado à base de DL-mentol, ácido acético e ácido pirúvico para ser empregado como substituto às soluções ácidas (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HClO_4 , HF e/ou misturas deles) e com elevada eficiência na extração de cádmio em amostras de lodo de esgoto.

CAMPO DE APLICAÇÃO

[002] O campo de aplicação está relacionado com à área Química, mais especificamente de Química Analítica Verde, para utilização de HDES na extração de cádmio em amostras de lodo de esgoto.

ESTADO DA TÉCNICA

[003] Os solventes eutéticos profundos (DES) são considerados alternativas verdes para serem empregados na etapa de preparo de amostra e extrações e caracterizam-se pela formação de um líquido quando são misturados dois ou mais sólidos. A formação deste líquido ocorre a partir de interações intermoleculares, principalmente ligações de hidrogênio, entre dois compostos que atuam como doadores de ligações de hidrogênio (HBD) e aceptadores de ligações de hidrogênio (HBA), apresentando um ponto de fusão inferior ao dos componentes individuais. Talvez a característica mais relevante do DES esteja na sua facilidade de preparação e por não necessitarem de solventes auxiliares em seu preparo, nem catalisador ou purificação adicional após a síntese, além de serem biodegradáveis.

[004] Nas duas últimas décadas, o estudo dos DES concentrou-se em DES hidrofílicos, no entanto estes apresentavam limitações quanto ao uso, o que os impossibilitava de serem empregado em processos de preparo de amostras aquosas, e sentido os solventes eutéticos profundos hidrofóbicos (HDES) surgem.

Os HDES são formados por compostos que possuem baixa solubilidade em água, com ácidos graxos de cadeia longa (como ácidos octanóico, decanóico ou dodecanóico) como HBDs, e mentol ou N81Cl como HBAs, dentre outros precursores. Os HDES apresentam características semelhantes à dos DES hidrofílicos tais como, biodegradabilidade, baixo-custo, fácil preparação, proporcionando eficiências ainda maiores quando comparados aos DES hidrofílicos.

[005] O artigo de revisão publicado por DEVI *et al.*, 2023, “*Hydrophobic deep eutectic solvents as greener substitutes for conventional extraction media: examples and techniques*”, refere-se ao desenvolvimento dos HDES, sua hidrofobicidade, além de trazer uma revisão sobre o uso dos HDES para extração de vários compostos e íons. Neste artigo é mencionada também a possibilidade de combinação do DL-mentol com ácido acético (1:1); ácido pirúvico e DL-mentol (razão molar 2:1), para a extração de quatro pesticidas. Há ainda, o relato de algumas misturas ternárias à base de timol que nada se assemelham com a mistura proposta neste pedido de patente de invenção, sendo estas (timol: etilenoglicol: álcool benzílico (2:2:1); timol: etilenoglicol: álcool benzílico (1:1:1); timol: ácido decanóico: álcool benzílico (1:1:1) e timol: ácido decanóico: octanol (1:1:1)).

[006] O artigo de FLORINDO *et al.*, 2017 “*Development of hydrophobic deep eutectic solvents for extraction of pesticides from aqueous environments*”, aborda testes envolvendo dois HDES binários a base de DL-mentol e ácido acético (1:1) e DL-mentol e ácido pirúvico (1:2) para uso na extração de quatro pesticidas em amostras aquosas. Os HDES supracitados não apresentaram eficiência de extração significativa quando comparado a outros HDES descritos no artigo.

[007] No artigo de revisão de LEE *et al.*, 2019 “*Hydrophobic deep eutectic solvents for the extraction of organic and inorganic analytes from aqueous environments*”, abrange uma visão geral do modo de preparo e das propriedades dos HDES, além de apresentar a possibilidade da combinação de DL- mentol com ácidos de cadeia curta. Por tratar-se de um artigo de revisão, não são reportados nenhum HDES

ternário desenvolvido, e sim um HDES binário constituído pela combinação de DL-mentol e ácido acético (1:1) e DL-mentol e ácido pirúvico (1:2).

[008] O documento US 20210403346A1 aborda possibilidades de extrair contaminantes plásticos de amostras de água através da utilização do HDES. Entretanto, os solventes descritos são combinações de timol e mentol (1:1); ácido decanóico e mentol (1:1); ácido decanóico e mentol (1:2).

[009] Nas anterioridades citadas, observa-se que nenhuma delas, aborda/descreve o uso de uma mistura ternária composta por DL-mentol, ácido acético e ácido pirúvico, e o uso do HDES para a extração de cádmio em amostras de lodo de esgoto. Em todos os documentos observou-se uma limitação quanto ao uso do HDES, uma vez que todos esses não foram avaliadas amostras de lodo de esgoto. Além disso, salienta-se que combinar concomitantemente dois doadores de ligação de hidrogênio não é uma tarefa trivial, uma vez que podemos formar uma mistura que não seja homogênea, estável e que não apresente capacidade de extração alta, quando comparada com as misturas binárias já relatadas no estado da arte. Neste sentido, quando o presente pedido de patente de invenção combina o DL-mentol, com os dois doadores de ligação de hidrogênio (ácido acético e ácido pirúvico), obtém-se um maior número de sítios disponíveis para interação com outras espécies químicas, o que aumenta a capacidade de extração dos analitos de interesse.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

[010] O presente pedido de patente de invenção, tem como principal objetivo fornecer um novo solvente eutético profundo hidrofóbico (HDES) ternário, sustentável, com baixa toxicidade tanto para o meio ambiente quanto para seres vivos, para que possa ser empregado na extração de contaminantes inorgânico e orgânicos em diferentes matrizes, em especial extração de cádmio em amostras de lodo de esgoto.

VANTAGENS DA INVENÇÃO

[011] A presente invenção tem como vantagem apresentar um solvente preparado a

partir de DL-mentol, com os dois doadores de ligação de hidrogênio (ácido acético e ácido pirúvico) que quando combinados, apresentam um solvente estável, homogêneo e com capacidade de extração de cádmio em amostras de lodo de esgoto, proporcionando análises mais rápida, com aumento/melhora da frequência analítica em determinação de elementos traços.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS FIGURAS

[012] A Figura 1 é uma fotografia que mostra a hidrofobicidade do HDES preparado a partir de ácido acético, ácido pirúvico e DL-mentol, quando colocado em presença de água.

[013] A Figura 2 é um gráfico que mostra o espectro FTIR do HDES formado por DL-mentol, ácido acético e ácido pirúvico, evidenciando a formação do HDES ternário.

[014] A Figura 3a é um gráfico que mostra a curva TG/DTG, a Figura 3b a curva DTA e a Figura 3c a curva DSC da caracterização dos HDES, necessárias para evidenciar a formação de um solvente eutético.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[015] O HDES foi preparado à base de DL-mentol, ácido acético e ácido pirúvico (razão molar 1:1:1), o preparo envolveu agitação e aquecimento a 60 °C, 15 min e 200 rpm.

[016] Para verificar a formação do solvente desenvolvido foram realizadas caracterizações térmica e espectroscópica.

[017] A medida de densidade foi realizada em balança analítica, em triplicata (n =3), e a média obtida foi expressa conjuntamente com o desvio-padrão das medições. Já para a densidade um viscosímetro foi calibrado com água ultrapura a temperatura de 25 °C, em triplicata (n = 3). Os valores obtidos encontram-se descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Dados da densidade e viscosidade obtidos para HDES a base de DL-mentol, ácido acético e ácido pirúvico.

	Densidade (g mL ⁻¹)	Viscosidade (mPa s)
HDES	0,988 ± 0,0022	8,87 ± 0,081

[018] O HDES desenvolvido foi caracterizado ainda por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier modo de Reflexão Total Atenuada (ATR-FTIR) operado na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, e resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 64 scans. O FTIR é comumente utilizado para confirmação de interações intermoleculares, e este é considerado um excelente método de caracterização, pois possibilita a confirmação de grupos funcionais e/ou ligações moleculares. Assim, a formação do HDES desenvolvido foi confirmada pela existência de ligação de hidrogênio entre DL-mentol e os doadores de ligação de hidrogênio, neste caso os ácidos acético e pirúvico.

[019] Sabe-se que esses doadores de ligação de hidrogênio, apresentam uma banda característica em aproximadamente 1700 cm⁻¹, relacionada aos grupos cetonas ou ácido carboxílico. O DL-mentol, aceitador de ligação de hidrogênio, apresenta uma banda característica em aproximadamente 3000 cm⁻¹, relacionada ao grupo hidroxila. Conforme observado na Figura 2, nos espectros FTIR foi possível confirmar a formação de uma ligação de hidrogênio entre o DL-mentol e os doadores de ligação de hidrogênio pelo deslocamento desta banda característica para número de onda mais elevado (~1713 cm⁻¹) correspondente ao grupo carboxílico. Além disso, a mudança de estado físico do HDES formado (anteriormente sólido e após a agitação e aquecimento, um líquido homogêneo), evidenciou formação da mistura eutética.

[020] Para as análises termogravimétricas (TGA) foi utilizado um sistema TGA/DSC. O HDES (aproximadamente 10 mg) foi colocado em cadinho de alumínio e aquecido de 20 a 200 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de N₂, a um fluxo de 10 mL min⁻¹.

[021] As Curvas DSC foram obtidas através do calorímetro operado a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob uma atmosfera de N_2 a uma vazão de 50 mL min^{-1} . Uma massa de aproximadamente 10 mg foi colocada no cadinho de alumínio e aquecida de -70 a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[022] Pelas curvas DTG (Figura 3a) foram observadas ainda a presença de duas inclinações em aproximadamente $41,4$ e $88,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Já as curvas DTA (Figura 3b) observam-se dois picos endotérmicos com mínimos em 56 e $141\text{ }^{\circ}\text{C}$, que podem ser atribuídos à decomposição térmica do HDES à medida que ocorre um aumento da temperatura. Já na Figura 3c, é mostrada a curva DCS obtida em baixa temperatura. Nesta curva foi possível determinar a temperatura específica onde duas ou mais substâncias fundiram-se transformando em uma única fase líquida, levando à formação da chamada mistura líquida ideal. Para a determinação do ponto eutético foram traçadas duas retas tangentes nas curvas DSC, tendo sido obtido a temperatura de $-29,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[023] Para avaliação da eficiência do HDES na etapa de preparo de amostra e extração de cádmio (Cd), foram realizadas extrações usando um material de referência certificado de lodo de esgoto. Após a determinação das condições ótimas de extração, três amostras reais de lodo de esgoto adquiridas em diferentes cidades do Estado de São Paulo, sendo duas de estações de tratamento de esgoto e uma de uma indústria de avicultura foram analisadas. Todas foram preparadas conforme descreve a “*EPA. Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. Washington: EPA, 2001*”, seguida da moagem e passagem por peneira em malha de $63\text{ }\mu\text{m}$, antes do uso. Para as análises, uma massa de aproximadamente 150 mg de lodo de esgoto, foi transferida para tubo tipo falcon, onde adicionou-se 4 mL do HDES. A mistura foi levada a ultrassom por aproximadamente 22 min, seguida da centrifugação. Em sequência, $50\text{ }\mu\text{L}$ da solução centrifugada foi transferida para um balão volumétrico de 5 mL seguida da aferição com uma solução aquosa de 1% do HDES composto por DL-mentol e ácido acético (razão molar 1:1). Esta mistura foi

analisada por ICP-MS usando o modo KED com fluxo de 3,0 mL min⁻¹ de He (condições descritas na Tabela 2). As curvas analíticas empregadas para a determinação de cádmio nas amostras estavam na faixa de 0,500-50,0 µg L⁻¹ e foram preparadas a partir da solução estoque de cádmio, diluídas em solução aquosa de 1% do HDES de DL-mentol e ácido acético (razão molar 1:1), como forma de minimizar a incompatibilidade de matriz, seguida da análise por técnica de plasma (ICP-MS).

Tabela 2: Condições de análise por ICP-MS

Parâmetros	Condições de operação
Potência de Radiofrequência(kW)	1,6
Vazão de gás no plasma (L min ⁻¹)	18
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,2
Vazão de gás no nebulizador (L min ⁻¹)	1,0
Taxa de fluxo da amostra (L min ⁻¹)	0,7
Modo KED	
Câmara de gás	He
Fluxo de gás He (mL min ⁻¹)	3,0
Faixa de Calibração (µg L ⁻¹)	0,50 - 50
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de Spray	Ciclônica
Isótopo (m/z)	¹¹⁴ Cd ⁺
Número de replicatas	3

[024] Para avaliar o veredor do processo de preparação do HDES, utilizou a técnica da *Analytical Eco-Scale*. Esta consiste em avaliar todo o processo de preparação do solvente, onde é atribuído o valor total de 100 pontos, o que seria uma técnica ideal, e penalidades são subtraídas de parâmetros que divergiriam dos princípios da Química Verde. Neste caso, uma pontuação de 98 foi obtida, onde a única penalidade ocorreu no quesito sobre o modo de preparo, onde foram deduzidos dois pontos devido ao uso da agitação e aquecimento. De acordo Van Aken *et al.*,

uma pontuação superior ou igual a 75, é considerada ideal. Desta forma, o modo de preparo do HDES é considerado uma técnica que apresenta excelentes características verdes. Foram determinados ainda os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), com resultados de LOD e LOQ de 0,280 e 0,933 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A recuperação do método (calculada através do material de referência certificado de lodo de esgoto) foi de 104%, evidenciando que o solvente desenvolvido apresentou resultados superiores aos resultados obtidos quando se emprega soluções ácidas na extração. A média das concentrações obtidas nas amostras pelas extrações em diferentes lodos de esgoto variaram de $2,07 \pm 0,23$ a $5,32 \pm 0,14 \mu\text{g g}^{-1}$.

REIVINDICAÇÕES

1. **SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO HIDROFÓBICO (HDES)**, caracterizado **por** ser preparado à base de DL-mentol, ácido acético e ácido pirúvico na razão molar 1:1:1, com densidade de $0,988 \pm 0,0022$ (g mL⁻¹) e uma viscosidade de $8,87 \pm 0,081$ (mPa s).
2. **USO DO SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO HIDROFÓBICO**, caracterizado **por** ser empregado na etapa de preparo de amostra para a extração do contaminante inorgânico Cádmio (Cd) presentes em amostras de lodo de esgoto.

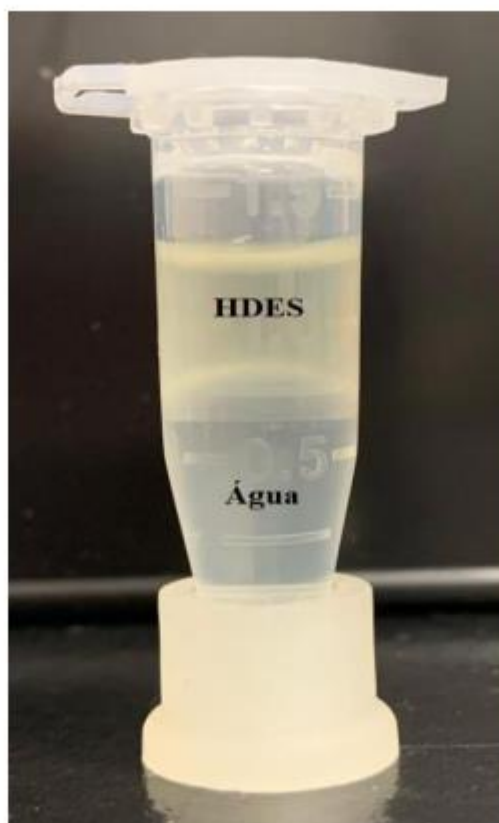
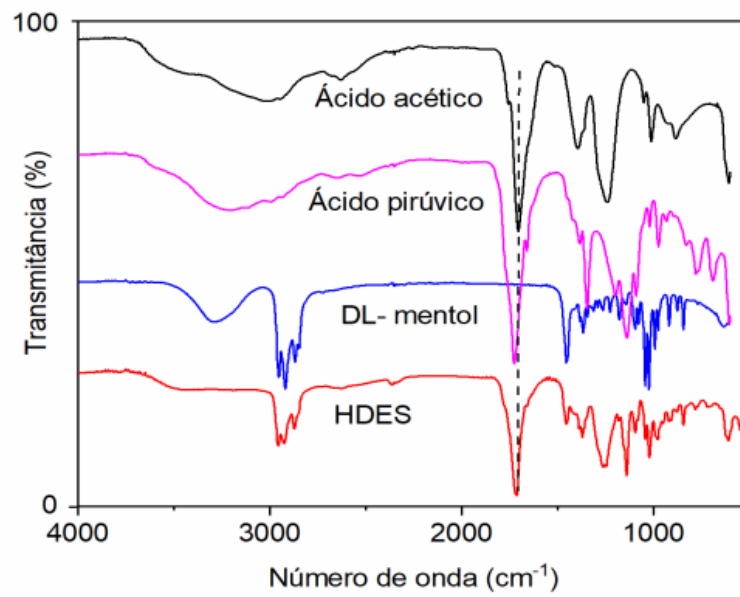
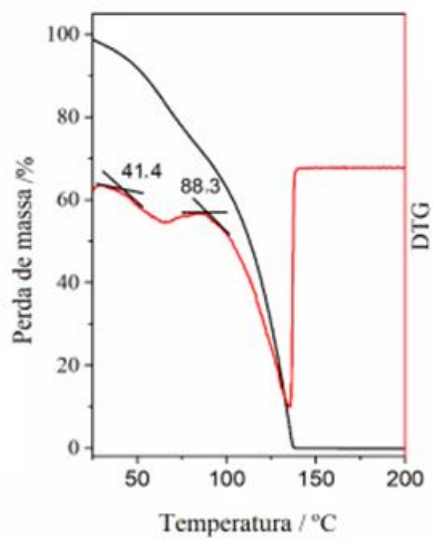
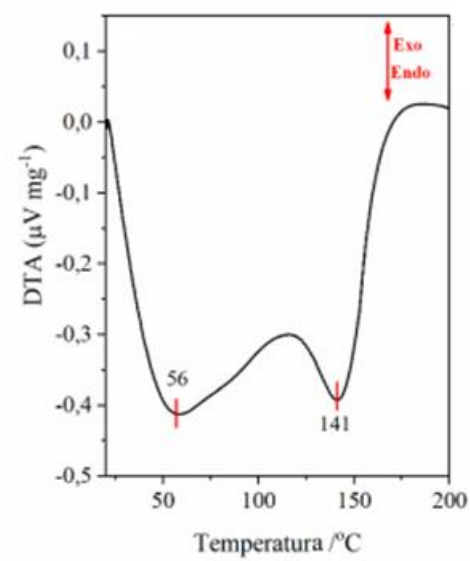
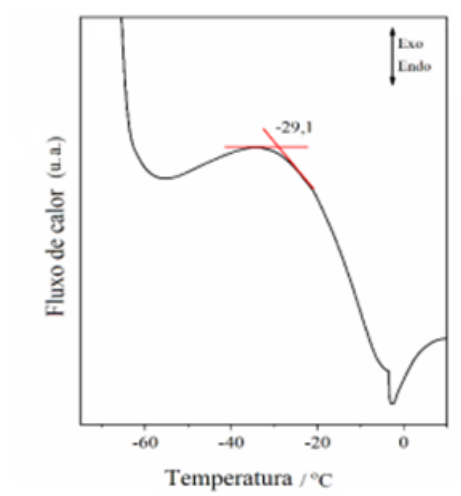


FIGURA 1

**FIGURA 2**

**FIGURA 3A**

**FIGURA 3B**

**FIGURA 3C**

RESUMO

SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO HIDROFÓBICO (HDES) À BASE DE DL-MENTOL, ÁCIDO ACÉTICO E ÁCIDO PIRÚVICO PARA EXTRAÇÃO DE CÁDMIO EM AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO POR TÉCNICAS DE PLASMA

O presente pedido de patente de invenção, pertencendo à área de Química, mais especificamente de Química Analítica Verde, compreende o desenvolvimento de um solvente eutético profundo hidrofóbico (HDES) ternário, sintetizado à base de DL-mentol, ácido acético e ácido pirúvico para ser empregado como substituto às soluções ácidas (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HClO_4 , HF e/ou misturas deles) e com elevada eficiência na extração de cádmio em amostras de lodo de esgoto, garantindo assim um solvente sustentável com menores impactos tanto para o meio ambiente quanto para seres vivos.